

České vysoké učení technické v Praze  
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra inženýrství pevných látek  
Obor: Inženýrství pevných látek

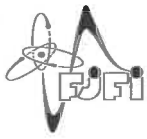


**Příprava a rentgenová difrakční  
analýza supravodivých tenkých  
vrstev nanesených metodou IJD**

**Preparation and X-ray diffraction  
analysis of superconducting thin  
films deposited by IJD method**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vypracoval: Tibor Košťál  
Vedoucí práce: Ing. Jiří Čapek, Ph.D.  
Rok: 2021



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

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

<i>Student:</i>	<b>Tibor Košťál</b>
<i>Studijní program:</i>	<b>Aplikace přírodních věd</b>
<i>Obor:</i>	<b>Inženýrství pevných látek</b>
<i>Akademický rok:</i>	<b>2019/2020</b>
<i>Název práce:</i> (česky)	<b>Příprava a rentgenová difrakční analýza supravodivých tenkých vrstev nanesených metodou IJD</b>
<i>Název práce:</i> (anglicky)	<b>Preparation and X-ray diffraction analysis of superconducting thin films deposited by IJD method</b>

*Pokyny pro vypracování:*

Bakalářská práce je zaměřena na výzkum supravodivých tenkých vrstev primárně metodami rentgenové difrakce. V rešeršní části práce se student seznámí s danou problematikou a shrne poznatky týkající se jak depozice tenkých vrstev metodou IJD, tak i difrakčních technik. V experimentální části připraví student metodou IJD tenké vrstvy zvoleného supravodiče a na připravených vzorcích provede difrakční analýzu s cílem popsat reálnou strukturu vrstev. Na základě získaných strukturálních charakteristik se pak student pokusí určit mezi strukturou a depozičními parametry a navrhnout jejich optimální hodnoty. Práce bude vypracována ve slovenském jazyce.

Při řešení postupujte podle následujících bodů.

**I. Rešeršní/teoretická část**

- 1) Základní charakteristiky problému, popis reálné struktury tenkých supravodivých vrstev
- 2) Metody přípravy tenkých vrstev
- 3) Popis metody IJD
- 4) Rentgenové difrakční techniky pro analýzu tenkých vrstev

**II. Experimentální část**

- 1) Popis experimentálních zařízení a vzorků
- 2) Realizace experimentů
- 3) Zpracování dat
- 4) Výsledky a jejich diskuze

*Doporučená literatura:*

- [1] M. Birkholz: Thin film analysis by X-ray scattering, Wiley, Frankfurt 2006.
- [2] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavaliy: Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, 2<sup>nd</sup>. Ed., Springer, New York 2008.
- [3] I. Kraus, N. Ganev: Technické aplikace difrakční analýzy, Vydavatelství ČVUT, Praha 2004.
- [4] J. Skočdopole: IJD deposition of ultra-hard thin layers onto substrates of high-alloy steels – an application in medicine study, Master thesis, KIPL FJFI ČVUT v Praze, 2017.
- [5] V.I. Dediu, Q.D. Jiang, F.C. Maticotta, et al.: Supercond. Sci. Technol. **8** (1995) 160-164.

*Jméno a pracoviště vedoucího práce:*

Ing. Jiří Čapek, Ph.D., Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze.

*Jméno a pracoviště konzultanta:*

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

*Datum zadání bakalářské práce:* 21. 10. 2019

*Termín odevzdání bakalářské práce:* 7. 7. 2020

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

.....  
garant

.....  
vedoucí katedry

.....  
děkan

V Praze dne 21. 10. 2019



## **Prehlásenie**

Prehlasujem, že som svoju bakalársku prácu vypracoval samostatne a použil som podklady (literatúru, projekty, SW atd.) uvedené v priloženom zozname.

V Prahe dňa .....

.....  
Tibor Košťál

## **Podakovanie**

Rád by som poďakoval Ing. Jiřímu Čapkovi, Ph.D. za vedenie práce a jeho cenné rady. Taktiež by som rád poďakoval Ing. Jakubovi Skočdopole, za pomoc pri meraní a množstvo cenných rád. Ďalej by som chcel poďakovať katedre pevných látok a Laboratóriu štruktúrnej röntgenografie za pomoc pri realizovaní práce a poskytnutí priestorov. Nakoniec by som rád poďakoval Beáte Košťálovej za gramatickú a štylistickú korektúru.

Tibor Košťál

*Názov práce:*

**Příprava a rentgenová difrakční analýza supravodivých tenkých vrstev nanesených metodou IJD**

*Autor:* Tibor Košťál

*Študijný program:* Aplikace přírodních věd

*Obor:* Inženýrství pevných látek

*Druh práce:* Bakalářská práce

*Vedúci práce:* Ing. Jiří Čapek, Ph.D.  
KIPL FJFI ČVUT v Praze

*Konzultant:* Ing. Jakub Skočdopole  
KIPL FJFI ČVUT v Praze

*Abstrakt:* Bakalárska práca sa zaoberá nanášaním supravodivých tenkých vrstiev pomocou IJD metódy, kde bola použitá röntgenová difrakčná analýza na určenie fázového zloženia a meranie reflektivity pre zistenie hrúbky vrstvy. Materiál použitý na nanášanie bol vysokoteplotný supravodič  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Pri nanášaní bol kladený dôraz na dodržiavanie podobných parametrov nanášania s výnimkou zmeny teploty substrátu, pretože bolo v pláne zistiť zmenu fázového zloženia v závislosti na tomto parametre. Fázová analýza sa prvotne použila na skúmanie vplyvu lisovania substrátov a ich následné použitie pri nanášaní, pre ďalšie zlepšenie podmienok pri analýze. Následne bola použitá na určenie fázového zloženia daných vrstiev, kde sa používala primárne metóda tečného zväzku pre dosiahnutie lepšieho fázového zloženia. Taktiež bola meraná reflektivita tenkých vrstiev kvôli zisťovaniu ich hrúbky, spolu sprevádzaná s teoretickým výpočtom za pomoci fázových diagramov.

*Kľúčové slová:* difrakčná analýza, reflektivita, YBCO123, tenká vrstva

*Title:*

**Preparation and X-ray diffraction analysis of superconducting thin films deposited by IJD method**

*Author:* Tibor Košťál

*Abstract:* The bachelor's thesis deals with the application of superconducting thin films using the IJD method, where X-ray diffraction analysis was subsequently used to determine the phase composition and thickness of the film using reflectivity. The material used for the deposition was a high-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . The goal was to reach similar deposition parameters except for substrate temperatures because of plan to detect a change in phase composition using different substrate temperatures. Phase analysis was initially used to improve analysis conditions, mainly investigate the effect of substrate compression and their subsequent use in application. Subsequently, it was used to determine the phase composition of the films, where Grazing incidence diffraction was used to achieve a better phase composition. Thin film reflectivities were also used to determine the thickness of the thin films along with a theoretical calculation using phase diagrams.

*Key words:* thin film, XRD, reflectivity, YBCO123, HTS

# Obsah

<b>Zoznam obrázkov</b>	<b>viii</b>
<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>1 Vysokoteplotné supravodiče</b>	<b>2</b>
1.1 Štruktúra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	3
<b>2 Príprava tenkých vrstiev pomocou IJD</b>	<b>6</b>
2.1 Nanášanie tenkých vrstiev použitím IJD	6
2.2 Podmienky a parametre rastu tenkých vrstiev v IJD systéme	8
<b>3 Röntgenové difrakčné techniky</b>	<b>10</b>
3.1 Röntgenové žiarenie	10
3.2 Röntgenová difrakcia	11
3.3 Hĺbka vnikania röntgenového žiarenia do látky	12
3.4 Röntgenová difrakcia na tenkých vrstvách	14
3.4.1 $\theta/2\theta$ geometria	14
3.4.2 GIXRD geometria	15
3.4.3 Absorpčný faktor a totálna reflexia	16
3.4.4 Reflektivita röntgenového žiarenia na tenkých vrstvách	18
<b>4 Experimentálna časť</b>	<b>22</b>
4.1 Substrát	22
4.2 Použitie IJD systému na nanášanie	23
4.3 Difrakčná analýza	24
4.3.1 Difrakčné techniky použité na analýzu	24
4.3.2 Experimentálne usporiadanie, XPert PRO MPD	25
<b>5 Výsledky a diskusia</b>	<b>27</b>
5.1 Vzorky	27
5.2 Fázová analýza	29
5.3 Analýza hrúbky vrstvy pomocou reflektivity	39
<b>Záver</b>	<b>46</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>48</b>

# Zoznam obrázkov

1.1	Schématické rozdelenie medzi supravodičmi prvého a druhého typu v závislosti magnetizácie $M$ na magnetickej intenzite $H$ . [1] . . . . .	2
1.2	Historický vývoj kritických teplôt supravodivých materiálov. [3] . . . . .	3
1.3	Ukážka kryštalickej štruktúry materiálu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . [4] . . . . .	4
1.4	Závislosť critickej teploty $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ na zmene stechiometrického koeficientu pri kyslíku. [5] . . . . .	4
2.1	Graf znázorňujúci ideálne podmienky pre výboj podľa Paschenovho zákona. [6] . . . . .	6
2.2	Schéma IJD systému, kde písmená ABCD označujú uzemnenia. [7] . . . . .	7
2.3	Schéma 4 fázy nanášania tenkej vrstvy na substrát, kde $T$ je termálna energia plazmových atómov, $E$ je kinetická enegia plazmových atómov a $Z$ je ionizácia plazmových atómov (Substrate=substrát, target=terčik, phase=fáza, plasma=plazma). [8] . . . . .	8
3.1	Rozsah elektromagnetického spektra. [9] . . . . .	10
3.2	Príklad super-pozície spojitého a charakteristického spektra. [9] . . . . .	11
3.3	Schéma pre odvodenie Braggovej rovnice. [9] . . . . .	12
3.4	Pomocná schéma na odvodenie absorpčného zákona. [10] . . . . .	13
3.5	Difrakcia röntgenového žiarenia na rovinách ( $hkl$ ) v hĺbke $T$ . [10] . . . . .	13
3.6	Zobrazenie geometrie $\theta/2\theta$ . [11] . . . . .	14
3.7	Zobrazenie geometrie GIXRD. [11] . . . . .	15
3.8	Dva druhy konfigurácii GIXRD geometrie. [11] . . . . .	16
3.9	Porovnanie použitia rozdielného absorpčného faktoru, kde (1) sa označuje $\theta/2\theta$ a (2) GIDXR. [11] . . . . .	17
3.10	Diagram zobrazujúci dopadajúce, odrazené a vniknuté žiarenie pri dopade na materiál s iným indexom lomu. [11] . . . . .	17
3.11	Závislosť hĺbky vnikania na uhle dopadu. [11] . . . . .	18
3.12	Rozdelenie difrakčného záznamu, pri meraní hrúbky vrstvy. [11] . . . . .	19
3.13	Graf znázorňujúci difrakčný záznam tenkej vrstvy, kde môžeme vidieť v efekte Kiessngové oscilácie a hotnotu dvojnásobného kritického uhlu pred, ktorým dochádza ku totálne reflexii. [11] . . . . .	19
3.14	Diagram znázorňujúci dopadajúce a odrazené vlny na tenkých vrstvách. [11] . . . . .	20
3.15	Schéma záznamu röntgenovej reflektivity s rôznymi faktormi ovplyvňujúcimi záznam. [12] . . . . .	20
4.1	Fotka substrátu (napravo) a uskladnenia substrátu v kotúči. . . . .	22
4.2	Fotka IJD systému znázorňujúce jednotlivé časti používané pri nanášaní. . . . .	23
4.3	Názorná schéma porovnania $\theta/2\theta$ (vľavo) a GIXRD (vpravo) geometrie v závislosti na hĺbke vnikania. . . . .	24



4.4	Difraktometer s usporiadaním na GIDXRD geometriu, kde A - zdroj žiarenia (röntgenka s kobaltovou (Co) anodou), B - divergentná clona, C - Göbelové zrkadlo, D - maska (Fixed incidence beam mask), E - vzorka, F - „parallel plate“ kolimátor (kolmý k Sollerovým clonám), G - bodový detektor. . . . .	25
4.5	Difraktometer s usporiadaním na $\theta/2\theta$ geometriu, kde A - zdroj röntgenka s kobaltovou (Co) anodou, B - Fixed Divergence Slit Holder, C-Sollerova clona (0,04 rad), D - divergentná clona, E - vzorka, F - štrbina v difraktovanom zväzku, G - Sollerova clona (0,04 rad), H - polohový RTMS (Real Time Multiple Strip) detektor X'Ceerator, I - $\beta$ - filter. . . . .	26
5.1	Fotografia vzoriek tenkých vrstiev a subtrátov. . . . .	27
5.2	Difrakčné záznamy $\theta/2\theta$ scanov vzoriek p1 a p2. . . . .	29
5.3	Difrakčné záznamy fázových analýz vzoriek c1, c2 a c3. . . . .	30
5.4	Porovnanie niklového difrakčného maxima v okolí $91^\circ$ pre vzorky c1, c2, c3 a c4. . . . .	31
5.5	Difrakčný záznam GIXRD geometrie na vzorke p1. . . . .	31
5.6	Difrakčný záznam vzorky c3, kde čierne šípky označujú nájdené difrakčné maximá. . . . .	32
5.7	Trojfázový diagram BaO – Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – CuO.[13] . . . . .	32
5.8	Porovnanie tabelovaných (červené čiary) a vypočítaných (červené šípky) difrakčných maxim bária analyzovanej vzorky c3 s dopadovým uhlom $\alpha = 0, 5^\circ$ , kde čierne šípky označujú stále nepriradené difrakčné maximá. . . . .	33
5.9	Porovnanie tabelovaných (vertikálne čiary) a určených (šípky) difrakčných maxim Cu <sub>2</sub> O, Ba <sub>3</sub> CuO <sub>4</sub> analyzovanej vzorky c3 s dopadovým uhlom $\alpha = 0, 5^\circ$ , kde červená - bárium, zelená - Ba <sub>3</sub> CuO <sub>4</sub> , modrá - Cu <sub>2</sub> O, čierna - nepriradené. . . . .	34
5.10	Porovnanie tabelovaných (vertikálne čiary) a vypočítaných (šípky) difrakčných maxim YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub> analyzovanej vzorky c3 s dopadovým uhlom $\alpha = 0, 5^\circ$ , kde červená - bárium, zelená - Ba <sub>3</sub> CuO <sub>4</sub> , modrá-Cu <sub>2</sub> O, šedá - YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub> . . . . .	34
5.11	Porovnanie záznamov fázovej analýzy vzorky c4 pri všetkých dopadových uhloch. . . . .	35
5.12	Porovanie záznamov fázovej anlyzy vzoriek c3 a c4 s dopadovým uhlom $\alpha = 0, 5^\circ$ . . . . .	35
5.13	Záznam z fázovej analýzy vzorky c4, kde bol použitý presnejší záznam a čierna predstavuje difrakčné maximá. . . . .	36
5.14	Porovnanie tabelovaných (vertikálne čiary) a určených (červené šípky) difrakčných maxim Ba <sub>3</sub> YCu <sub>2</sub> O <sub>6,5+x</sub> analyzovanej vzorky c4 s dopadovým uhlom $\alpha = 0, 5^\circ$ . . . . .	36
5.15	Porovnanie tabelovaných (vertikálne čiary) a vypočítaných (šípky) difrakčných maxim Ba <sub>3</sub> Y <sub>4</sub> O <sub>9</sub> analyzovanej vzorky c4 s dopadovým uhlom $\alpha = 0, 5^\circ$ , kde červená - Ba <sub>3</sub> YCu <sub>2</sub> O <sub>6,5+x</sub> , modrá- Ba <sub>3</sub> Y <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , čierna - nepriradené. . . . .	37

5.16	Porovnanie tabelovaných (vertikálne čiary) a vypočítaných (šípky) difrakčných maxím $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ analyzovanej vzorky c4 s dopadovým uhlom $\alpha = 0,5^\circ$ , kde červená - $\text{Ba}_3\text{YCu}_2\text{O}_{6,5+x}$ , zelená - $\text{Cu}_4\text{Y}_2\text{O}_5$ , modrá- $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ . . . . .	37
5.17	Difrakčný záznam reflektivity vzorky c1, kde na x-ovej osi bola použitá hodnota $\theta$ pre lepšiu vizualizáciu záznamu. . . . .	39
5.18	Difrakčný záznam reflektivity vzorky c2. . . . .	40
5.19	Difrakčné záznamy reflektivity vzoriek c1, c2, c3 a c4. . . . .	40
5.20	Difrakčný záznam reflektivity substrátu. . . . .	41
5.21	Difrakčný záznam reflektivity vzorky p3, kde na modrý záznam predstavuje väčšiu ožiarenú plochu (maska 13 mm) a červený predstavuje menšiu (4 mm). . . . .	41
5.22	SEM záznam vzorky c4, kde analýza bola spravená na Tescam MAIA3 pri urýchľovacom napätí 10 kV. . . . .	42
5.23	Difrakčné záznamy reflektivity vzoriek c1, c3, c4 a p3 (10 mm) spolu s kalkulovaným kritickým uhlom. . . . .	43
5.24	Vypočítané hĺbky vnikania pre GIXRD geometriu s rôznymi uhlami dopadu $\alpha$ . . . . .	44

# Úvod

Supravodivosť objavená na začiatku 19. storočia sa dlho považovala za jav, ktorý nie je možné uplatniť v priemyselných odvetviach. Až 80. roky 20. storočia priniesli objavy nových materiálov, ktoré sú schopné dosahovať supravodivého efektu pri teplotách priemyselne a energeticky dosažiteľných. Čo bol jeden z hlavných dôvodov prečo sa začali výskumy uberať v smere ich aplikácie v energetike a transportu elektrickej energie.

Uvažované materiály ale vlastnosťami nie sú vhodné na toto použitie, preto sa prišlo s nápadom ich použitia vo forme tenkých vrstiev, ktorými je možné dosiahnuť dané vlastnosti. Chcené vlastnosti v priemyselnej oblasti sú mechanické z dôvodu ich následnej jednoduchšej uplatniteľnosti v daných odvetviach ich následného využitia. V tejto práci sa konkrétne vybral materiál  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , ktorý svojimi vlastnosťami spĺňa požiadavky priemyselného odvetvia.

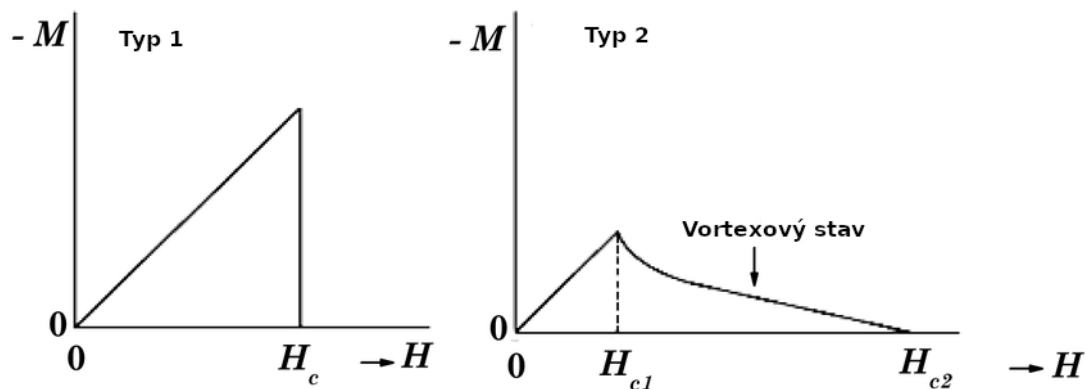
Pri použití tenkých vrstiev prichádza problematika ich výroby. Techník na ich výrobu existuje niekoľko, ale jedným z novým systémom, ktoré sa na nanášanie používajú je IJD systém. Inovatívnosť tohoto systému spočíva najmä v dosažitelnosti energie, ktoré nie len zahrieva materiál na nanášanie, ale je schopné ablovať daný materiál, čo spôsobuje lepšie podmienky pre nanášanie. Z dôvodu jeho inovatívnosti je potrebné sa pozrieť na jednotlivé faktory, ktoré ovplyvňujú nanášanie a hlavne jeho výsledné fázové a chemické zloženie. Práve fázové zloženie pri tenkých vrstvách je významným parametrom, pretože na tom závisí, či vrstva bude schopná dosahovať supravodivých stavov alebo nie.

Jedna z najviac používaných techník na zisťovanie fázového zloženia je použitie röntgenovej analýzy. Táto technika umožňuje odhaliť fázové zloženie materiálu. Tiež je možné uplatniť reflektivitu röntgenového žiarenia na zisťovanie hrúbky tenkej vrstvy. Problematiky oboch týchto techník budú rozoberané v teoretickej, ale aj v praktickej rovine. Budú použité vrstvy nanosené pri rôznych podmienkach a následne budú analyzované pomocou röntgenovej difrakcie.

# Kapitola 1

## Vysokoteplotné supravodiče

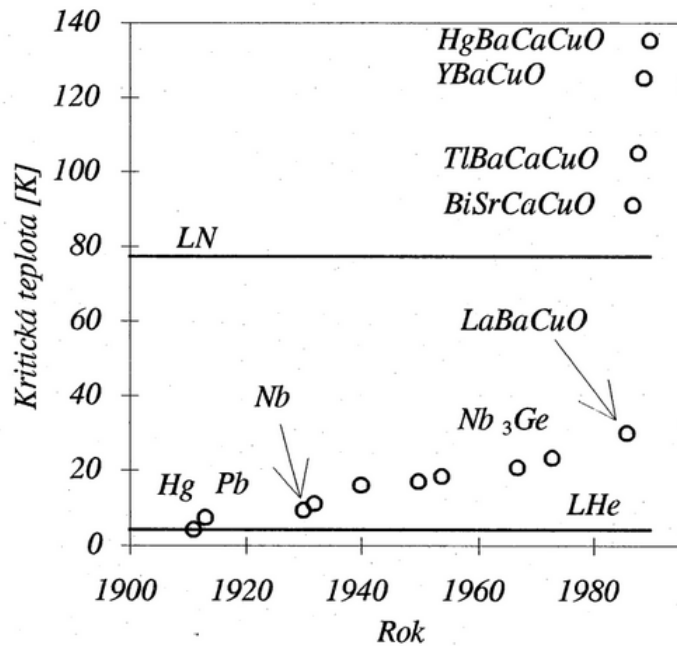
Supravodivosť je kvantový jav, pri ktorom dochádza ku zníženiu odporu materiálu na nulu pri ochladení pod jeho kritickú teplotu. Jedno zo základných delení supravodičov je rozdelenie na prvého a druhého typu. Oba druhy majú rovnakú základnú podmienku a to dosiahnutie kritickej teploty  $T_c$ . Rozdiel nastáva pri hodnote magnetickej intenzity  $H_c$ . Rozdiel je možné vidieť na obr. 1.1, kde v prvom type dochádza po dosiahnutí  $H_c$  ku náhlej strate supravodivosti. Pri druhom type však dochádza ku rozdeleniu na tri časti vzhľadom na hodnotu magnetickej intenzity, kde tieto časti rozdeľujú kritické intenzity  $H_{c1}$  a  $H_{c2}$ . Po dosiahnutí  $H_{c1}$  sa materiál dostane do takzvaného vortexového, alebo tiež vírového stavu, kde dochádza k tomu, že sa v materiály vyskytujú víry magnetickeho poľa a tým lokálne materiál stráca supravodivosť. Po postupnom zvyšovaní intenzity magnetickeho poľa sa začne v materiály vyskytovať viac vírou a po dosiahnutí bodu  $H_{c2}$  stráca supravodivosť.



**Obr. 1.1:** Schématické rozdelenie medzi supravodičmi prvého a druhého typu v závislosti magnetizácie  $M$  na magnetickej intenzite  $H$ . [1]

Vo všeobecnosti sú vysokoteplotné supravodiče definované ako materiály, ktoré dosahujú supravodivý stav pri teplote nad 77 K. Jedným z prvých objavov dosiahli Bednorz a Müller (1986) [2], ktorý objavili zlúčeninu  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  s kritickou teplotou  $T_c = 30$  K. Tento supravodič sa síce z definície nepokladá za vysokoteplotný, ale dopomohol ku konečnému objavu vysokoteplotných supravodičov. Po tomto objave sa začal trend podobných typov vysokoteplotných supravodičov. Tieto typy supravodičov sú tvorené vrstvami oxidov medi a oddelenými vrstvami katiónov (napr. Ba, Y, Sr, La, Ca, Bi, Tl). Tieto typy materiálov nazývame kuprátmi.

Na obr. 1.2 je vidieť, že po nájdení prvotného vysokoteplotného supravodiča sa objavy nových materiálov diali urýchlene a tým bolo nájdených v priebehu ďalších rokov niekoľko ďalších supravodivých materiálov. Jeden z prvých, čo bol objavený je materiál  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , ktorý dosiahol kritickú teplotu nad bodom varu dusíka ( $\text{LN} = 77 \text{ K}$ ). Tento objav priniesol veľký úspech a tiež záujem, pretože dosiahnutie tohoto teplotného bodu je energeticky, priemysle a aj ekonomicky jednoduchšie. Z tohoto objavu vzišli ďalšie materiály, ktorých kritická teplota sa pohybuje v okolí  $100 \text{ K}$  a to napríklad  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  a nakoniec  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ , ktorý bol zaznamenaný ako jeden s najvyššou kritickou teplotou a to na hranici  $134 \text{ K}$ . Fakt že existujú také možnosti kuprátov prisudzujeme schopnosti oxidov medi tvoriť perovskyt štruktúrované materiály.

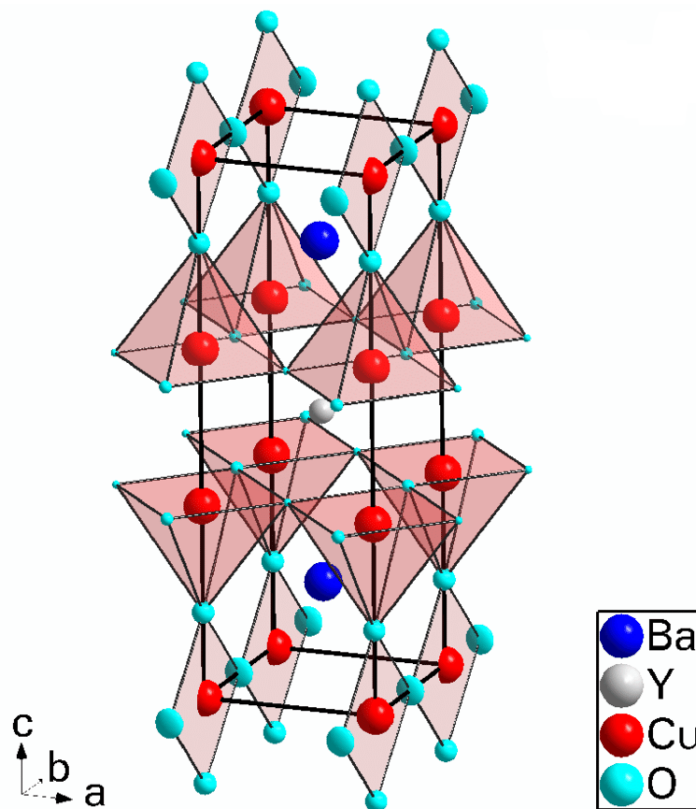


Obr. 1.2: Historický vývoj kritických teplôt supravodivých materiálov.[3]

## 1.1 Štruktúra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Kryštalická štruktúra  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  materiálu sa skladá, ako je možné vidieť na obr. 1.3, z určitých rovín a reťazí materiálov, väčšinou oxidou jednotlivých prvkov ktoré sa nachádzajú v materiály. Konkrétne pre tento materiál je to bárium a meď. Supravodivá fáza tohoto materiálu má ortorombickú štruktúru so Pmmm symetriou.

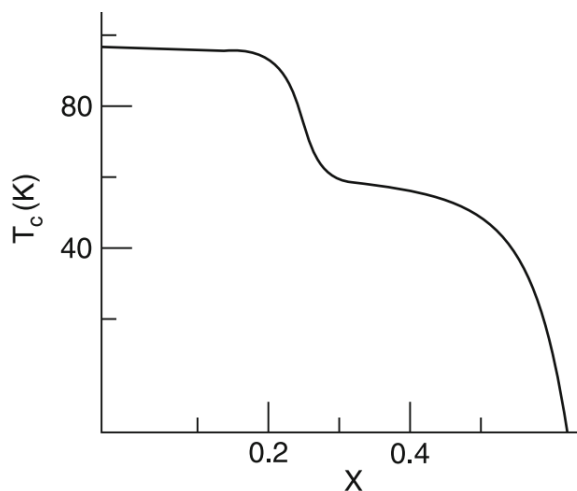
Konkrétne pri tomto materiály idú roviny v nasledujúcej postupnosti:  $\text{CuO}$ - $\text{BaO}$ - $\text{CuO}_2$ - $\text{Y}$ - $\text{CuO}_2$ - $\text{BaO}$ . Ako bolo spomínané v predchádzajúcom odseku, dôležitá vlastnosť materiálu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  je vytváranie perovskitovej štruktúry. Pre tento materiál z obr. 1.3 vidíme, že perovskitové oxidy sú medzi sebou oddelované vrstvami  $\text{CuO}_2$ , kde sa medzi nimi nachádza yttrium, ktoré pôsobí svojou valenciou, ako najlepší prvok pre toto delenie, pretože pri použití iných prvkoch vzácnych zemín dochádza ku zmenám v supravodivých vlastnostiach. Tiež sú typické pre tento materiál reťaze, ktoré sú orientované v smere osi  $b$  a  $c$ , kde táto vlastnosť je veľmi dôležitá pre



**Obr. 1.3:** Ukážka kryštalickej štruktúry materiálu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . [4]

supravodivý efekt. Presný dôvod prečo materiál je supravodivý v smeroch  $b$  a  $a$  nie je stále jasný, pretože nie je ucelená teória, ktorá popisuje vysokoteplotné supravodiče. Pre dosiahnutie najlepších supravodivých vlastností je ideálny monokryštál, kde nedochádza ku vzájomnému ovplyvňovaniu elektromagnetických polí. Technologicky je výroba monokryštálu náročná, preto sa to nahradzuje vysoko texturovanými polykryštálmi.

Pri bližšom štúdiu štruktúry týchto materiálov je známa závislosť množstva kys-



**Obr. 1.4:** Závislosť kritickej teploty  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  na zmene stechiometrického koeficientu pri kyslíku. [5]

líku v materiály na kritickej teplote materiálov. V stechiometrických koeficientoch túto závislosť označujeme ako  $x$ . Z obr. 1.4 je vidieť, že spomínaná kritická teplota materiálu sa pohybuje v okolí 90 K pri hodnote premennej  $x$  v rozmedzí od 0 do 0,2 (túto časť grafu nazývame plato).

Následne začne klesať a v okolí hodnoty 0,3 sa objavujú druhé plato ustálené v okolí 60 K. Tiež je vidieť, že od hodnoty 0,5 začne kritická teplota opäť klesať a pri vyšších hodnotách stráca tento materiál supravodivosť. Dôvod dôležitosti kyslíka pri tomto materiály je fakt, že pri výrobe sa zahrieva nad teplotu 750 K, ale po dosiahnutí týchto teplôt už dochádza k úniku kyslíka z materiálu a tým pádom treba materiál spätne oxidovať.

# Kapitola 2

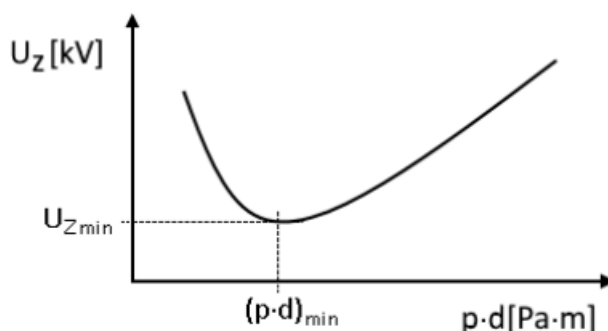
## Príprava tenkých vrstiev pomocou IJD

Na prípravu tenkých vrstiev sa používajú metódy, ktoré môžeme rozdeliť na fyzikálnu depozíciu z plynnej fázy (PVD) a chemickú depozíciu z plynnej fázy (CVD). Medzi klasické fyzikálne metódy patria naparovanie a naprašovanie. Chemické metódy sú napríklad epitaxie atómových vrstiev a CVD podporená plazmou.

Ion Jet Deposition (IJD) je metóda, ktorá patrí do skupiny PVD. Je založená na princípe, kde nanášaný materiál použijeme ako anódu na, ktorý nechávame dopadať prúd elektrónov. Pri dopade sa vytvorí plazma, ktorá expanduje smerom ku substrátu na ktorý nanášame materiál.

### 2.1 Nanášanie tenkých vrstiev použitím IJD

Základná časť IJD systému je pulzný elektrónový lúč. Primárny lúč vzniká vďaka prierazu medzi katódou a anódou ako dôsledok rozdielu napätia.

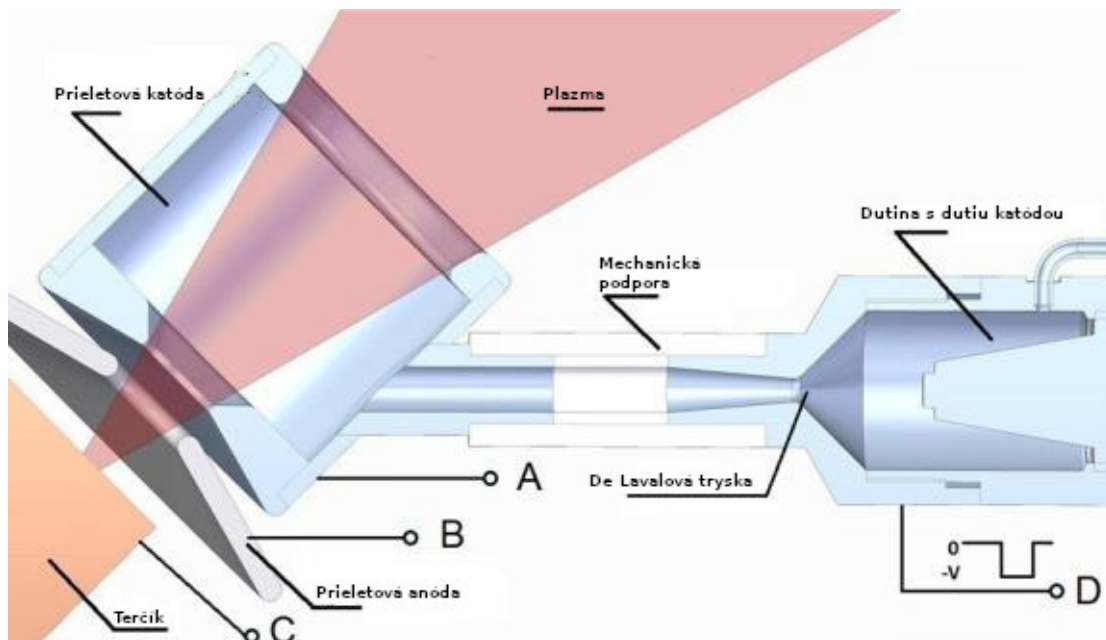


**Obr. 2.1:** Graf znázorňujúci ideálne podmienky pre výboj podľa Paschenovho zákona.[6]

Každý výstrel zdroju môžeme rozdeliť do niekoľkých častí a to primárny výboj, prechod elektrónov do dutej katódy, lavinovitá ionizácia pracovného plynu a výstrel do terča. Vznik primárnej plazmy je možné popísať Paschenovým zákonom. Systém uvedený do istých podmienok tlaku, napätia a vzdialenosti medzi elektródami, ktoré vidíme na obr. 2.1, vzniká medzi elektródami výboj. Pre systém IJD je podmienka



vzdialenosti medzi elektródami konštantná. Pomocou zmeny tlaku a napätia sa snažíme doceliť splnenie Paschenovej podmienky pre výboj. Pri vzniku výboju popísaného vyššie, medzi dutinou v dutej katóde a uzemnenou stenou katódy D (obr. 2.2), dochádza ku vzniku plazmy, respektíve elektrónov.



**Obr. 2.2:** Schéma IJD systému, kde písmená ABCD označujú uzemnenia.[7]

Z dôvodu vzniku primárneho výboja vzniká rozdiel v potenciáloch medzi dutou katódou a prietovou katódou (ktorá sa v tomto prípade správa ako anóda), ktorý núti elektróny primárnej plazmy sa pohybovať daným smerom z dôvodu rozdielu v potenciálov. Pri prechode medzi dutými katódami elektróny ionizujú pracovný plyn, ktorý vytvára vodivostný kanál medzi elektródami. Ionizovaný pracovný plyn spolu s elektrónmi sa pohybujú smerom ku prietovej katóde a prechádzajú cez De Lavalovu trysku. V De Lavalovej tryske dochádza ku nasmerovaniu plazmy. Tryska vytvára laminárne prúdenie pracovného plynu. Ionty pracovného plynu následne usmerňujú pohyb elektrónov, čím sa zbavíme pohybu elektrónov v kolmých smeroch, tým pádom sa nemusia používať usmerňujúce magnetické polia.

Nasmerované elektróny sa dostanú do prietovej katódy, kde dochádza ku efektu dutej katódy (Hollow cathode effect). V oválnej katóde sa začnú hromadiť elektróny na okraji blízko steny a postupne s príchodom ďalších elektrónov sa katóda viac zaplňuje. Elektróny, ktoré sú umiestnené pri stene katódy vďaka potencialnému rozdielu, sa začnú pohybovať smerom ku osi katódy a vzniká oscilačný pohyb okolo osi katódy. Oscilačný pohyb elektrónov spôsobuje laminovatú ionizáciu pracovného plynu. Po nahromadení dostatočného počtu elektrónov sa zvýši potenciál v katóde a prekoná potenciálovú bariéru, vytvorenú prechodom medzi terčom a katódou a elektróny začnú smerovať ku terču.

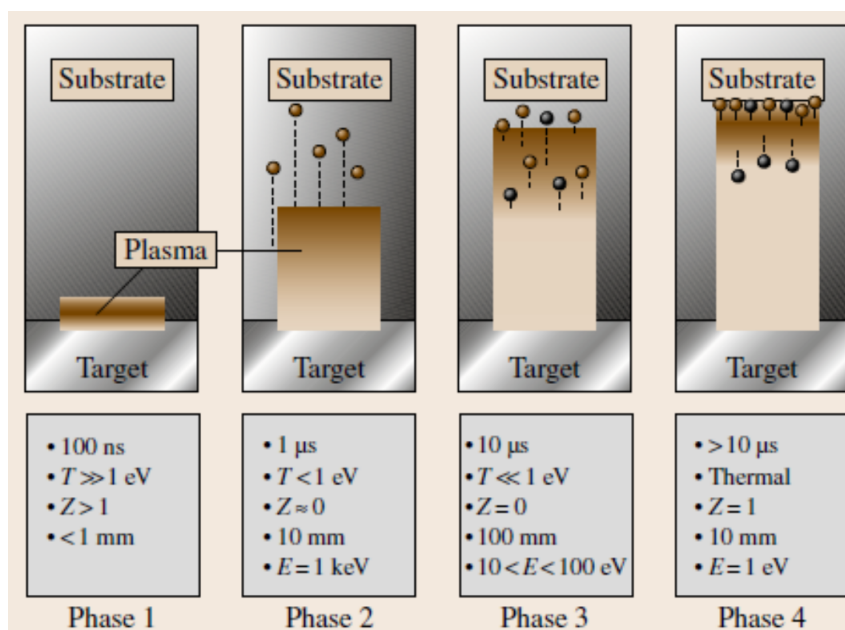
Následne sa vytvorí plazmový kanál medzi katódou a terčíkom a začína posledná fáza. Najväčší rozdiel v IJD systéme, voči ostatným systémom podobného typu, spočíva v tom, že pri dopade na terčík nielenže sa zahrieva, ale taktiež dochádza ku ablácií. To sa dosahuje tým, že v plazmovom kanále sa vytvorí potenciál (double layer effect) vďaka ktorému sa elektróny urychľujú a majú väčšiu energiu pri dopade na

terčiek. Tento jav sa ešte podporuje použitím kondenzátoru. Tým elektróny získajú väčšiu energiu, ktoré spôsobia v metriály abláciu a vzniká plazma deponovaného materiálu.

## 2.2 Podmienky a parametre rastu tenkých vrstiev v IJD systéme

Rast vrstvy na substráte je podmienená rôznymi parametrami napríklad: kryštalická štruktúra terčiku a substrátu, teplota substrátu, vzdialenosť medzi substrátom a terčikom.

Proces nanášania vrstvy môžeme rozdeliť na 4 fázy, viz obr. 2.3. Prvá fáza je samotný ablačný proces, kde vznikajúca plazma má hrúbku približne 3 krát veľkosti dopadovej zóny. Druhá fáza znázorňuje časť cestovania plazmy od vzorky ku substrátu. Plazma sa pohybuje bez väčšieho odporu vo vnútri komory, pretože má väčšiu hustotu ako plyn v komore. Tretia fáza znázorňuje počiatok zmeny trajektórie plazmy vzhľadom na gradient tlaku. Štvrtá fáza nám znázorňuje vyrovnanie podmienok, kedy sa rýchlosť šírenia plazmy a termálna rýchlosť plazmy stávajú porovnateľnými. V tejto fáze prebieha najlepšie depozícia materiálu a preto sa vzorka umiestňuje do tejto vzdialenosti, aby tieto podmienky splňovala.



**Obr. 2.3:** Schéma 4 fázy nanášania tenkej vrstvy na substrát, kde T je termálna energia plazmových atómov, E je kinetická energia plazmových atómov a Z je ionizácia plazmových atómov (Substrate=substrát, target=terčiek, phase=fáza, plazma=plazma).[8]

Parametre, ktoré sú pre nás dôležité a ktoré sledujeme sú: tlak nanášania, urýchľovacie napätie, frekvencia pulzov, materiál terčiku, substrát na ktorý nanášame, čas nanášania a teplota substrátu. Čo sa týka zmeny parametrov pri jednotlivých nanášaníach sú najrelevantnejšie parametre, ktoré ovplyvňujú vlastnosti tenkej vrstvy: frekvencia pulzov, čas nanášania, urýchľovacie napätie a teplota nanášania. Dôvody ich relevantnosti sú napríklad naviazané na výslednú hrúbku vrstvy. Pri

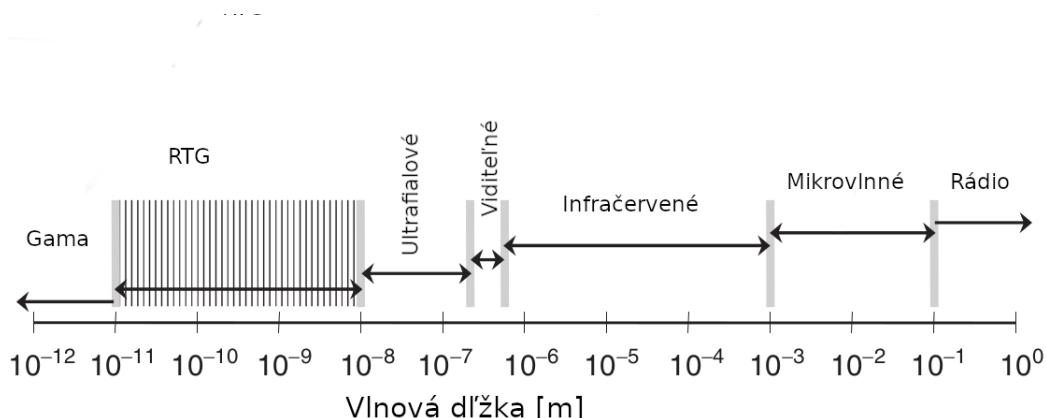
zvýšení frekvencie pulzov dochádza ku rýchlejšiemu nanášaniu tým pádom za kratší čas nanesieme rovnaké množstvo materiálu. Pri použití materiálu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  je pre nás najrelevantnejšia z daných parametrov teplota. Teplota substrátu ovplyvňuje fázu pripravovanej tenkej vrstvy. Skúmaný materiál je supravodivý iba v jednej fáze, preto je dôležité dosiahnuť pri nanášaní správnu štruktúru. Toto sa dosahuje konkrétne zvyšovaním teploty. Preto sa dosahuje stav, kedy parametre nanášania majú správne hodnoty, aby sa nanášala konkrétne supravodivá fáza.

# Kapitola 3

## Röntgenové difrakčné techniky

### 3.1 Röntgenové žiarenie

Röntgenové žiarenie patrí do skupiny elektromagnetických vln s vlnovými dĺžkami v rozhraní medzi gama a ultrafialovým žiarením ( $10^{-11}$  až  $10^{-8}$  m), ako môžeme vidieť na obr. 3.1. Toto rozmedzie vlnovej dĺžky, v ktorom sa pohybujeme, nám dovoľuje používanie daného žiarenia na analýzu kryštalickej štruktúry látok, pretože sa medziatómová vzdialenosť látok pohybuje rádovo okolo  $1\text{Å} = 10^{-10}$  m.



Obr. 3.1: Rozsah elektromagnetického spektra.[9]

V laboratórnych podmienkach je röntgenové žiarenie vo väčšine prípadov generované takzvanou röntgenovou trubicou, ktorá využíva princíp vyžarovania fotónov pomocou nárazov vysoko energetických elektrónov na kovovú platňu. Tento elektrón je urýchľovaný potenciálom z wolframovej katódy, kde medzi elektródami je 30 – 60 kV a pri dopade na anódu je vyžiarený fotón röntgenu. Vyžiarené fotóny röntgenu majú rôzne vlastnosti. Najvýznamnejšou je rozdielna vlnová dĺžka, ktorá súvisí s použitím rôznych materiálov anódy.

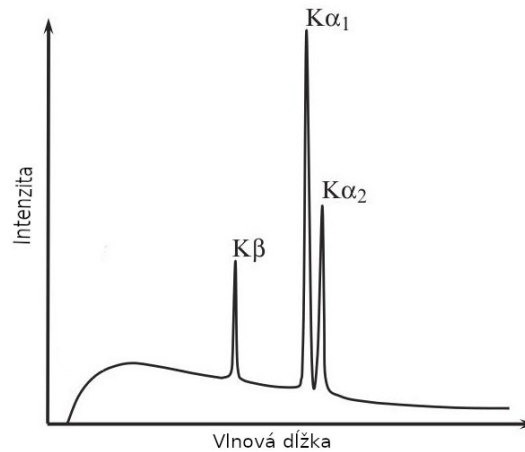
Dôvodom vyžarovania fotónov je ionizácia atómov a zastavenie fotónov v poli elektrónov. Vzhľadom na tieto dva spôsoby vyžarovania fotónov rozdelujeme spektrum röntgenového žiarenia na spojité a charakteristické.

Spojité spektrum vzniká pri postupnom brzdení elektrónu, ktoré prechádzajú poľom atómu. Pri brzdení elektrónov sa uvoľňuje kinetická energia, ktorá sa premieňa

postupne na fotóny rôznych energií. Tieto fotóny vytvárajú spojité spektrum, ktorého príklad môžeme vidieť na obr. 3.2.

Oproti tomu je ionizácia, ktorá vyžaruje konkrétne jednu vlnovú dĺžku, keď elektróny z vyšších energetických hladín preskočia na hladiny nižších elektrónov, ktorých elektróny boli uvoľnené. Kvantová mechanika určuje, že počet hladín v orbitáloch je  $(2l + 1)$ , kde  $l \in \mathbb{N}$ . Elektrón môže skočiť z niektorých vybraných hladín, ale najvýznamnejšie skoky nazývame  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  a  $K_{\beta 1}$ .

Na obrázku obr. 3.2 môžeme vidieť miesta, kde je spektrum vyžiarené charakteristicky (vysoké vrcholy s veľkým stúpaním) a zvyšok znázorňuje spojité spektrum (miesta s malým stúpaním medzi vrcholmi funkcie).



**Obr. 3.2:** Príklad super-pozície spojitého a charakteristického spektra.[9]

## 3.2 Röntgenová difrakcia

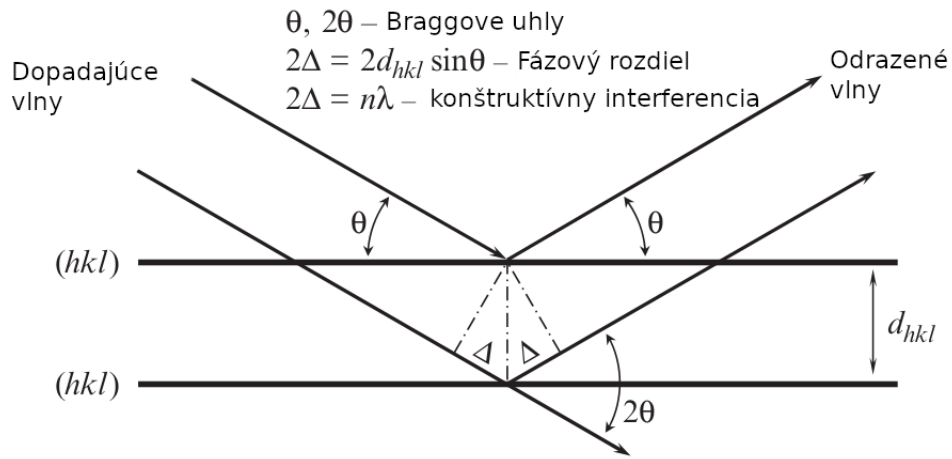
Pri šírení röntgenového žiarenia cez látku sa prejavuje koherentný rozptyl, nekoherentný rozptyl a absorpcia žiarenia látkou. Pre difrakčné techniky sú najdôležitejšie javy: koherentný rozptyl a absorpcia látkou.

Pre popis koherentného rozptylu sa používajú dve aproximácie - kinetická a dynamická. Kinetická teória hovorí, že difraktované žiarenie nemôže byť znovu difraktované. Dynamická teória tvrdí opak a to, že difraktované žiarenie je znovu difraktované v látke. Dynamické efekty sa prejavujú v prípade keď sa látka približuje dokonalému monokryštálu. Preto kinetická teória veľmi dobre popisuje chovanie difraktovaného žiarenia v polykryštalických látkach.

Po dopade vlnenia na jeden atóm vznikne koherentným rozptylom guľová vlna, ktorá sa začne šíriť do celého priestoru. Pri reálnych situáciách dochádza ku rozptylu na viacerých atómoch. Difrakcia vzniká vtedy, keď po rozptyle sa stretnú vlny, ktoré spĺňajú podmienku, že vlnová dĺžka je porovnateľná so vzdialenosťou medzi rozptylovými centrami. Preto by mala byť pri kryštáloch táto vlnová dĺžka v okolí najmenšej vzdialenosti medzi atómami a to medzi  $0,5 - 2,5 \text{ \AA}$ . Preto sa na difrakciu používa röntgenové žiarenie, ako bolo spomínané v predchádzajúcej sekcii 3.1.

Na popis difrakcie sa používajú dva pohľady a to pohľad z priameho a reciprokého priestoru (použitím Ewaldovej konštrukcie). Prvý dáva väčší intuitívny nadhľad, ale z druhého vychádzajú už aj difrakčné vzory. Pre priamy popis a tvorenie difrakčnej podmienky sa používa Braggova rovnica, viz (3.1), ktorá popisuje použitie jednoduchých zrkadlových dopadov rentgenového žiarenia s vlnovou dĺžkou  $\lambda$  na kryštalografické roviny ( $hkl$ ) pod difrakčným uhlom  $\theta$ , viz obr. 3.3, kde je zobrazené názorné odvodenie tejto rovnice.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (3.1)$$



Obr. 3.3: Schéma pre odvodenie Braggovej rovnice.[9]

### 3.3 Hĺbka vnikania röntgenového žiarenia do látky

Pre dopadajúce žiarenie s intenzitou  $I_0$  pri prechádzaní látkou s hrúbkou  $d$  viz obr. 3.4 platí, že úbytok intenzity je úmerný hrúbke materiálu, kde smernica je záporný násobok intenzity a lineárneho koeficientu zoslabenia  $\mu$  (veľkosť závisí na volbe materiálu a vlnovej dĺžke použitého žiarenia),

$$dI = -I\mu dx. \quad (3.2)$$

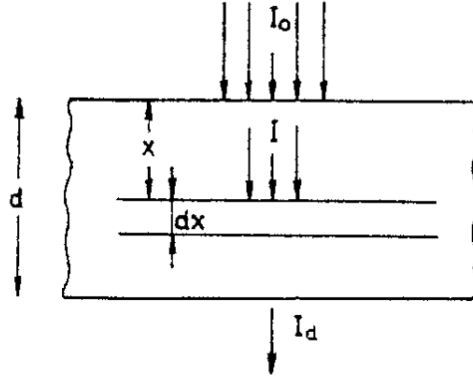
Použitím integrálneho počtu na vzťah (3.2) s medzami integrálu  $(0, d)$  a  $(I_0, I_d)$  dostaneme určitý integrál,

$$\int_{I_0}^{I_d} \frac{dI}{I} = -\mu \int_0^d dx. \quad (3.3)$$

Ktorý po integrovaní a úprave dostaneme na Lambertov-Beerov zákon,

$$I_d = I_0 \exp(-\mu d), \quad (3.4)$$

ktorý nám tvrdí, že intenzita pri priechode materiálom klesá exponenciálne.



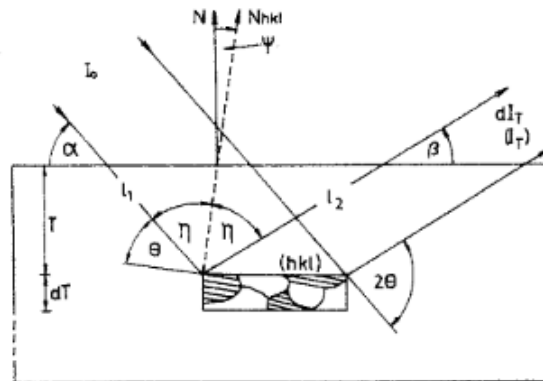
**Obr. 3.4:** Pomocná schéma na odvodenie absorpčného zákona.[10]

Pre reálnejšie použitie predpokládajme polykryštalickú látku, ktorá má nekonečnú hrúbku a dopadajúce žiarenie  $I_0$  pod uhlom  $\alpha$ , viz obr. 3.5.

Pre určenie výstupnej intenzity  $dI_T$  najskôr určíme intenzitu pomocou vzťahu (3.3), ktorá difraktovala vo vnútri látky a začína prechádzať látkou späť na povrch. Veľkosť zmeny tejto intenzity je

$$I_0 \exp(-\mu l_1) a b dV_T, \quad (3.5)$$

kde prvá časť  $I_0 \exp(-\mu l_1)$  označuje dopadajúce žiarenie na objem časti  $dV_T$ . Koeficient  $a$  označuje podiel objemu  $dV_T$ , ktorá je správne orientovaná. Druhá konštanta  $b$  značí normalizáciu ožiareného objemu voči jednotkovému objemu s vhodne orientovanými kryštálmi.



**Obr. 3.5:** Difrakcia röntgenového žiarenia na rovinách  $(hkl)$  v hĺbke  $T$ . [10]

Po následnej difrakcii a prechode po dráhe  $l_2$  dostaneme pre intenzitu  $dV_T$  nasledujúci vzťah,

$$dI_t = I_0 \exp(-\mu l_1) a b \exp(-\mu l_2) dV_T \quad (3.6)$$

Vzťah (3.6) môžeme upraviť pomocou vzťahov  $l_1 = T(\sin \alpha)^{-1}$ ,  $l_2 = T(\sin \beta)^{-1}$  a tiež vieme, že pri zväzku dopadajúcom pod uhlom  $\alpha$  pri jednotkovom priereze platí pre

ožiarenú plochu  $S = (\sin \alpha)^{-1}$  z čoho poznáme vzťah  $dV_T = dT(\sin \alpha)^{-1}$ . Po použití daných vzorcov môžeme upraviť vzťah (3.6) do nasledujúceho tvaru

$$dI_T = I_0 \frac{ab}{\sin \alpha} \exp\left(-\mu T \frac{\sin \alpha + \sin \beta}{\sin \alpha \sin \beta}\right) dT \quad (3.7)$$

Aby sme ale získali hĺbku vnikania predpokladajme, že  $G_T$  je pomer intenzity difraktovanej kryštálom vo vrstve nekonečnej hĺbky a v hĺbke  $T$ .

$$\begin{aligned} G_T &= \frac{\int_{T=0}^T dI_T}{\int_{T=0}^{\infty} dI_T} = \frac{\int_0^{\infty} dI_T + \int_T^{\infty} dI_T}{\int_0^{\infty} dI_T} = 1 - \frac{\int_T^{\infty} dI_T}{\int_0^{\infty} dI_T} = \\ &= 1 - \exp\left(-\mu T \frac{\sin \alpha + \sin \beta}{\sin \alpha \sin \beta}\right) \end{aligned}$$

Po úprave môžeme dostať vzťah pre hĺbku vnikania

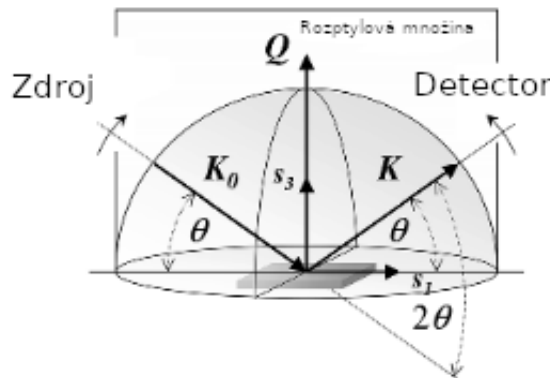
$$T = \ln \frac{1}{1 - G_T} \frac{\sin \alpha \sin \beta}{\mu(\sin \alpha + \sin \beta)}. \quad (3.8)$$

Ak zvolíme v (3.8) za  $G_T$   $1 - \frac{1}{e}$  bude logaritmus rovný jednej a dostaneme vzťah pre hĺbku vnikania iba s premennými  $\mu, \alpha, \beta$ . Túto hĺbku vnikania označujeme  $T_{1/e}$  a nazývame ju efektívnou hĺbkou vnikania. Efektívna hĺbka vnikania nám určuje hrúbku vrstvy, z ktorej pochádza 63,2 % z celkovej intenzity. Popríklad sa tiež používa aj 95 % z celkovej intenzity pre lepšiu aproximáciu skutočnej hĺbky vnikania, špeciálne pre prácu s tenkými vrstvami.

## 3.4 Röntgenová difrakcia na tenkých vrstvách

### 3.4.1 $\theta/2\theta$ geometria

Hlavná charakteristika  $\theta/2\theta$  (tiež nazývaná Braggova-Brentanová geometria) geometrie je nemennosť rozptylového vektoru  $\mathbf{Q}$ . Rozptylový vektor je podľa obr. 3.6



Obr. 3.6: Zobrazenie geometrie  $\theta/2\theta$ . [11]

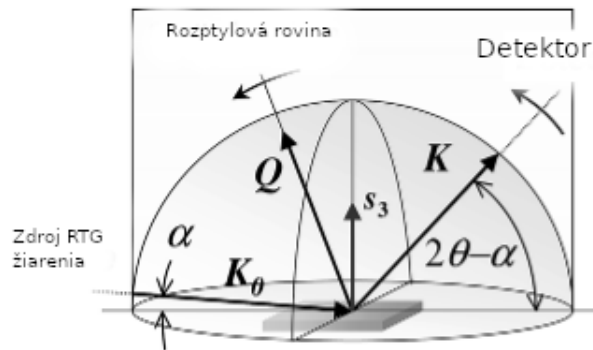


rovnobežný s normálou vzorky  $\mathbf{s}_3$ . Z obrázku môžeme vidieť dôvod pre názov  $\theta/2\theta$ , pretože vidíme, že pri zmene uhlu  $\theta$  sa automaticky mení uhol  $2\theta$ .

Daná geometria sa najviac používa pri skúmaní polykryštalických látках. Dôvodom je, že difraktovaná intenzita je namiesto bodovej koncentrácie, ako v prípade monokryštálu, distribuovaná do kruhu a vznikajú takzvané Debyeove kruhy. Z dôvodu geometrického usporiadania má táto geometria obmedzenie. Toto obmedzenie sa týka rovín, ktoré sú schopné difraktovať. Z geometrie vidíme, že podmienka pre difraktujúce roviny je  $hkl = n(hkl)$ .

### 3.4.2 GIXRD geometria

Charakteristika GIXRD (grazing incidence X-ray diffraction) geometrie je, že uhly dopadu  $\alpha$  sa pohybujú rádovo v desatinách až jednotkách stupňov. Tento typ geometrie, ktorý je znázornený na obr. 3.7, pri meraní drží uhol  $\alpha$  konštantný a pohybuje iba detektorom, tj.  $\mathbf{K}_0 = \text{konst}$ ,  $\mathbf{K}$  sa mení. Tým že zdroj žiarenia sa nepohybuje dochádza k tomu, že rozptylový vektor  $\mathbf{Q}$  nie je rovnobežný s normálou povrchu vzorky  $\mathbf{s}_3$ , ale jeho orientácia sa neustále mení a posúva sa bližšie k vektoru  $\mathbf{K}_0$ .

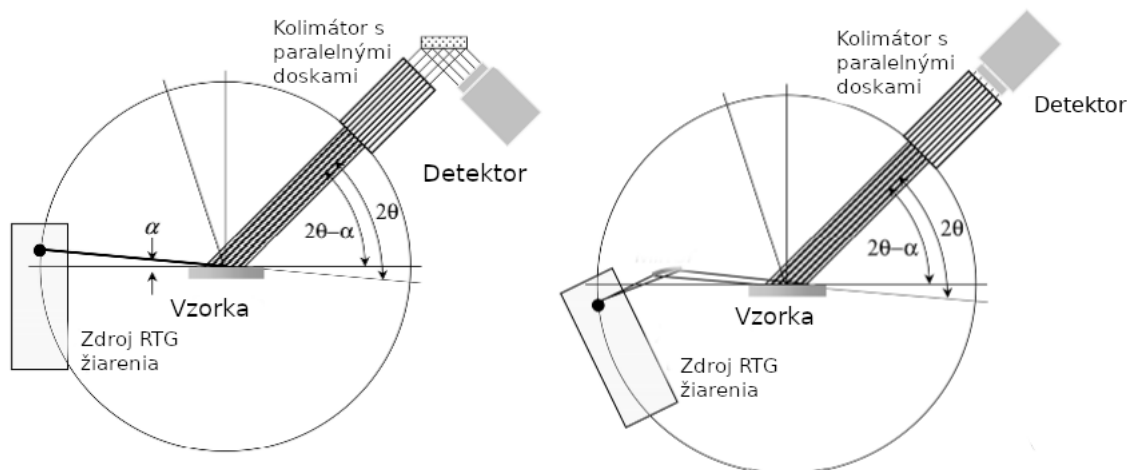


Obr. 3.7: Zobrazenie geometrie GIXRD.[11]

Toto usporiadanie nazývame asymetrickým. Voči klasickým symetrickým usporiadaniam je jedným z rozdielov väčšia divergentnosť lúčov po difrakcii. Tento problém pochádza z faktu, že zdroj je stacionárny a tým pádom sa hýbe iba detektor. To má za následok, že rozptylový vektor  $\mathbf{Q}$  sa neustále mení. Tým sa mení aj fokusačná kružnica a bod dopadu sa už nenachádza na kružnici, po ktorej sa pohybuje detektor.

Riešenie tohto problému je modifikovať lúč optikou. Na obr. 3.8 môžeme vidieť dva najznámejšie a najviac používané konfigurácie pomocou optiky. Vidíme, že prvá konfigurácia používa kolimátor, ktorý zhromažďuje difraktované žiarenie a potom nasleduje kryštalový monochromátor, ktorý odfiltruje aj zvyšky neparalelných zväzkov. Druhá konfigurácia využíva, podobne ako v prvom prípade kolimátor, ale k tomu je použité parabolické, tzv. Göbelovo zrkadlo, ktoré primárny zväzok paralelizuje.

Tento typ geometrie taktiež zjednodušuje pojem hĺbky vnikania zo sekcie 3.3, kde po doplnení konkrétnych špecifikácií sa rovnica (3.8) zjednoduší na viac kompaktný tvar



Obr. 3.8: Dva druhy konfigurácii GIXRD geometrie.[11]

$$T_{1/e} \sin \alpha \ll 1 \frac{\sin \alpha}{\mu}. \quad (3.9)$$

Tento vzorec pre hĺbku vnikania je síce kompaktný, ale nezahrňuje dva dôležité javy, ktoré začnú byť významné pri používaní malých uhlov pri difrakčnej analýze a tým sú absorpcia a totálna reflexia.

### 3.4.3 Absorpční faktor a totálna reflexia

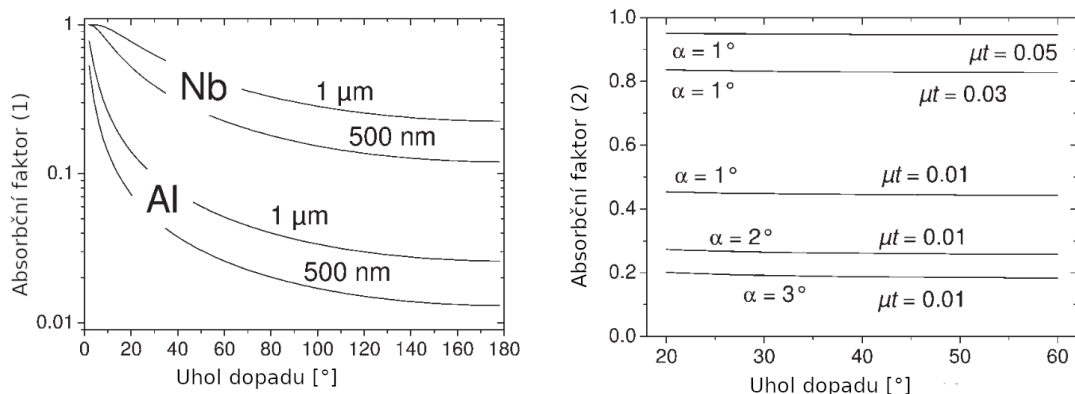
Pre zovšeobecnenie vzorca pre hĺbku vnikania z prechádzajúceho odseku musíme zahrnúť do nášho uvažovania jav absorpcie a totálnej reflexie. Ako prvé zovšeobecniť absorpční faktor, ktorý pri klasickom pohľade označujeme  $A_{\theta/2\theta}$ , tento absorpční faktor, ktorý sa používa pri klasickvej geometrii  $\theta/2\theta$ , závisí na difrakčnom uhle  $\theta$  ako aj na koeficiente zoslabenia  $\mu$  a hĺbke vnikania  $t$ . Za následok používania GIXRD geometrie má absorpční faktor inú podobu. Vzhľadom na usporiadanie experimentu pridávame do klasického pohľadu konfigurační faktor  $k_\alpha$  (3.10), ktorý popisuje dráhu lúču v GIXRD geometrii

$$k_\alpha = \frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)}. \quad (3.10)$$

Po aplikácii tohto faktoru, začne mať absorpčný faktor tvar

$$A_\alpha = (1 - \exp(-\mu t k_\alpha)), \quad (3.11)$$

kde  $t$  označuje hrúbku vrstvy. Použitím tohto konfiguračného faktoru sa rozšíri závislosť absorpčného faktoru na uhle  $\alpha$ . Rozdiel pred a po aplikácii faktoru môžeme vidieť na obr. 3.9. Tento rozdiel sa prejavuje, že pri klasickvej  $\theta/2\theta$  sa absorpčný faktor klesá so zvyšujúcim uhlom. Oproti tomu pri GIXRD geometrii vidíme, že nedochádza k poklesu, ale ostáva konštantné.



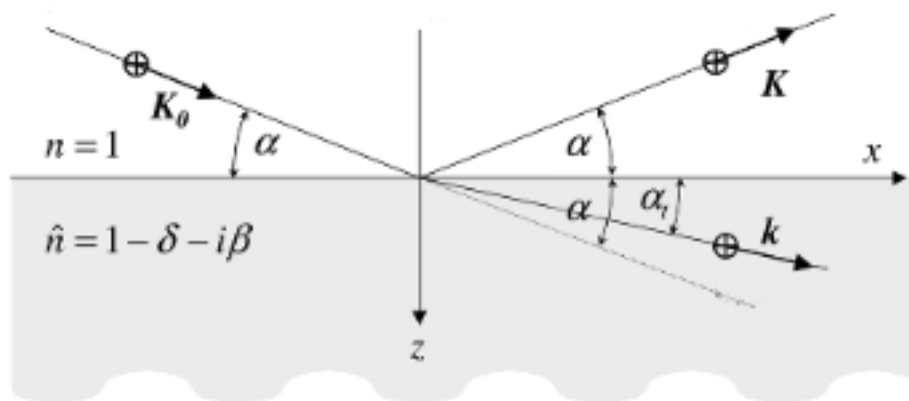
**Obr. 3.9:** Porovnanie použitia rozdielného absorpčného faktora, kde (1) sa označuje  $\theta/2\theta$  a (2) GIDXR. [11]

Druhý krok zovšeobecnenia vzorca (3.9) je zohľadnenie totálnej reflexie. Tento krok zovšeobecnenia nám ukazuje, že pri použití malých uhlov sa dostávame do oblastí, kde sa začína uplatňovať jav známy z geometrickej optiky. Označujeme ho kritickým uhlom  $\alpha_c$ , čo nám označuje uhol pod ktorý, keď sa dostaneme, tak sa začne uplatňovať totálna reflexia. Z geometrickej optiky toto poznáme ako jav, keď lúč prechádza z opticky hustejšieho do opticky redšieho prostredia.

Druhý vedľajší účinok použitia malých uhlov je efekt indexu lomu. Vysvetlenie tejto odchýlky je správanie elektrónov v röntgenovom lúči, ktoré tam oscilujú a správajú sa ako súbor harmonických oscilátorov. Zmena voči normálnemu indexu lomu nebude veľká. Vo všeobecnosti pre ňu platí

$$n = 1 - \delta - i\beta; \delta, \beta \ll 1, \quad (3.12)$$

kde  $\delta, \beta$  nám vyjadrujú reálne a imaginárne odchýlky indexu lomu. Tieto dve zložky priamo súvisia s magnetickou susceptibilitou, ktorú taktiež delíme na reálnu a imaginárnu časť. Tieto časti závisia na rôznych parametroch, kde najvýznamnejšia lineárna závislosť je závislosť imaginárnej časti susceptibility na lineárnom koeficiente



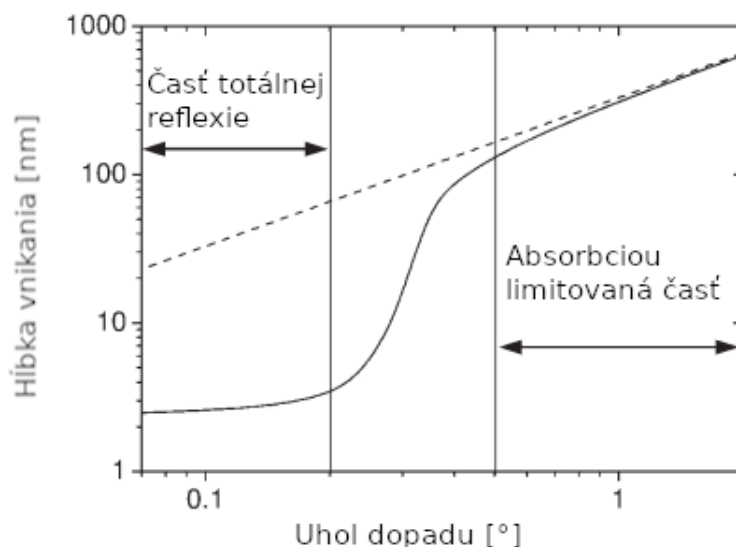
**Obr. 3.10:** Diagram zobrazujúci dopadajúce, odrazené a vniknuté žiarenie pri dopade na materiál s iným indexom lomu.[11]

zoslabenia  $\mu$ . Obe časti závisia taktiež na vlnovej dĺžke  $\lambda$  a reálna časť závisí tiež na hmotnostnej hustote označovanej  $\rho$ .

Použitím Snellovho zákona spolu s indexom lomu (3.12) dostávame pre totálny odraz  $\alpha_t = 0$  a  $\beta \approx 0$  vzťah pre kritický uhol  $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ . Túto podmienku dostávame, keď zanedbávame absorpciu. Pri započítaní absorpcie, za podmienky  $\beta > 0$  a použitia obr. 3.10 dostávame zovšeobecnenú rovnicu pre hĺbku vnikania

$$T_{1/e} = \frac{\sqrt{2}\lambda}{4\pi} \left( \sqrt{(\alpha^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha^2 - \alpha_c^2) \right)^{-1/2}. \quad (3.13)$$

Závislosť hĺbky vnikania na uhle dopadu vidíme na obr. 3.11. Na tomto grafe môžeme vidieť efekty spomínané na začiatku odseku, kde vidíme totálnu reflexiu ukrytú v prvej časti grafu. Nachádza sa pod kritickým uhlom, ktorý je ukrytý v druhej časti grafu. Napríklad na kovoch, s použitím vlnovej dĺžky medi, je kritický uhol žiarenia obvykle  $0,2 - 0,5^\circ$ . Avšak kritický uhol je priamoúmerný vlnovej dĺžke, preto sa s použitím cobaltovej vlnovej dĺžky stále pohybujeme v danom intervale [11].

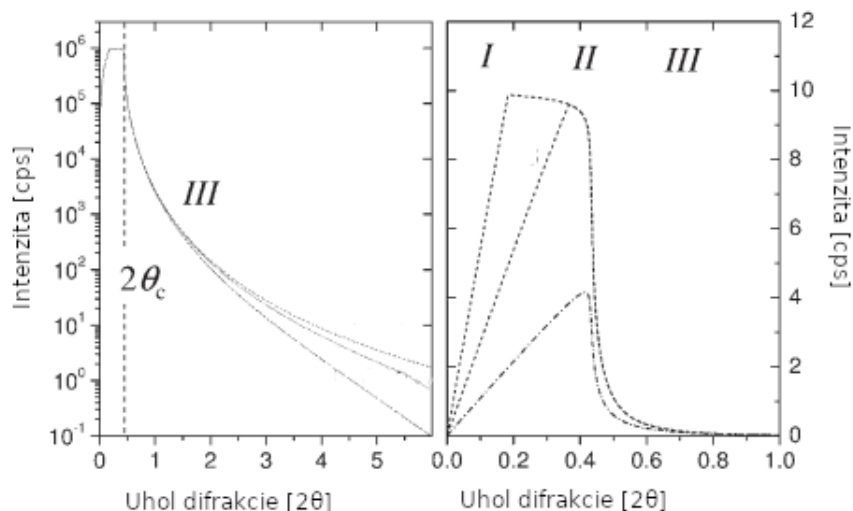


Obr. 3.11: Závislosť hĺbky vnikania na uhle dopadu.[11]

### 3.4.4 Reflektivita röntgenového žiarenia na tenkých vrstvách

Pre použitie reflektivity na tenkých vrstvách je difraktometer nastavený v  $\theta/2\theta$  geometrii, ale experiment prebieha pri malých uhloch napríklad  $0,05 - 5^\circ$ .

Na obr. 3.12 môžeme vidieť, že difraktogram pri analýze tenkých vrstiev rozdeľujeme do troch častí: rastúca intenzita, plato a prudko klesajúca intenzita. Použitím Fresnelových koeficientov (používa sa elektrické pole dopadajúceho, lomeného a vychádzajúceho lúča a tým sa dostane pomer reflektovaného ku dopadajúcemu) zistíme, že druhú a tretiu časť oddeľuje kritický uhol s hodnotou pohybujúcou sa v rozmedzí desiatín stupňov. Plato nachádzajúce sa pod kritickým uhlom, ktoré nám znázorňuje

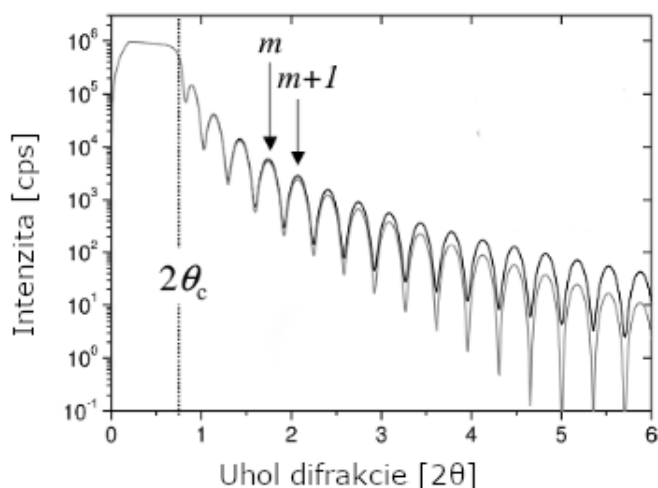


**Obr. 3.12:** Rozdelenie difrakčného záznamu, pri meraní hrúbky vrstvy.[11]

konštantnú reflexiu a to z dôvodu totálnej reflexie, ktorá sa deje v tejto časti. Po prekonaní kritického uhlu vidíme náhle klesanie intenzity, ktoré nazývame Porodov sklon. Použitím Fresnelových koeficientov dostávame, že krivka popisujúca reflektivitu je závislá na parametroch  $\delta$ ,  $\beta$  alebo tiež použitím teórie z prechádzajúcej dostávame závislosť na  $\rho_e$ ,  $\mu$ , presne znenie vzťahov je možné nájsť [11].

Pri použití tejto techniky na analýzu tenkých vrstiev treba dbať na inštrumentálne efekty, s ktorými sa musíme vysporiadať. Najdôležitejšie je, že v časti, kde sa nachádza plato, musíme dbať na to že dochádza k celkovej reflexii. Môže dôjsť ku poškodeniu detektora, preto musíme pri analýze dbať na túto možnosť.

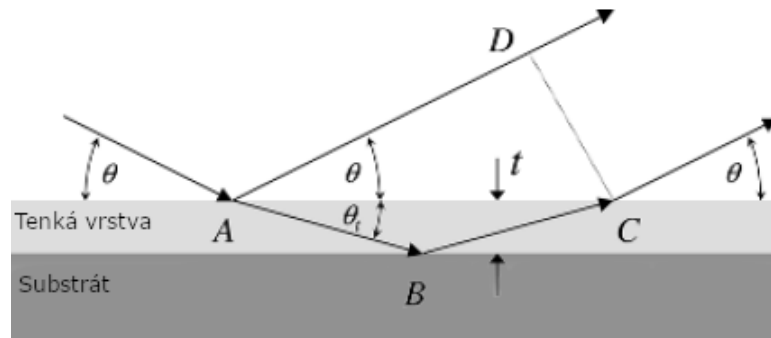
Po bližšej analýze tretej časti, pozorujeme že sa objavuje jav známy ako Kiessigová oscilácia, ktorý vidíme na obr. 3.13.



**Obr. 3.13:** Graf znázorňujúci difrakčný záznam tenkej vrstvy, kde môžeme vidieť v efekte Kiessingové oscilácie a hotnotu dvojnásobného kritického uhlu pred, ktorým dochádza ku totálnej reflexii.[11]

Použitím obr. 3.14 dostaneme vzťah pre fázový rozdiel  $\Delta = 2t \sin \theta_t$ . Následne

použitím aproximácie malých uhlov a využitím kritického uhlu dostaneme modifikovaný vzťah pre fázový rozdiel v závislosti na kritickom uhle  $\Delta \approx 2t\sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}$ .

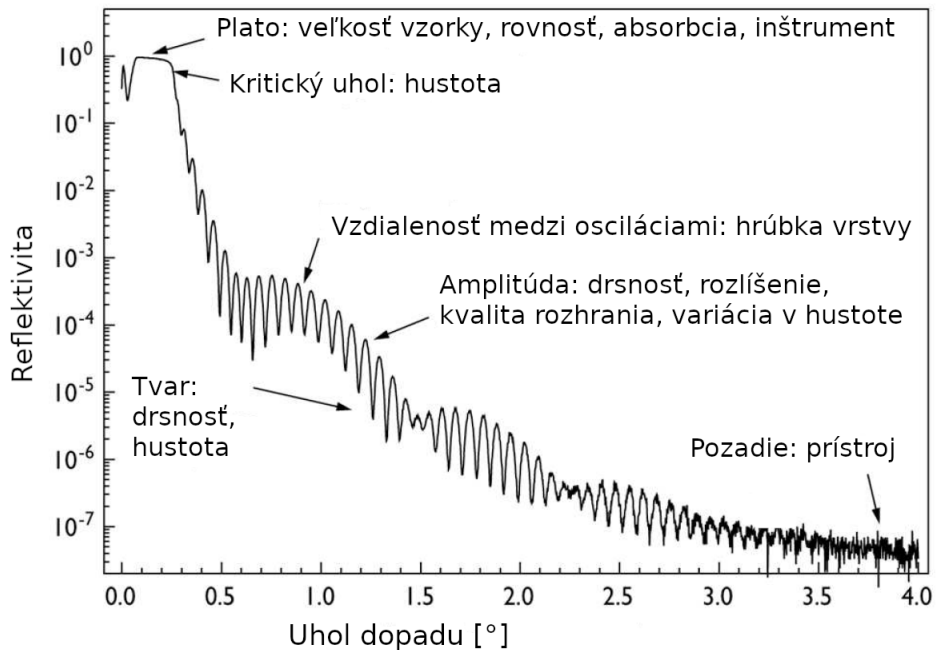


**Obr. 3.14:** Diagram znázorňujúci dopadajúce a odrazené vlny na tenkých vrstvách.[11]

Na využitie daných rovníc pri hľadaní hrúbky vrstvy použijeme znalosť z teórie interferencie, ktorá nám tvrdí, že maximá pri interferencii dvoch vln majú fázový rozdiel  $\Delta = m\lambda$ . Použitím tejto informácie a priradením indexu  $m$  ku každému maximu dostaneme nasledujúci vzorec (3.14)

$$\theta_m^2 = \theta_c^2 + \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 m^2. \quad (3.14)$$

Použitím (3.14) a predpokladu, že sa pohybujeme v uhloch vyšších od kritického uhlu, dostaneme, že pre dva susediace maximá platí vzorec



**Obr. 3.15:** Schéma záznamu röntgenovej reflektivity s rôznymi faktormi ovplyvňujúcimi záznam.[12]

$$2\theta_{m+1} - 2\theta_m \approx \frac{\lambda}{t}. \quad (3.15)$$

Pri reálnom použití je záznam reflektivity ovplyvňovaný niekoľkými faktormi. Na obr. 3.15 je možné vidieť faktory a parametre reálnej vzorky. Vidíme z (3.15), že medzi vzdialenosťou medzi osciláciami a hrúbkou vrstvy platí nepriama úmera čiže platí, čím hrubšia vrstva tým sú oscilácie bližšie pri sebe. Ako prvé vidíme z obr. 3.15, že plato a kritický uhol, sú prepojené s veľkosťou, rovnosťou vzorky a hustotou materiálu.

Dalšie významne parametre reálnych vzoriek sú povrchová hrubosť, ktorá môže hlavne ovplyvňovať celkový tvar krivky. Amplitúda, ktorá je významná pri určovaní vzdialeností, je ovplyvňovaná viacerými faktormi a to hrubosťou, rozlíšením, atď. Taktiež pri tenkých vrstvách je dôležité dbať do úvahy samotný substrát, ktorý môže obsahovať tenké vrstvy na ňom nanesené, ktoré tiež prispievajú ku zdeformovaniu krivky.

# Kapitola 4

## Experimentálna časť

### 4.1 Substrát

Výber substrátu je jedným z mnohých dôležitých rozhodnutí pri nanášaní tenkých vrstiev, pretože substrát priamo ovplyvňuje následné vlastnosti, ale aj použitie tenkých vrstiev.

V minulosti sa používali najmä monokryštály pre depozíciu. Dôvod tejto voľby bol zväčša technologický, keďže materiály ktoré by boli ideálne na použitie ešte neboli objavené. Preto sa dnes využíva technologický pokrok dosiahnutý v posledných desaťročiach a využívajú sa na depozíciu polykryštalické materiály. Jeden z dôvodov použitia polykryštálov sú ich vlastnosti, ktoré sa dajú využiť pre priemyselné účely, ako napríklad káblové vedenie a cievky. Dalším parameter výberu substrátu je pre nás samotné zloženie. Prvoradý dôvod výberu kovov ako materiálu pre substráty sú ich mechanické a vodivostné vlastnosti, ktoré sa využívajú pri priemyselnom použití.



**Obr. 4.1:** Fotka substrátu (napravo) a uskladnenia substrátu v kotúči.

Vzhľadom na fakt, že nanosená tenká vrstva má prenášať prúd v danom smere pásky, sa cieľi aby mala správnu texturu a veľké zrná v smere prúdu. Tieto podmienky sa dosahujú použitím takzvaných buffrových vrstiev (môžeme ich tiež nazvať pomocné, alebo medzi vrstvy), preto vyberáme materiály na ktoré je možné pred nanosením supravodivej vrstvy naniesť tenkú vrstvu materiálu, ktorá umožňuje naplnenie daných podmienok.

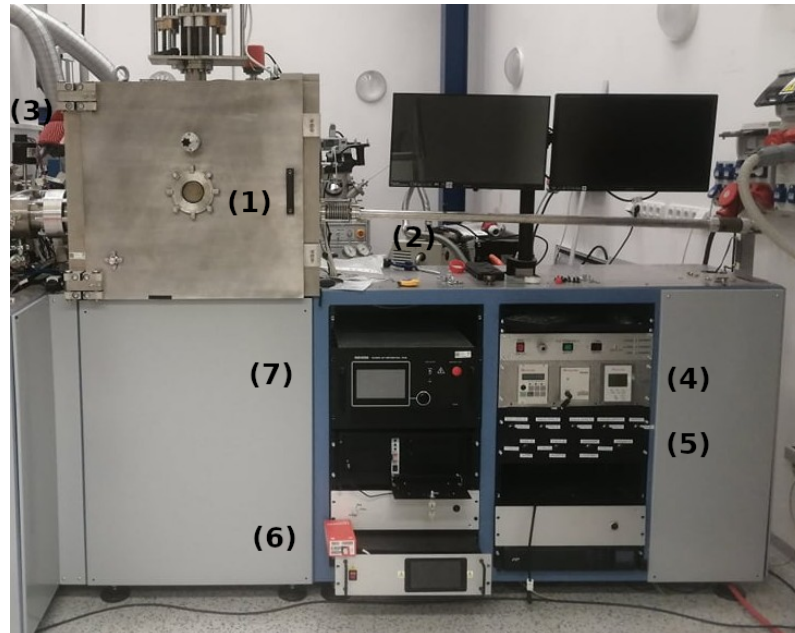


Pre náš materiál, ktorý sme nanášali sme sa rozhodli použiť niklovú zliatinu, ktorá je vyrábaná vo forme tenkej a na šírku úzkej pásky, viz 4.1. Táto páska je pokrytá buffrovými vrstvami, konkrétne vrstvou oxidu céričitého  $\text{CeO}_2$  a tiež zirkónová vrstva stabilizovaná ytriom YSZ. Tieto vrstvy majú za následok lepšie nanášanie supravodivých vrstiev. Celkový proces výroby týchto substrátov je všeobecne komplexný a preto bol uvedený ilustračný popis na lepšie pochopenie problematiky.

Páska použitá pri depozícii je vo svojom výrobnom procese a tiež uskladnení v kotúči ohnutá, čo neprispieva dobre na výslednú presnosť röntgenovej analýzy pomocou reflektivity. Preto sa rozhodlo prvé dve vzorky otestovať, či bude na výslednú analýzu vplývať lisovanie substrátu. Prvá vzorka je nelisovaná iba odstrihnutá od pásky obr. 4.1 vľavo a druhá je lisovaná po odstrihnutí, vďaka čomu vznikne rovnejšia vzorka. Pre porovnanie sa taktiež naniesol supravodič na sklíčko, ktoré má aproximovať ideálny prípad rovnosti substrátu.

## 4.2 Použitie IJD systému na nanášanie

Ako prvé pripravíme substrát podľa predchádzajúcej sekcie. Následne umiestníme substrát na držiak v komore (1) viz obr. 4.2, ktorý je odnímateľná súčasť ohrievača. Druhá časť je príprava komory na nanášanie a prvotne umiestníme terčík do komory (1). Nastavíme dve vzdialenosti: vzdialenosť medzi terčíkom a substrátom (110 mm) a vzdialenosť medzi terčíkom a IJD (3–4 mm).



**Obr. 4.2:** Fotka IJD systému znázorňujúce jednotlivé časti používané pri nanášaní.

Tretia časť je uzavretie komory a príprava systému na nanášanie. Podmienky pre nanášanie sa dosahujú použitím dvoch púmp, kde prvotná pumpa SCROLL (2) vypumpuje komoru na hodnotu okolo  $10^{-2}$  mBar, kedy môžeme použiť termomolekulovú pumpu TMP (3). TMP pumpa vypumpuje komoru na hodnotu okolo  $10^{-5}$  mBar. Hodnoty týchto tlakov meriame na (4). Následne napustíme komoru

pracovným plynom v našom prípade kyslíkom (5), a nakoniec zapneme ohrievač (6) a vyhrejeme substrát na požadovanú teplotu.

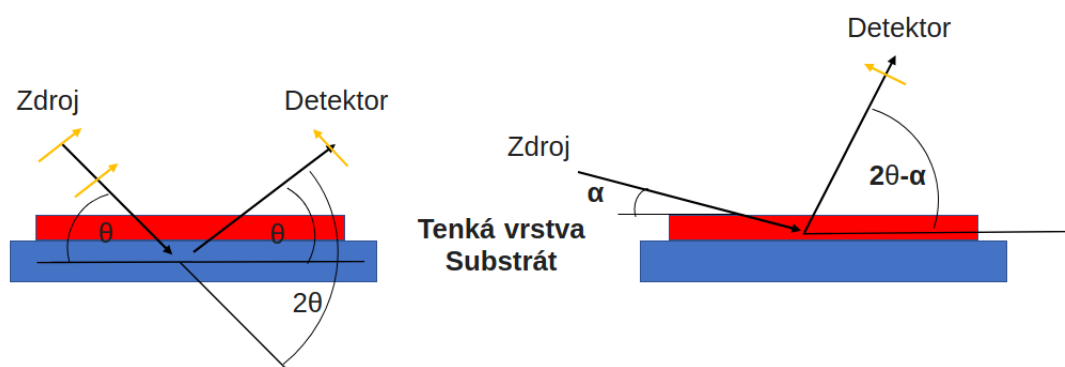
Posledná časť je príprava IJD zariadenia na nanášanie a samotné nanášanie. Musíme najskôr roztočiť terčík, aby sme dosiahli homogenejšie odprašovanie materiálu z terča. Depozícia začína zapnutím systému IJD (7), nasleduje nastavenie hodnôt parametrov depozície (napätie a frekvencia) a spustenie systému. Po zvolenom čase nanášania, ktorý si vyberieme postupne povypínáme celý systém a necháme vychladnúť vzorku vzhľadom na teplotu pri ktorej sme nanášali.

## 4.3 Difrakčná analýza

### 4.3.1 Difrakčné techniky použité na analýzu

Röntgenových difrakčných analýz používaných na materiály je veľa, ale zo vzorky a z informácií, ktoré chceme dostať, je možné určiť akú analýzu použiť. V prípade tenkých vrstiev je najužitočnejšia fázová analýza a zisťovanie hrúbky vrstvy za pomoci reflektivity.

Fázová analýza značí použitie difrakčného záznamu na analýzu fázového rozloženia v danej látke. Určovanie fázy je dosahované pomocou röntgenového difraktogramu, buď z  $\theta/2\theta$  geometrie (tiež nazývaná Breggova-Brentánova) alebo GIXRD (Grazing incidence X-ray diffraction). Výber geometrie závisí na type vzorky a informácií, ktorú chceme dostať. V prípade tenkých vrstiev je užitočnejšie použiť GIXRD geometriu, z dôvodu možnosti použitia menšieho uhlu dopadu čím docielíme ožiarenie väčšieho objemu tenkej vrstvy. Na druhú stranu, keď analyzujeme vzorku, ktorej hrúbka je viac ako hĺbka vnikania röntgenu tak použitie  $\theta/2\theta$  má výhodu väčšej presnosti v následnej fázovej analýze. Názorné porovnanie môžete vidieť na obr. 4.3.



**Obr. 4.3:** Názorná schéma porovnania  $\theta/2\theta$  (vľavo) a GIXRD (vpravo) geometrie v závislosti na hĺbke vnikania.

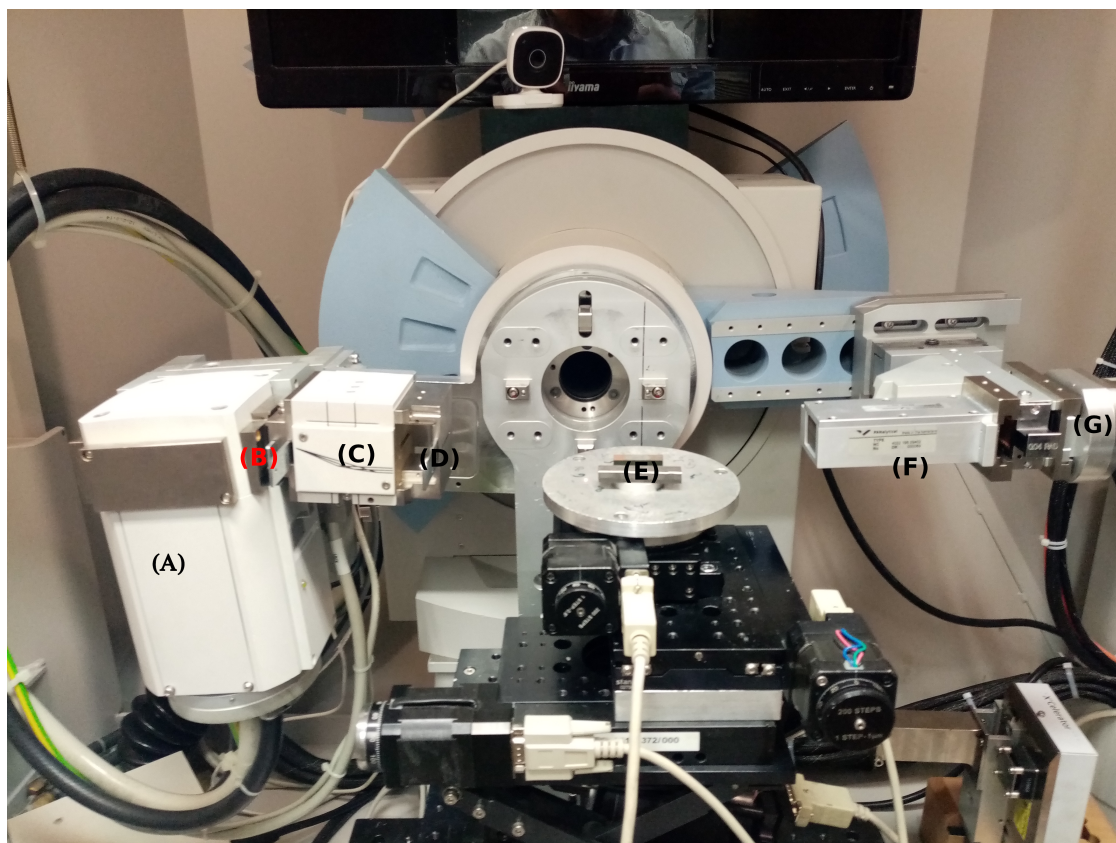
Preto pri analýze tenkých vrstiev sa použila hlavne GIXRD konfigurácia, ale na analýzu substrátu  $\theta/2\theta$  geometriu. Po získaní záznamu pomocou prístroju viz sekcia 4.3.2, bol použitý program X'Pert HighScore Plus na fitovanie záznamu a následné použitie databázy difrakčných kárt (PDF-2+). Tento program bol použitý aj na

porovnanie daných výsledkov vyhľadávania a difrakčného záznamu pomocou difrakčných maxim nájdených na difrakčnom zázname po fitovaní.

Druhá technika, ktorá bola použitá na analýzu, je zisťovanie hrúbky tenkých vrstiev pomocou reflektivity, viz sekcia 3.4.4. Pomocou jednoduchého vzorca (3.15) zistíme hrúbku tenkých vrstiev hľadaním interferenčných maxim. Pri meraní tohto typu je najviac dbané na rovnosť vzorky, preto ako bolo spomínané v sekcii 4.1 boli prvé dva vzorky cielené ako analýza mechanického lisovania na vlastnosti tenkých vrstiev a substrátu. Z tohto dôvodu vznikol nápad na vzorku, ktorá bude označovať ideálny stav tenkých vrstiev na ideálnom substráte a to na skle, ktoré spĺňa podmienky dobrej reflexie a interferencie žiarenia.

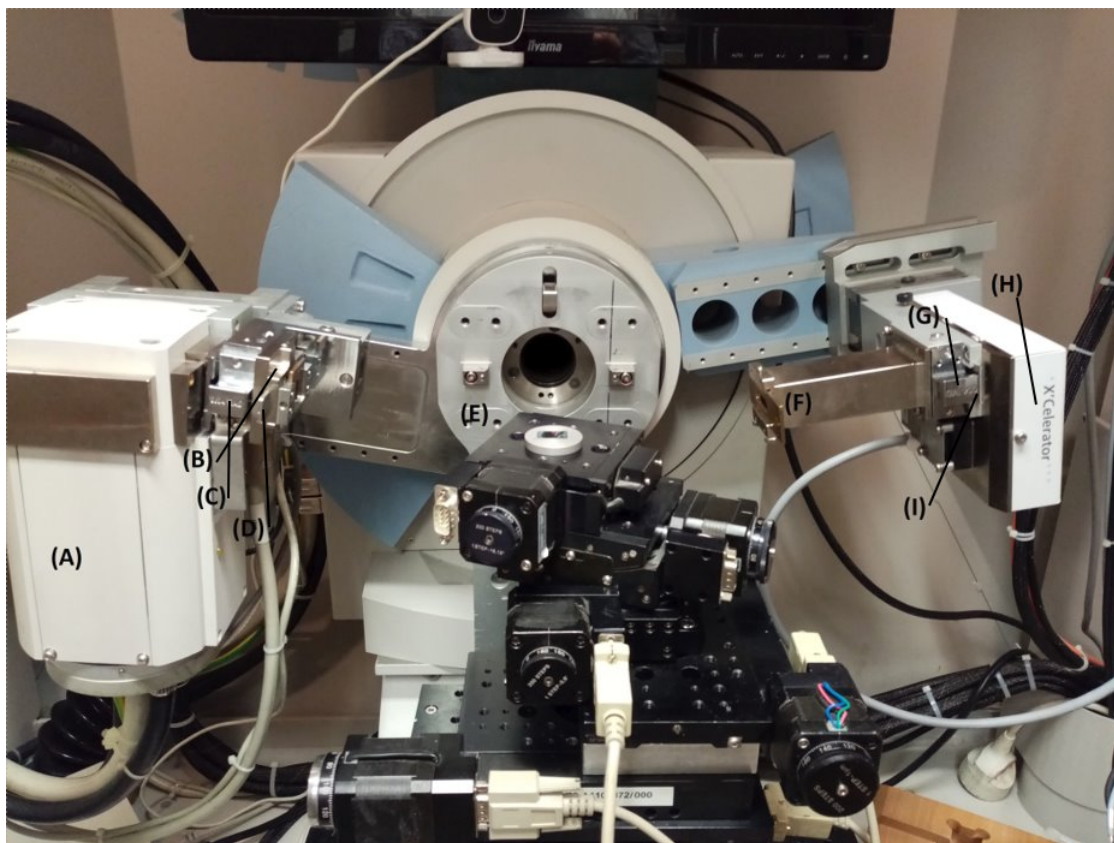
### 4.3.2 Experimentálne usporiadanie, XPert PRO MPD

Prístroj používaný pre röntgenovú analýzu je XPERT PRO MPD, ktorého komora je zobrazená na obr. 4.4. V tomto obrázku možno vidieť konfiguráciu používanú pri väčšine röntgenových analýz na tenkých vrstvách a to konkrétne konfigurácia GIXRD. Ako bolo spomínané v sekcii 3.4.2 tak na analýzu vrstiev používame Göbelové zrkadlo (viacvrstvé, parabolické, dĺžky 55,3 mm) spolu s „parallel plate“ kolimátorom (kolmým k Sollerovým clonám).



**Obr. 4.4:** Difraktometer s usporiadaním na GIXRD geometriu, kde A - zdroj žiarenia (röntgenka s kobaltovou (Co) anodou), B - divergentná clona, C - Göbelové zrkadlo, D - maska (Fixed incidence beam mask), E - vzorka, F - „parallel plate“ kolimátor (kolmý k Sollerovým clonám), G - bodový detektor.

Druhú konfiguráciu používanú pri analýze vidíte na obr. 4.5. Táto konfigurácia sa používa na  $\theta/2\theta$  scan, ktorý sa pri tenkých vrstvách používa skôr na analýzu substrátu ako na tenkú vrstvu kôli informácii, ktorú daný scan obsahuje. V tejto konfigurácii bola použitá Sollerova clona (0,04 rad) a polohový RTMS (Real Time Multiple Strip) detektor X'Celerator.



**Obr. 4.5:** Difraktometer s usporiadaním na  $\theta/2\theta$  geometriu, kde A - zdroj - röntgenka s kobaltovou (Co) anodou, B - Fixed Divergence Slit Holder, C-Sollerova clona (0,04 rad), D - divergentná clona, E - vzorka, F - štrbina v difraktovanom zväzku, G - Sollerova clona (0,04 rad), H - polohový RTMS (Real Time Multiple Strip) detektor X'Celerator, I -  $\beta$ -filter.

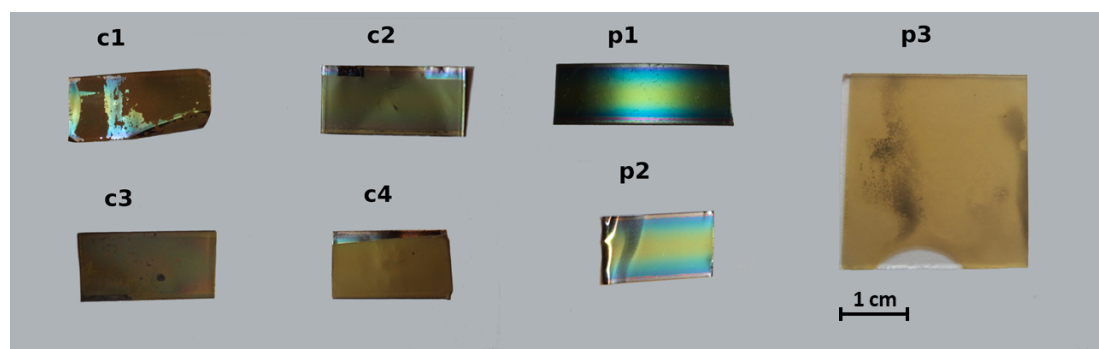
Analýza tenkých vrstiev pomocou röntgenu prináša veľa užitočných informácií o vzorkách, ale zároveň prináša prekážky, na ktoré sa musí dbať pri príprave merania. V prípade GIXRD geometrie je ťažšie správne nastaviť vzorku na pomyselnú fokusačnú kružnicu, čo sa dosahuje pomocou omega scanu. Tento scan sa používa spoločne s technikou polovice intenzity, ktorá presne určuje vertikálnu polohu vzorku.

# Kapitola 5

## Výsledky a diskusia

### 5.1 Vzorky

V priebehu experimentálnej časti práce sa mnou podarilo naniesť niekoľko vzoriek, ktoré vidíte na obr. 5.1. Ako bolo spomínané v podkapitole o subtrátoch, tak prvé dva vzorky boli cieľené ako analýza pôsobenia lisovania na výslednú rentgenovú analýzu (vzorky c1 a c2). Na ďalšie nanášané vzorky bolo použité lisovanie (vzorky c3 a c4). Parametre nanášania týchto vzoriek sú v tab. 5.1 a parametre difrakčnej analýzy sú v tab. 5.2 a 5.3. Ako je vidieť z tabuľky, pri každom nanášaní boli dosahované približne rovnaké podmienky (jednotlivé tlaky sa líšia kôli používaniu rôznych teplôt substrátov). Pretože jedným z cieľov práce bolo porovnanie nanášania pri rôznych teplotách substrátu. Pri vzorke c3 je vidieť, že parameter urýchľovacieho napätia bol rozdelený na dva časy, to bolo spôsobené dočasnou nefunkčnosťou IJD systému, ktorá vznikla v priebehu nanášania.



Obr. 5.1: Fotografia vzoriek tenkých vrstiev a subtrátov.

Dalšie vzorky sú pomocné, ktoré boli použité na analýzu tenkých vrstiev. Konkrétne vzorka p1 a p2 boli použité ako doplnková analýza vplyvu lisovania na štruktúru substrátu. Posledná vzorka p3 bola použitá pri analýze hrúbky tenkej vrstvy, vďaka tomu, že táto vzorka bola nanosená na rovnejšom substráte (sklíčko). Tým pádom by sa mal zmenšiť efekt nerovnosti, ktorý vzniká pri použití klasickej niklovej pásy. Parametre nanášania sú opäť v tab. 5.1 a difrakčnej analýzy sú v tabuľkách 5.2 a 5.3.

**Tabuľka 5.1:** Parametre použité pri nanášaní vzoriek tenkých vrstiev pomocou IJD systému.

Označenie Vzorky	c1	c2	c3	c4	p3
Čistiaci tlak [mBar]	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$
Vzdialenosť terčiek a katódy IJD [mm]	3	4	3	4	2,5
Urýchľovacie napätie [kV]	20	20	20(4 min), 15(16 min)	15-16	15
Frekvencia pulzov [Hz]	20	20	20	20	20
Materiál terčičku	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>
Substrát	Zliatina niklu	Zliatina niklu	Zliatina niklu	Zliatina niklu	Skličko
Pracovný tlak [mBar]	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
Pracovný čas [min]	20	20	20	20 + 2	20 + 2
Teplota substrátu [°C]	Izbová teplota	Izbová teplota	700 ± 30	730 ± 30	Izbová teplota

**Tabuľka 5.2:** Parametre použité pri rentgenovej analýze vzoriek c1, c2, c3 a c4, kde Ref značí záznam z analýzy pomocou reflektivity a  $\alpha$  značí uhol dopadu.

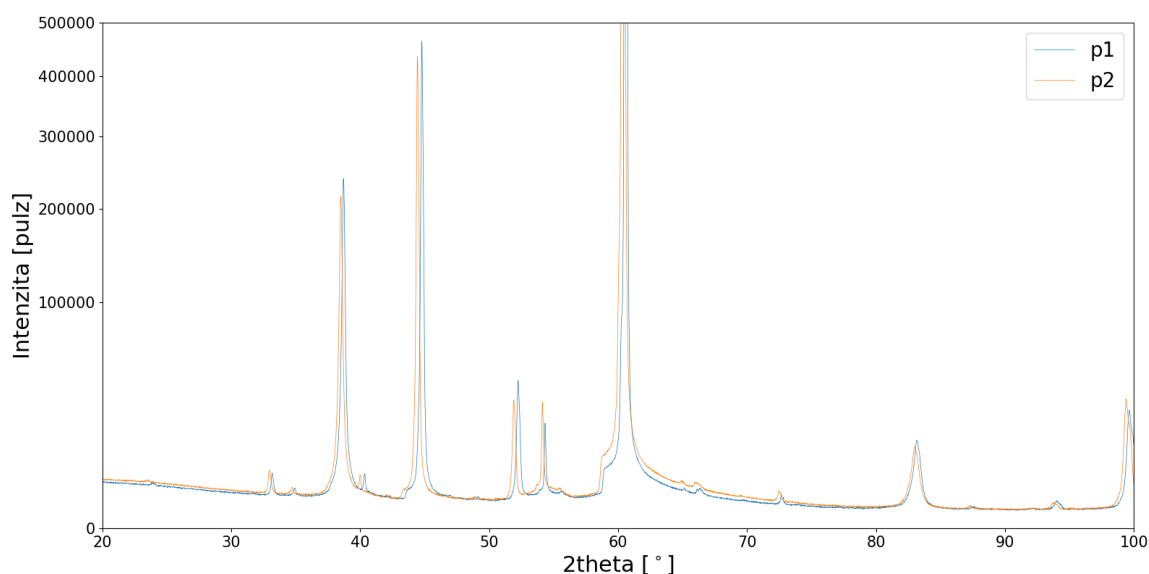
Označenie Vzorky	c1-GIXRD	c1-Ref	c2-GIXRD	c2-Ref	c3-GIXRD	c3-Ref	c4-GIXRD	c4-GIXRD	c4-Ref
Rozsah [ $^{\circ}2\theta$ ]	10-100	0,2-4	10-100	0,2-4	10-100	0,2-4	20-90	10-100	0,2-4
Čítací čas [s]	11	5	18	5	18	5	50	18	5
Krok [ $^{\circ}$ ]	0,07	0,003	0,11	0,003	0,11	0,003	0,15	0,11	0,003
Uhol dopadu $\alpha$ [ $^{\circ}$ ]	0,5; 1,0; 1,5; 3,0	—	0,5; 1,0; 1,5; 3,0	—	0,5; 1,0; 1,5; 3,0	—	0,5	1,0; 1,5; 3,0	—

**Tabuľka 5.3:** Parametre použité pri rentgenovej analýze vzoriek p1, p2, p3 a c4, kde Ref značí záznam z analýzy pomocou reflektivity. (1) - väčšia maska (10 mm), (2) - menšia maska (4 mm), (3) predstavuje presnejší záznam s väčším krokom a dlhším časom tej istej vzorky.

Označenie Vzorky	p1- $\theta/2\theta$	p1-GIXRD	p2-Ref	p2-BB	p3-Ref(1)	p3-Ref(2)	c4-GIXRD(3)
Rozsah [ $^{\circ}2\theta$ ]	20-100	5-100	0,2-5	20-100	0,2-3,6	0,2-3,6	20-90
Čítací čas [s]	100	5	0,5	100	10	5	50
Krok [ $^{\circ}$ ]	0,0167	0,3	0,03	0,0167	0,006	0,01	0,15
Uhol dopadu $\alpha$ [ $^{\circ}$ ]	—	1,0	—	—	—	—	0,5

## 5.2 Fázová analýza

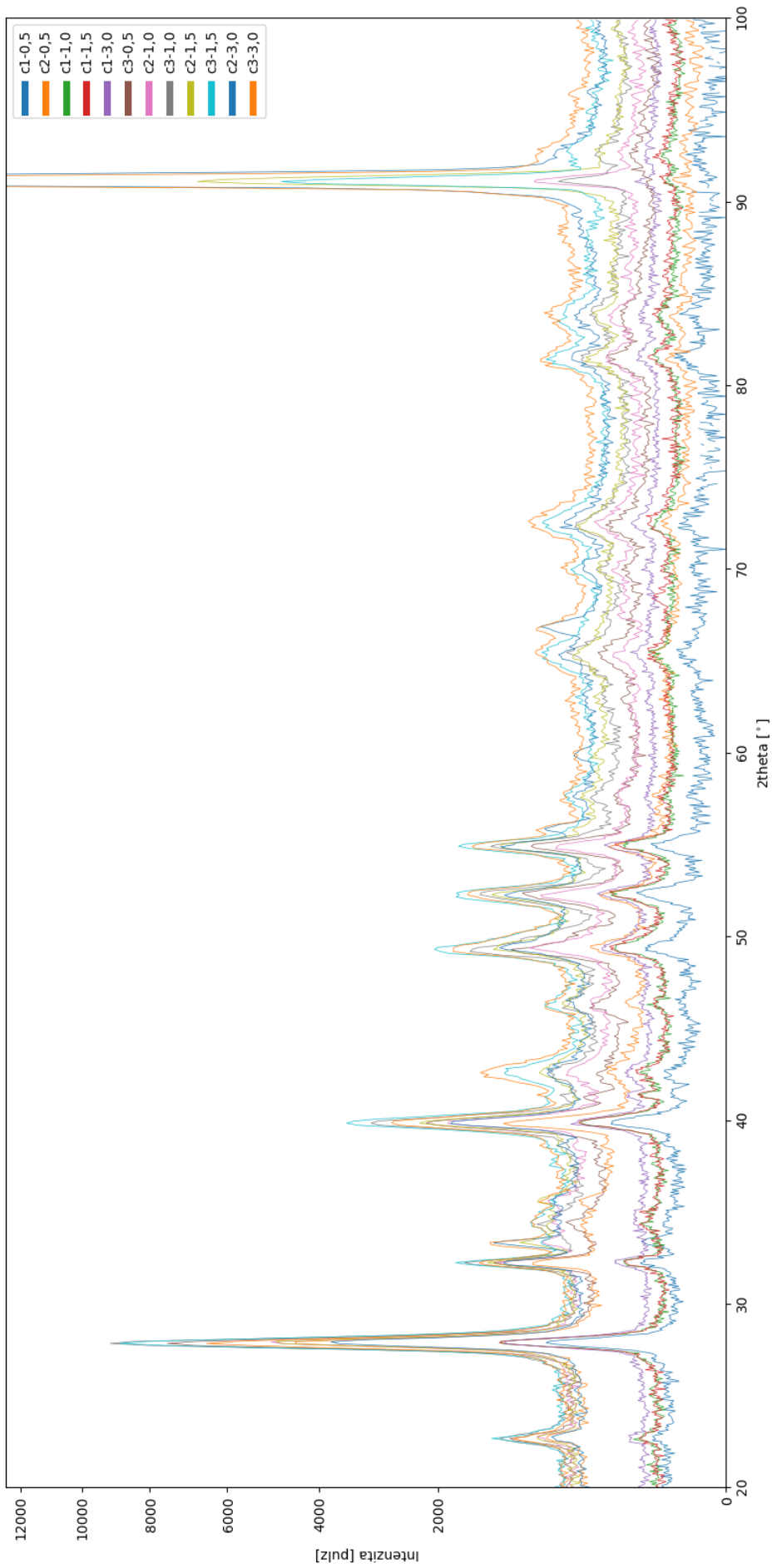
Ako bolo spomínané v sekcii 4.1, prvé dve pomocné vzorky fungujú ako analýza pôsobenia lisovania na substrát a tenkú vrstvu. Ako prvý bol použitý  $\theta/2\theta$  scan na analýzu, ktorej záznamy je možné vidieť na obr. 5.2. Tento záznam predstavuje difrakčné maximá samostatného substrátu s medzivrstvami, čo predstavuje niklová zliatina a medzivrstvy podľa sekcie 4.1. Zo záznamu je vidieť, že po lisovaní nedochádza k zmene textúry, ktorá je ako bolo spomínané veľmi výrazná pre lepšiu rast vrstiev. Týmto bolo dokázané, že nedošlo k zmene štruktúry (textúry) substrátu, čo by mohlo mať primárne vplyv na rast supravodivej vrstvy.



**Obr. 5.2:** Difrakčné záznamy  $\theta/2\theta$  scanov vzoriek p1 a p2.

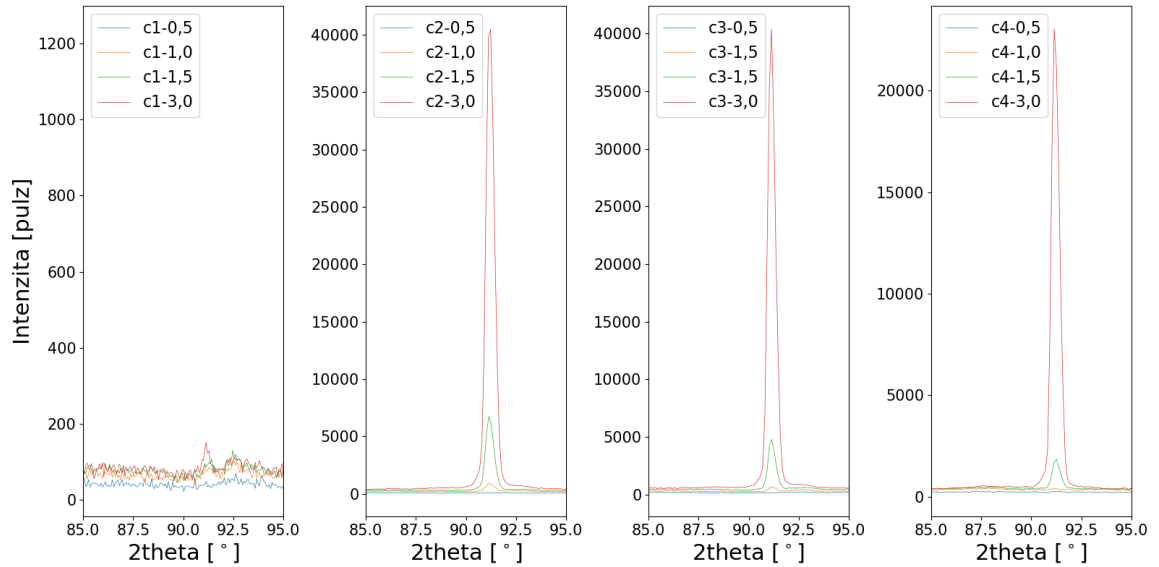
Následne bola použitá GIXRD geometria na už nanosené vrstvy so substrátom pred a po lisovaní, zisťovalo sa či lisovanie má vplyv na zmenu nanosených fáz tenkých vrstiev. Po preskúmaní záznamov z prvých dvoch vzoriek, viz obr. 5.3, kde sú v legende uvedené v poradí od menej intenzívnych po viac intenzívne a čísla v legende označujú uhly dopadu. Vidíme, že daný záznam sa líši v minimálnom počte difrakčných maxim (napr.  $67^\circ$ ). Túto skutočnosť môžeme prisudzovať textúre vrstvy, ktorá je očakávaná. Tiež rozdielny počet difrakčných maxim pri dvoch vzorkách môže byť spôsobené použitím izbovej teploty, ktorá nie je ideálna na nanášanie tohto materiálu preto tam mohli vzniknúť napríklad oxidy, ktoré sa líšia iba stechiometrickými koeficientami. Tým pádom mohli vzniknúť difrakčné maximá, ktoré sú navyše ku predchádzajúcim záznamom. Preto z tejto časti je usudzované, že na rast tenkých vrstiev nemá vplyv na lisovanie substrátu a preto je možné naďalej používať lisovacia techniku na zlepšenie vlastností substrátov.

Predtým než je prevedená fázová analýza je potrebné sa pozrieť na obr. 5.3, kde je možné vidieť, že difrakčné záznamy prvých troch vzoriek (c1, c2 a c3) sa líšia medzi sebou iba v niekoľkých častiach a to pri uhle  $91^\circ$ . Toto difrakčné maximum má tendenciu stúpajúcej intenzity ku zvyšujúcemu uhlu dopadu  $\alpha$ , viz obr. 5.4.



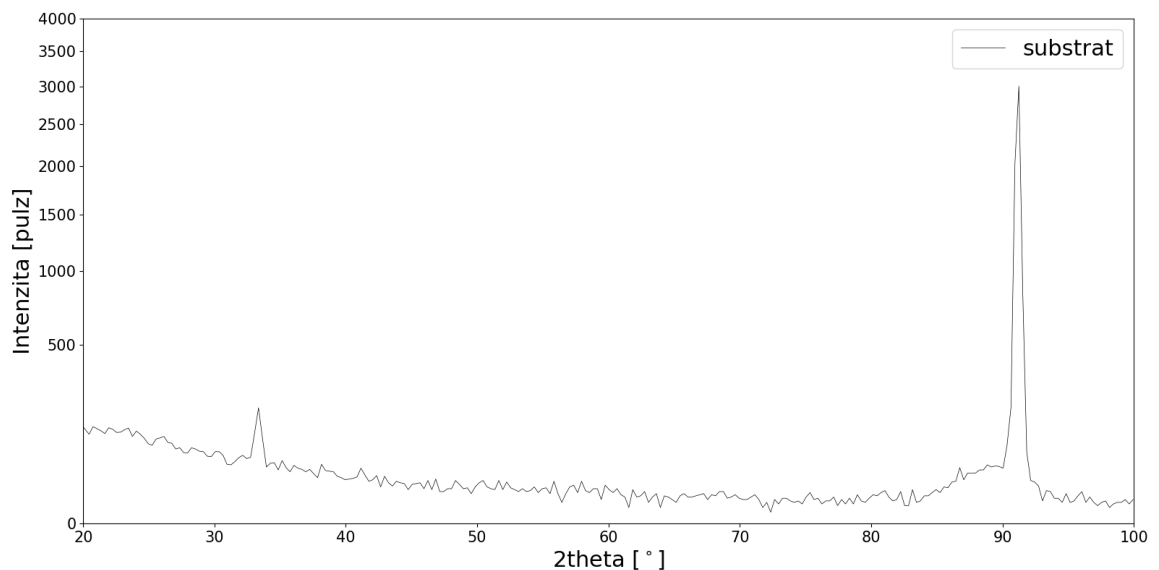
**Obr. 5.3:** Difrakčné záznamy fázových analýz vzoriek c1, c2 a c3.





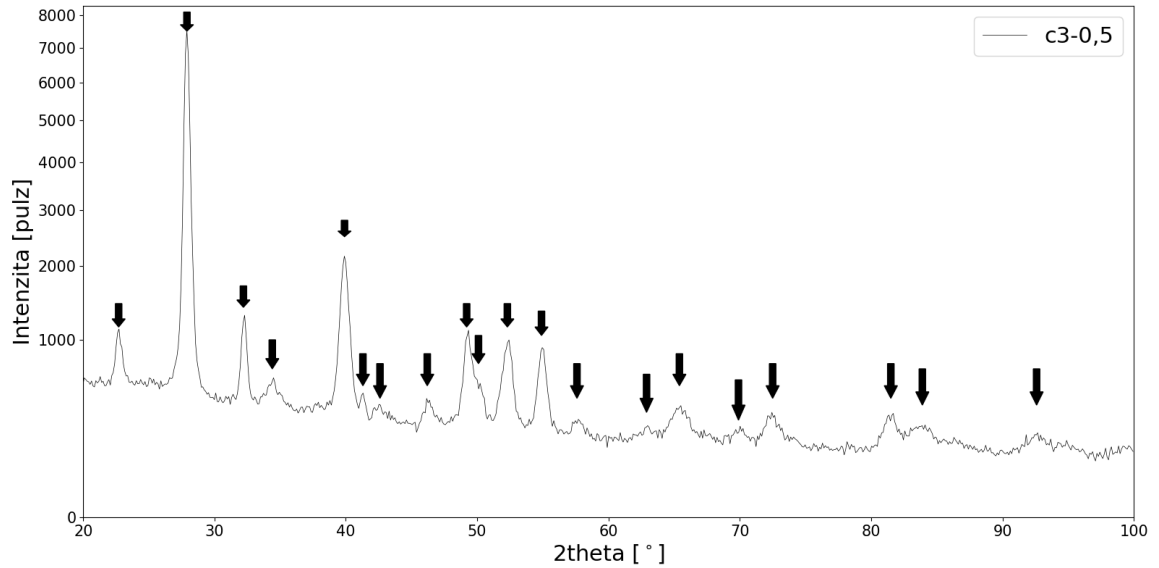
**Obr. 5.4:** Porovnanie niklového difrakčného maxima v okolí  $91^\circ$  pre vzorky c1, c2, c3 a c4.

Vzhľadom na fakt, že sa zvyšuje intenzita spomínaného difrakčného maxima na  $91^\circ$  pri zvýšení uhlu dopadu (tým pádom sa zvýši hĺbka ožiarenia), bola vykonaná fázová analýza na samostatnom substráte. Záznam je možné vidieť na obr. 5.5, kde tieto difrakčné maximá prisudzujeme podložke a difrakčné maximum na  $91^\circ$  prisudzujeme danej niklovej zliatine. Pri uhle dopadu  $0,5^\circ$  nie je difrakčné maximum viditeľné a z toho usudzujeme, že väčšina ožiareného objemu sa nachádza v tenkej vrstve. Zo zvyšujúcim sa uhlom dopadu sa ožiarený objem viac dostáva do substrátu a preto sa zvyšuje intenzita difrakčného maxima. Z tohto javu sa preto dá vypočítať približná hrúbka vrstvy. Viac informácií je možné nájsť v nasledujúcej sekcii. Tým pádom toto difrakčné maximum môžeme eliminovať z fázovej analýzy, pretože pochádza od substrátu. Po priradení tohoto difrakčného maxima ku podložke, môžeme usúdiť že záznamy prvých troch vzoriek pod štyroma uhlami dopadu majú minimálny



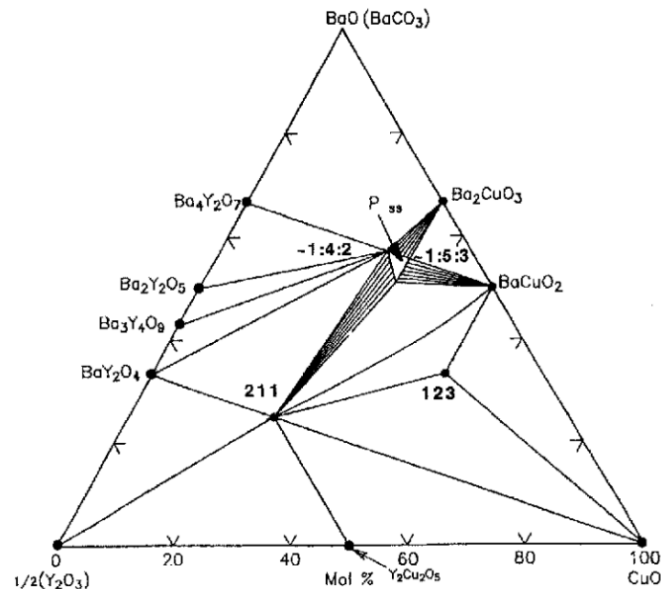
**Obr. 5.5:** Difrakčný záznam GIXRD geometrie na vzorke p1.

rozdiel. Preto na ukážku fázovej analýzy bol vybraný jeden záznam a to záznam vzorky c3 s dopadovým uhlom  $\alpha = 0,5^\circ$ , ktorý je vidieť na obr. 5.6.



**Obr. 5.6:** Difrakčný záznam vzorky c3, kde čierne šípky označujú nájdené difrakčné maximá.

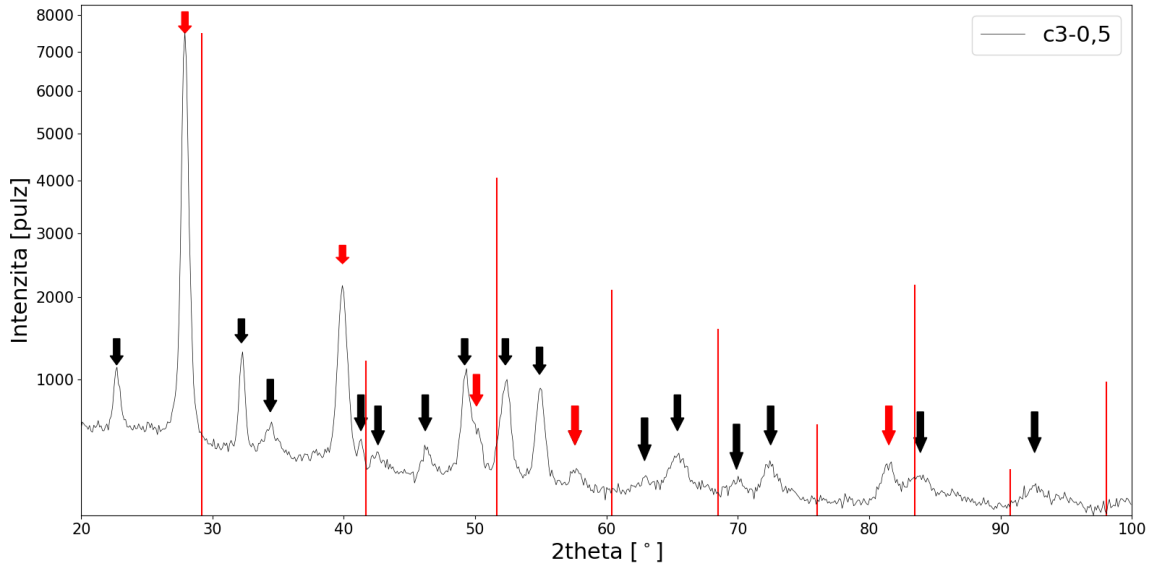
Pri fázovej analýze bol primárne používaný fázový diagram, uvedený na obr. 5.7. Vidíme na ňom možný výskyt fázy  $\text{BaCO}_3$ , čiže by bolo rozumné pridať uhlík C ako jeden z prvkov. Po konzultácii s výrobcami terčíku sme tento prvok vylúčili z analýzy, pretože je skoro nulová pravdepodobnosť výskytu uhlíku v terčíku. Daný fázový diagram tiež udáva možné fázy, ktoré môžu vzniknúť počas nanášania.



**Obr. 5.7:** Trojfázový diagram  $\text{BaO} - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ . [13]

Fázovou analýzou vzorky c3 pomocou programu X'Pert HighScore Plus sme dostali ako prvú možnú fázu, ktorá vzniká je samostatné bárium, viz obr. 5.8. Určovanie tejto fázy bolo sťažené v tom, že podľa záznamu v databáze PDF-2 nesedelo ani najviac intenzívne difrakčné maximum (nachádzajúce sa na  $28^\circ$ ) o približne  $1,3^\circ$ .

Tento posun je možné prisudzovať iným mriežkovým parametrom, väčším o cca 3.4 % (tuhý roztok bária s ďalšími prvkami, poprípade zostatkové napätie). Po započítaní týchto mriežkových parametrov sa potom pozícia analyzovaných difrakčných maxim zhoduje s tabelovanými hodnotami. Otázka zostáva či bárium je schopné existovať v tenkej vrstve samostane, alebo či sa vyskytuje skôr v nejakom oxide, podľa obr. 5.7 napríklad BaO.

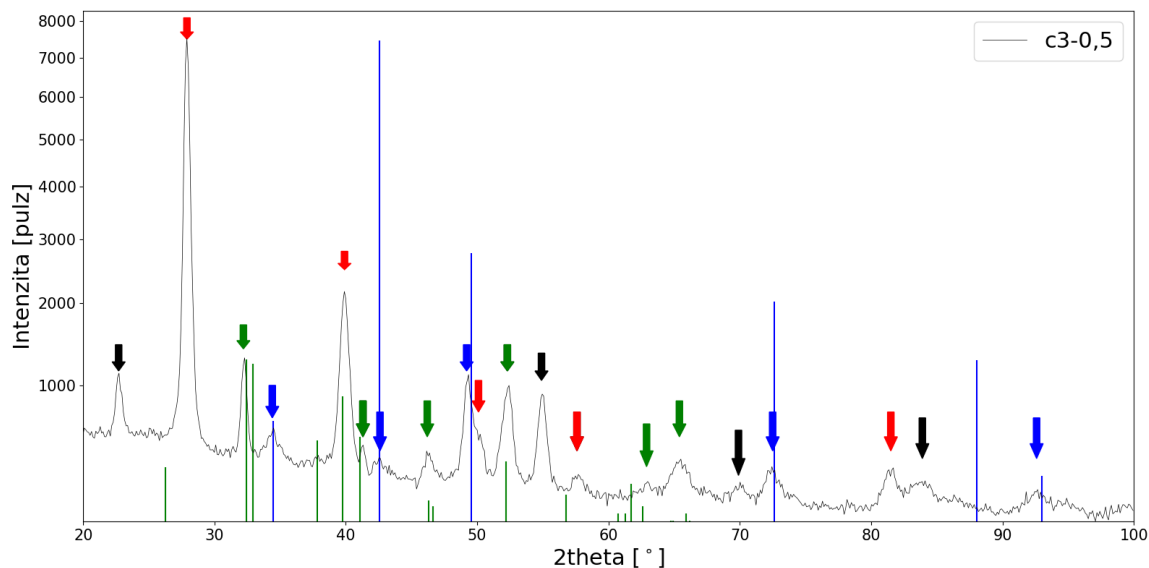


**Obr. 5.8:** Porovnanie tabelovaných (červené čiary) a vypočítaných (červené šípky) difrakčných maxim bária analyzovanej vzorky c3 s dopadovým uhlom  $\alpha = 0,5^\circ$ , kde čierne šípky označujú stále nepriradené difrakčné maximá.

Dalšia bola priradená fáza  $\text{Cu}_2\text{O}$  a následná fáza bola  $\text{Ba}_3\text{CuO}_4$ . Použitie oboch kárt vidieť na obr. 5.9, kde sme priradili difrakčné maximá. Tiež je ale možné že dané fázy budú mať iné stechiometrické koeficienty, napríklad  $\text{Cu}_2\text{O}$  môže byť zameniteľné za  $\text{CuO}$ , ktoré má zhodné najintenzívnejšie difrakčné maximá.

Ostávajúce difrakčné maximá vidieť na obr. 5.9 vykreslené čiernou farbou. Tieto difrakčné maximá priradujeme fázy  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ , viz obr. 5.10. Čo sa týka tohto určenia, je možné, že daná fáza bude reálne iná hlavne v stechiometrických koeficientoch. Dôvod toho je, že karty podobných fáz majú záznamy podobného typu, kedy je tam veľa nízko intenzívnych difrakčných maxim a tým pádom určenie sa stáva ťažším. Taktiež je očakávané, že daná vrstva bude texturovaná, preto difrakčné maximá môžu mať výrazne odlišnú intenzitu ako sú v kartách uvádzané.

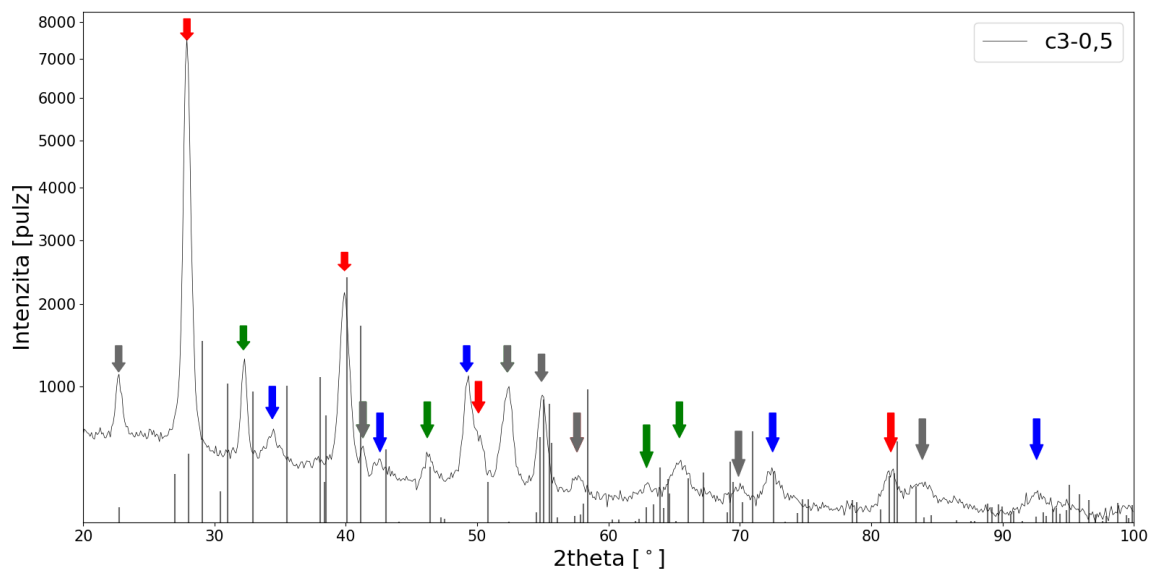
V teoretickej časti sa spomínalo, že zvyšovanie teploty substrátu má tendenciu meniť fázové zloženie nanesej vrstvy. Keď sa pozrieme na parametre nanášania, tak je zjavné že pri prvých dvoch vzorkách nebola očakávaná zmena fázového zloženia. Ale pri vzorke c3, teplota substrátu sa pohybovala v okolí  $700^\circ\text{C}$ , preto bolo očakávané, že nastane zmena fázového zloženia. Ako je uvedené v predchádzajúcich odsekoch o fázovom zložení pri prvých troch vzorkách nedošlo ku significantnej zmene fázového zloženia. Predpokladané dôvody chýbajúcej zmeny vo fázovom zložení pri vzorke c3 sú nedostatočne vysoká teplota substrátu, ktorá sa pohybuje v rozmedzi desiatok stupňov v okolí  $700^\circ\text{C}$ , čo mohlo spôsobiť, ako bolo spomínané sekcií 2.2, nedosiahnutie stavu, kedy je nanášaná supravodivá vrstva. Další dôvod môže byť prerušenie nanášania po niekoľkých minútach, čo bolo spôsobené technickým



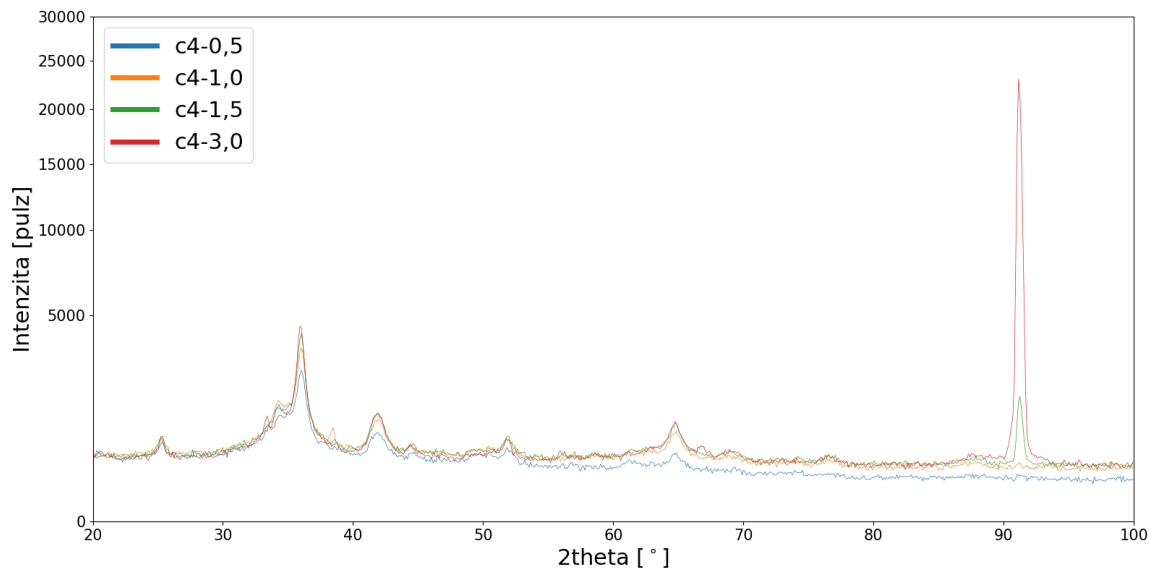
**Obr. 5.9:** Porovnanie tabelovaných (vertikálne čiary) a určených (šípky) difrakčných maxím  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_3\text{CuO}_4$  analyzovanej vzorky c3 s dopadovým uhlom  $\alpha = 0, 5^\circ$ , kde červená - bárium, zelená -  $\text{Ba}_3\text{CuO}_4$ , modrá -  $\text{Cu}_2\text{O}$ , čierná - nepriradené.

problémom nanášacieho systému. To spôsobilo vystavenie nedokončenej vrstvy kyslíku a tým pádom mohlo dôjsť ku oxidácii, čím sa mohli vytvoriť na povrchu nedokončenej vrstvy oxidy daných prvkov materiálu. Z týchto dôvodov bolo rozhodnuté naniest ďalšiu vrstvu, ktorá nebude už prerušovaná a tým sa zníži efekt oxidácie, a taktiež sa zvýši teplota o ďalšie desiatky pre zvýšenie šance naniest supravodivú vrstvu.

Po nanosení boli znova porovnané záznamy pod rôznymi uhlami, viz obr. 5.11. Bolo taktiež usúdené, že sa záznamy vo väčšine difrakčných maxím zhoduje, až



**Obr. 5.10:** Porovnanie tabelovaných (vertikálne čiary) a vypočítaných (šípky) difrakčných maxím  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  analyzovanej vzorky c3 s dopadovým uhlom  $\alpha = 0, 5^\circ$ , kde červená - bárium, zelená -  $\text{Ba}_3\text{CuO}_4$ , modrá -  $\text{Cu}_2\text{O}$ , šedá -  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ .

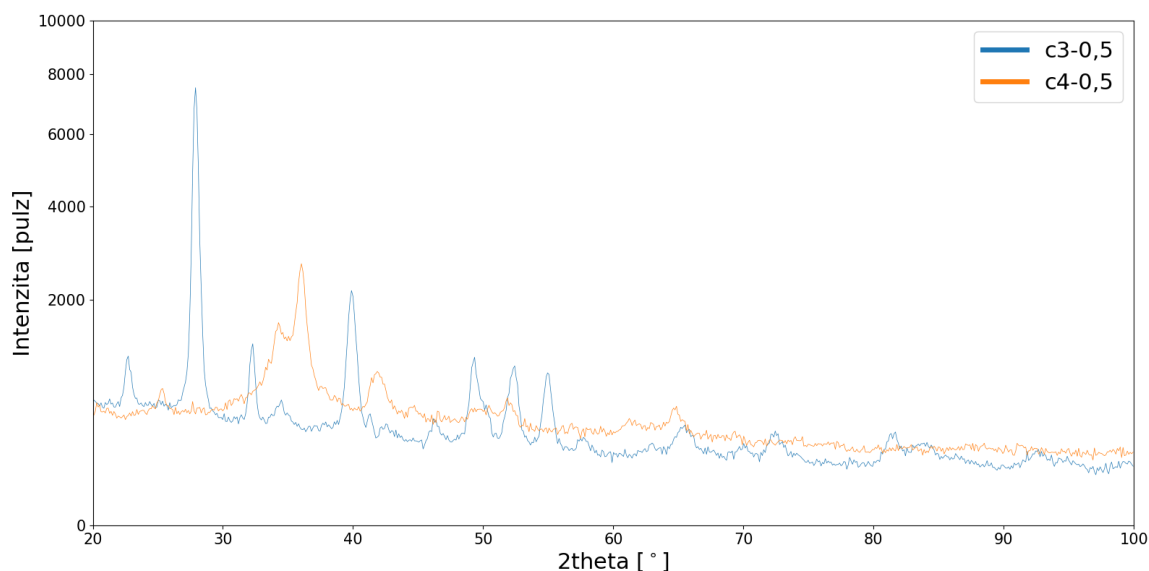


**Obr. 5.11:** Porovnanie záznamov fázovej analýzy vzorky c4 pri všetkých dopadových uhloch.

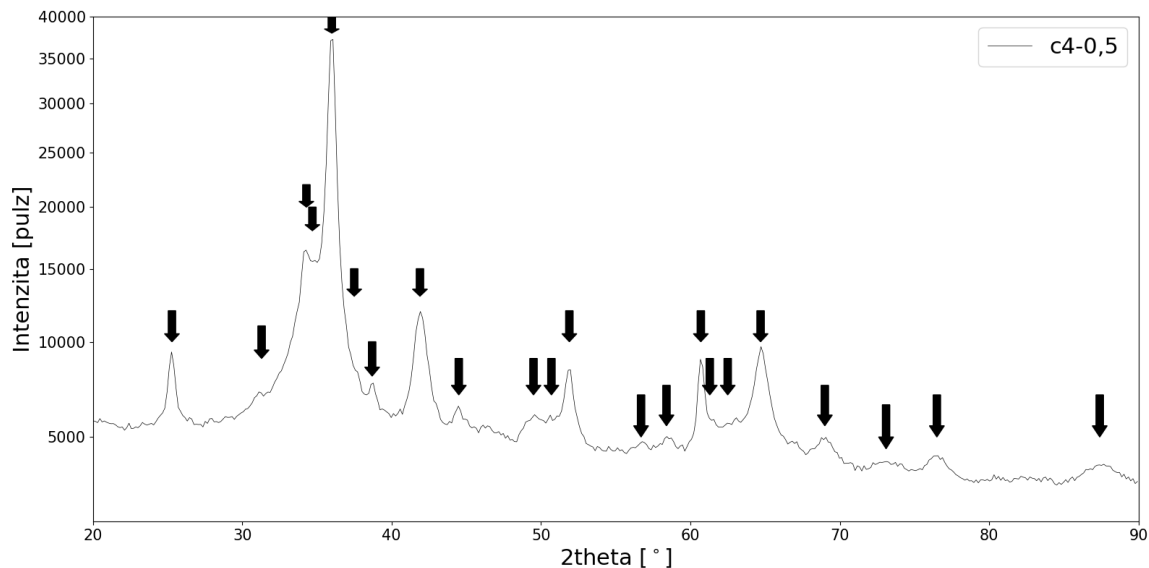
na difrakčné maximum v  $91^\circ$ , ktoré nám poukazuje na zväčšujúcu sa hĺbku vnikania. Preto bude v nasledujúcej analýze používaný uhol dopadu  $0,5^\circ$ .

Po porovnaní záznamov vzoriek c3 a c4, viz obr. 5.12, je zjavné, že žiadaná zmena vo fázovom zložení pravdepodobne nastala, pretože sa záznamy nezhodujú okrem difrakčného maximá na  $91^\circ$ , ktorý je možné vidieť na obr. 5.11, čo ale neovplyvňuje fázové zloženie vrstvy. Preto bola vykonaná ďalšia fázová analýza na tejto vzorke.

Zo skúseností predchádzajúcej fázovej analýzy bola vzorka c4 znova nameraná tentokrát už s väčším krokom, a dlhším časom stráveným na jednom bode. Dôvodom bolo zlepšenie následnej fázovej analýzy, pretože v programe X'Pert HighScore Plus sa ako prvé stanovuje pozadie. Pri prvých fázových analýzach bolo pozadie vždy



**Obr. 5.12:** Porovnanie záznamov fázovej analýzy vzoriek c3 a c4 s dopadovým uhlom  $\alpha = 0,5^\circ$ .

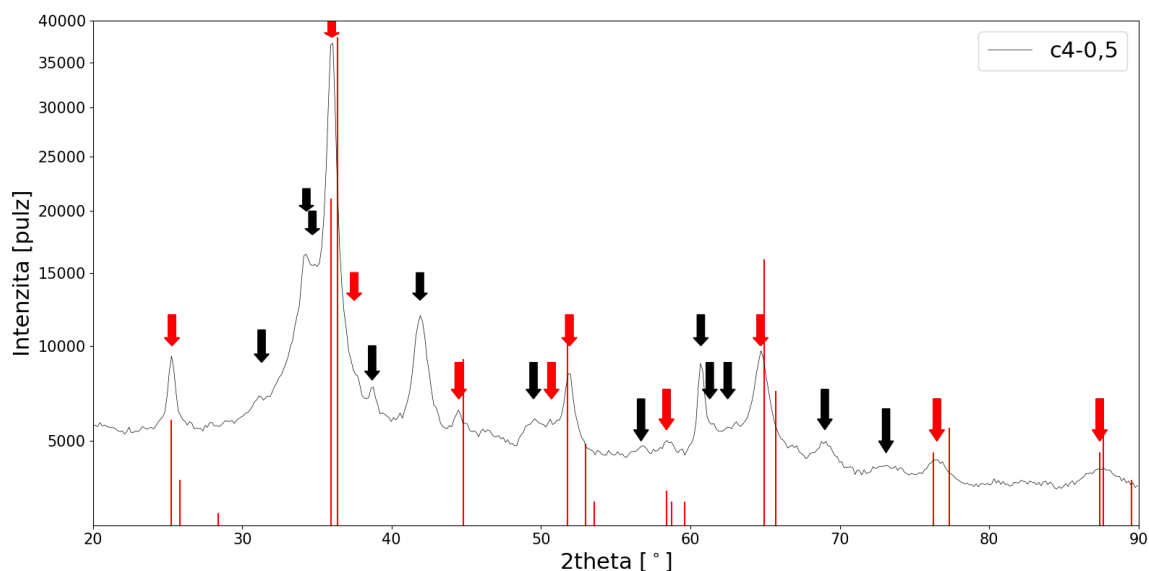


**Obr. 5.13:** Záznam z fázovej analýzy vzorky c4, kde bol použitý presnejší záznam a čierna predstavuje difrakčné maximá.

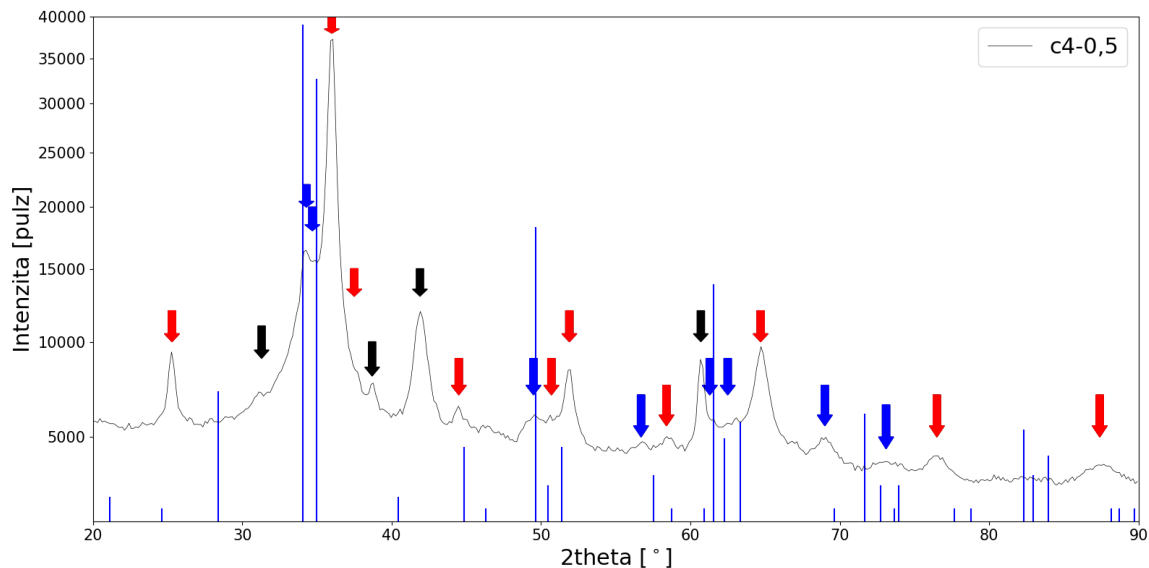
stažením, preto sa zväčšil krok aby sa zjemplil difrakčný záznam. Taktiež sa zmenšil rozsah, pretože difrakčné maximá sa nevyskytujú pre  $\alpha = 0,5^\circ$  na vyšších uhloch, viz obr. 5.11.

Bol zopakovaný proces ako pri predchádzajúcich vzorkách. Výber prvej fázy bol podľa najintenzívnejšieho difrakčného maximá, na  $36^\circ$ , ktorý určil túto fázu na  $\text{Ba}_3\text{YCu}_2\text{O}_{6,5+x}$ . Čo je podobné nášmu materiálu líšiaceho sa iba v stechiometrických koeficientoch. Porovnanie tabulovaných a nami určených difrakčných maxim je možné vidieť na obr. 5.14.

Dalšie fázy, ktoré vznikli pri nanášaní boli určené ako  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ , viz obr. 5.15, a  $\text{Cu}_4\text{Y}_2\text{O}_5$ , viz obr. 5.16.

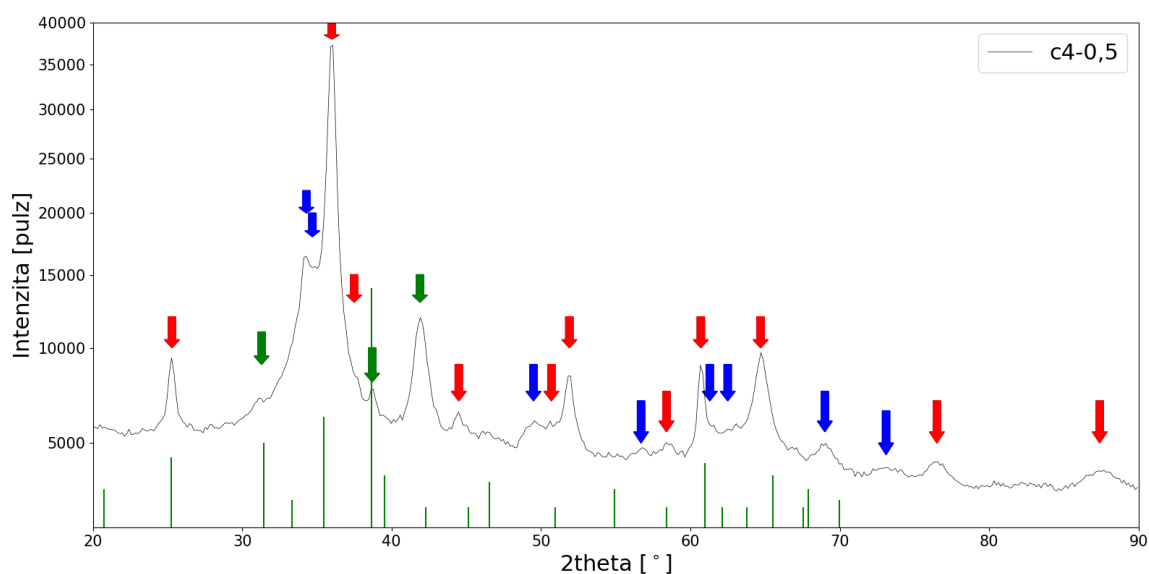


**Obr. 5.14:** Porovnanie tabelovaných (vertikálne čiary) a určených (červené šípky) difrakčných maxim  $\text{Ba}_3\text{YCu}_2\text{O}_{6,5+x}$  analyzovanej vzorky c4 s dopadovým uhlom  $\alpha = 0,5^\circ$ .



**Obr. 5.15:** Porovnanie tabelovaných (vertikálne čiary) a vypočítaných (šípky) difrakčných maxím  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$  analyzovanej vzorky c4 s dopadovým uhlom  $\alpha = 0,5^\circ$ , kde červená -  $\text{Ba}_3\text{YCu}_2\text{O}_{6,5+x}$ , modrá-  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ , čierná - nepriradené.

Všetky tieto fázy, ktoré boli určené pre túto vzorku, pokladáme za možné fázy, ktoré sa môžu vyskytovať v materiály. Rozdiely sa môžu vyskytovať v stechiometrických koeficientoch. Ďalšie možnosti, ktoré pokladáme za možné sú napríklad  $\text{Ba}_3\text{YCu}_2\text{O}_{6,5+x}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Y}_2\text{O}_5$  a  $\text{BaY}_2\text{O}_4$ , alebo tiež nejaká kombinácia oxidu medi a trojprvkovej zlúčeniny daných prvkov. Rozhodnutie priradiť fázy spomínané v predošlom odseku bolo lepšie priradenie pozície difrakčných maxím. Po väčšom skúmaní daných tabulovaných fáz sa dá tiež usúdiť, že prvá fáza sa stechiometricky môže viac približovať k nanášanému materiálu, ale použitie niektorých týchto tabulovaných záznamov by bolo nepresné. Z dôvodu veľkého množstvo z nich tvorí veľa málo intenzívnych difrakčných maxím,



**Obr. 5.16:** Porovnanie tabelovaných (vertikálne čiary) a vypočítaných (šípky) difrakčných maxím  $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$  analyzovanej vzorky c4 s dopadovým uhlom  $\alpha = 0,5^\circ$ , kde červená -  $\text{Ba}_3\text{YCu}_2\text{O}_{6,5+x}$ , zelená -  $\text{Cu}_4\text{Y}_2\text{O}_5$ , modrá-  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ .

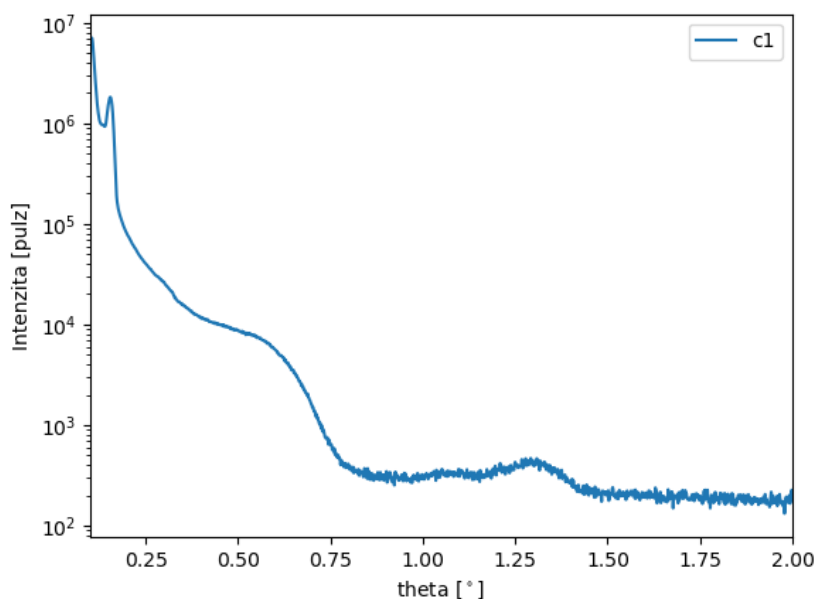
ktoré sú medzi sebou separované iba malou hodnotou. Preto pri ich použití program ihneď vyhodnotí danú fázu ako jediná v celom materiály a to z dôvodu, že priradí málo intenzívne tabulované maximá, ktorých je tam veľa hustota a tým sa efektívne zbaví väčšiny, ak nie všetkých difrakčných maxím.

Po porovnaní oboch fázových analýz a podmienok, za ktorých boli dané tenké vrstvy nanášané, je zjavné, že pri zvyšujúcej sa teplote sa mení fázové zloženie tenkých vrstiev. Konkrétna teplota pri ktorej nastáva prechod do stavu, kedy sa nanáša supravodivá alebo stechiometrický podobná fáza, sa pohybuje v okolí 700°C. Jej presné určenie je ale obtiažné kôli tomu, že nanášanie trvá rádovo desiatky minút a tým je priestor pre teplotu sa stále zvyšovať. Taktiež meranie teploty nie je presné, pretože sa meria teplota v komore ale nie teplota držiaku substrátu.



## 5.3 Analýza hrúbky vrstvy pomocou reflektivity

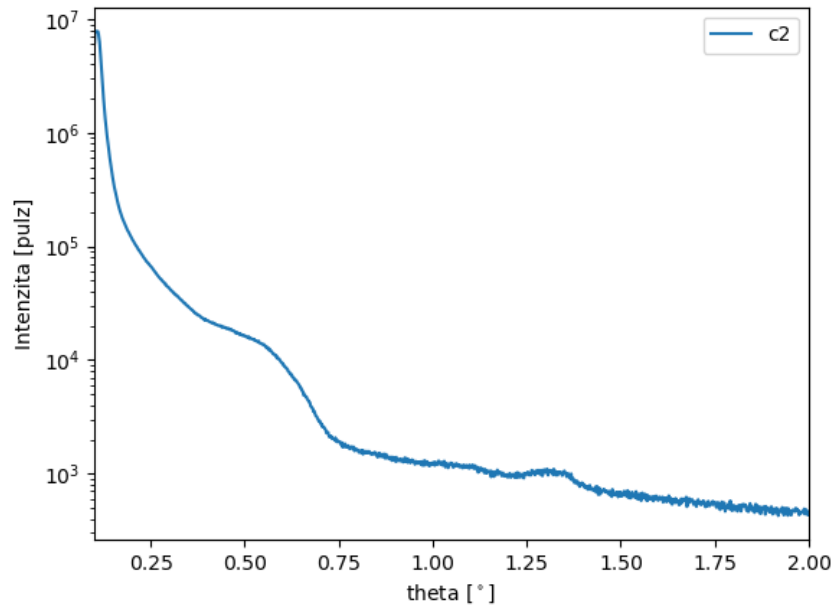
Analýza hrúbky tenkých vrstiev je zložitá procedúra obsahujúca veľa priestoru na chyby a nepresnosti. Preto ešte pred analýzou vzoriek je dobré sa pozrieť bližšie na problematiku kritického uhlu, ktorá podľa teórie v sekcii 3.4.4 určuje presný začiatok záznamu a Kiessigových oscilácií. Preto najskôr prebehol teoretický výpočet podľa teórie v sekcii 3.4.3, viac je možné nájsť v [11]. Pomocou tejto teórie je možné vypočítať kritický uhol pre  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  pre Kobaltovú röntgenku. Výpočty vypovedajú, že pre kobaltové žiarenie je kritický uhol  $0,39^\circ$ . Tento výsledok nemusí byť presný, pretože z fázovej analýzy vieme, že zloženie sa nezhododuje s nanášaným materiálom, preto sa aj hustota reálnych vzoriek bude meniť a nebude homogénna.



**Obr. 5.17:** Difrakčný záznam reflektivity vzorky c1, kde na x-ovej osi bola použitá hodnota  $\theta$  pre lepšiu vizualizáciu záznamu.

Prvotná analýza vzorky c1 pomocou tejto techniky (viz tabuľka 5.2) nepriniesla požadovaný úspech. Po analýze záznamu, možné vidieť na obr. 5.17, bolo usúdené, že problém nerovnosti substrátu vyzerá na viac komplikovanejší, preto sa prišlo na nápad lisovania vzoriek. V zázname sa nenachádza žiadny náznak Kiessigových oscilácií, ako sú prepokladané v teórii, viz sekcia 3.4.4. Na zázname sa nachádza začiatok klesania v okolí  $0,1^\circ$  a taktiež oscilácia nachádzajúca sa v okolí  $0,15^\circ$ , po porovnaní týchto dvoch hodnôt s vypočítaným kritickým uhlom došlo k nezhode. Dôvod pre nezhodu s teoretickým predpokladaním tvaru krivky (tvar pred hodnotou kritického uhlu a jeho nezhodujúca sa hodnota s výpočtom) je prisudzovaný nerovnosti vzorky a preto sa pridal ďalší dôvod ku lepšej rovnosti substrátu pri nanášaní, aby reflektívna analýza bola ovplyvňovaná čo najmenším počtom faktorov.

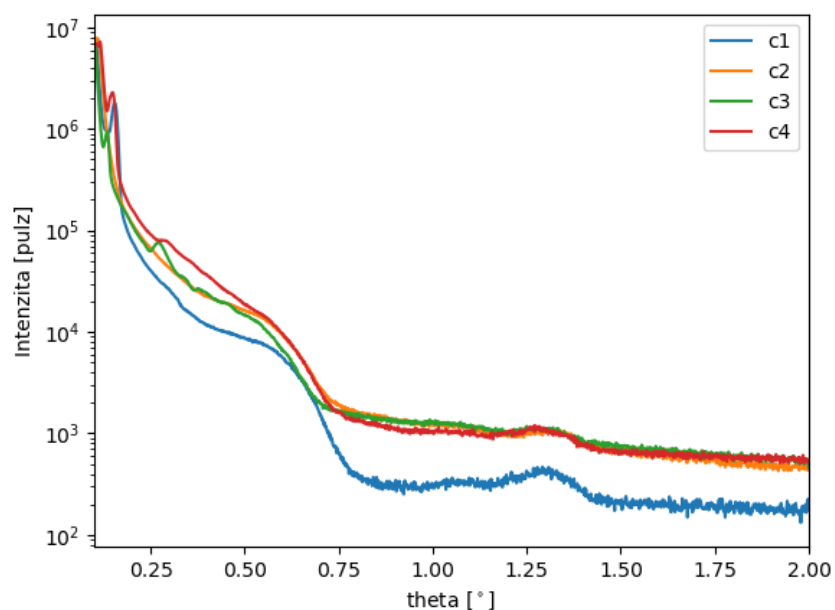
Po analýze druhej vzorky, ktorá bol už lisovaný, je možné vidieť, že oscilácia nachádzajúca sa v okolí  $0,15^\circ$  zmizla a začiatok klesania sa nachádza na približne rovnakom uhle. Dôvod zmiznutia danej oscilácie je možné vysvetliť nerovnosťou predchádzajúcej vzorky, kedy luče žiarenia pri skenovaní narazili na hranu a tým sa začal celý proces reflexie odznova. Hodnota začiatku reflexie v okolí  $0,1^\circ$  týchto dvoch vzoriek, ktorá sa nezhoduje vypočítaným kritickým uhlom, prisudzujeme



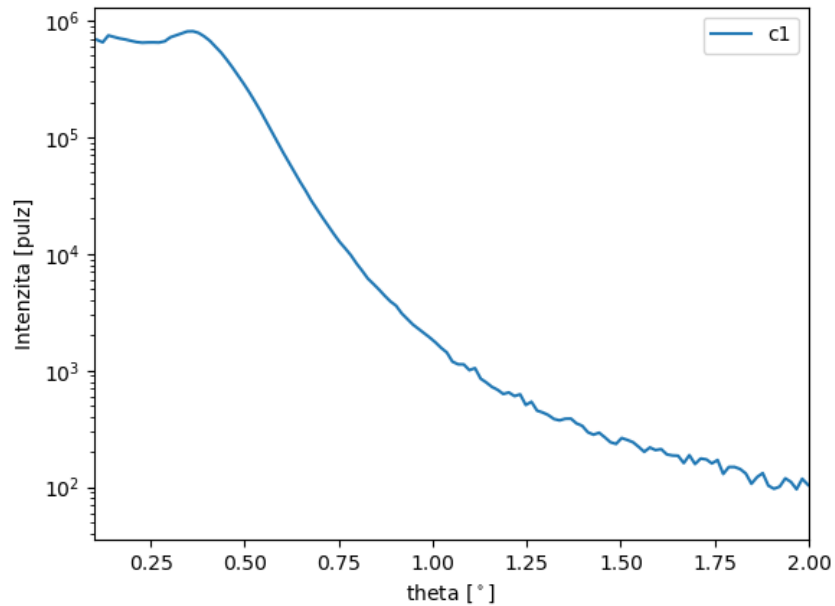
**Obr. 5.18:** Difrakčný záznam reflektivity vzorky c2.

hustote, ktorá môže byť iná podľa zloženia z fázovej analýzy. Ďalšie vysvetlenie môže byť použitie iných parametrov na difrakciu, alebo tiež nedosiahnutie rovnakých podmienok pri difrakcii (vyrovnanie s difraktometrom a vertikálna osa).

Preto po nanosení ďalších vrstiev boli znova analyzované a ich výsledky spolu s porovnaním s predchádzajúcimi je možné vidieť na obr. 5.19. Po prezretí porovnania je zjavné, že záznam vzorky c2, v ktorom sa nenachádza oscilácia v okolí  $0,15^\circ$  je



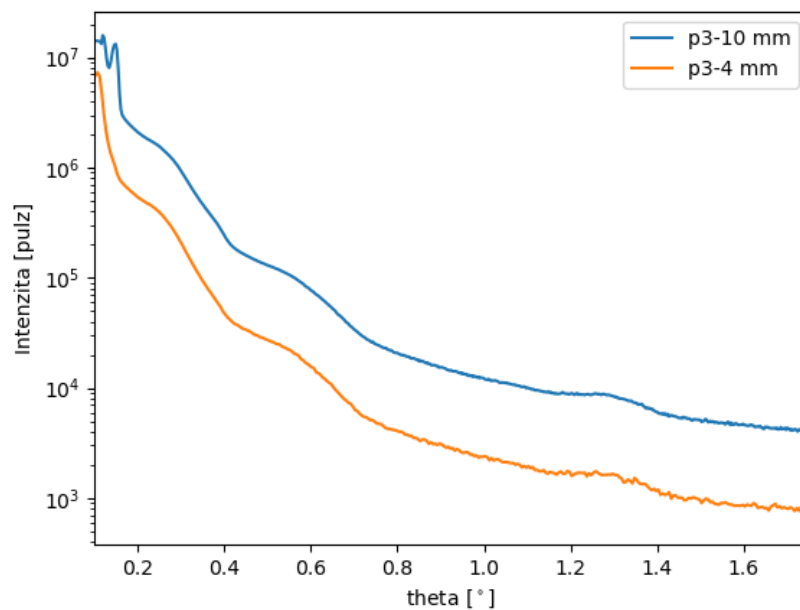
**Obr. 5.19:** Difrakčné záznamy reflektivity vzoriek c1, c2, c3 a c4.



**Obr. 5.20:** Difrakčný záznam reflektivity substrátu.

jediná medzi všetkými vrstvami. Preto tento fenomén prisudzujeme nejakej hrubej chybe vzorky alebo merania.

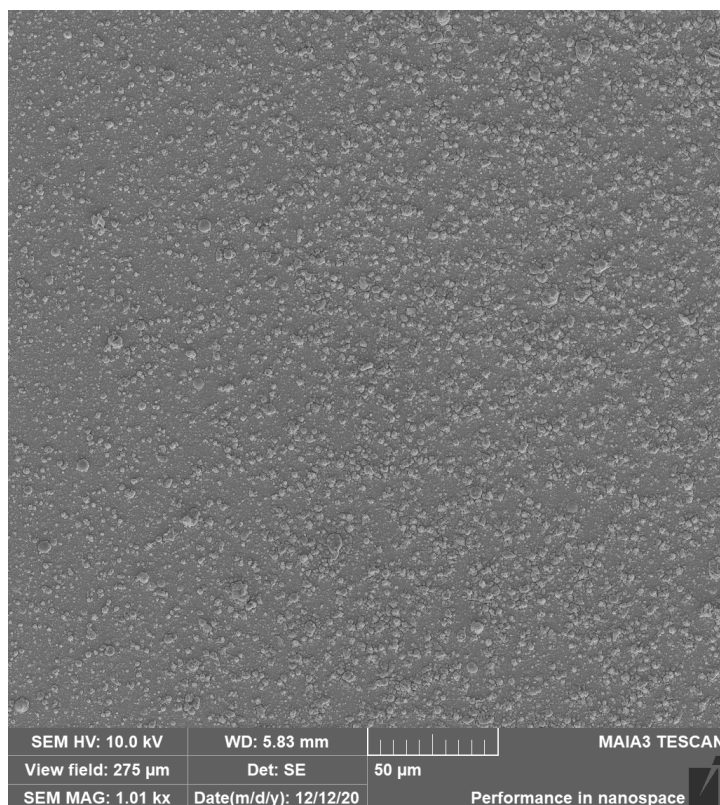
Po porovnaní všetkých záznamov v jednom grafe, viz obr. 5.19, začalo byť evidentné správanie všetkých záznamov v okolí  $0,65^\circ$  a  $1,3^\circ$ , kde sa vykytujú široké oscilácie. Preto bolo logické preskúmať samostatný substrát, aby sa overilo či sú maximá



**Obr. 5.21:** Difrakčný záznam reflektivity vzorky p3, kde na modrý záznam predstavuje väčšiu ožiarenú plochu (maska 13 mm) a červený predstavuje menšiu (4 mm).

spôsobené vrstvou alebo subtrátom. Pretože ako bolo spomínané v sekcii 4.1 niklová zliatina je pokrytá medzivrstvami. Po použití týchto dvoch interferencií ako približné dva maxima sme zistili že podľa nich a vzorca (3.15) by mala mať vrstva hrúbku niekoľko nanometrov až desiatky nanometrov, čo by odpovedalo medzivrstve. Táto hypotéza sa neoverila, po získaní analýzy subtrátu, možno vidieť na obr. 5.20, kde sa podobná tendencia neukazuje. Z toho vyplýva, že dané oscilácie sú spôsobené nanosenou vrstvou.

Ako posledné čo bolo analyzované bola istá simulácia ideálnej vzorky, a to nanášanie na sklíčku, ktoré predpokladáme za ideálne rovné. Na prvú analýzu použitá väčšia clona, aby sa maximalizovala ožiarená plocha a tiež bola použitá clona, ako pri ostatných vzorkách pre porovnanie záznamu reflektivity pri rôznych clonách.

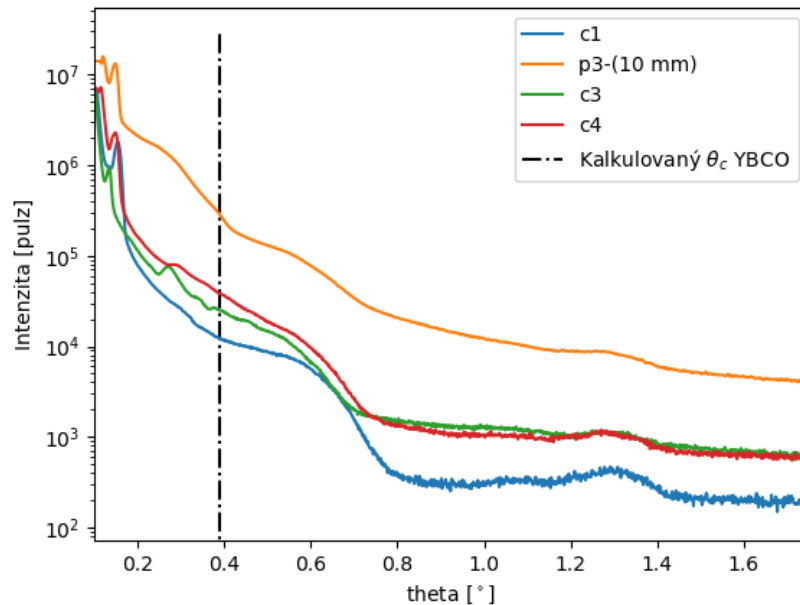


**Obr. 5.22:** SEM záznam vzorky c4, kde analýza bola spravená na Tescam MAIA3 pri urychľovacom napätí 10 kV.

Z porovnania týchto dvoch záznamov, viz obr. 5.21, je ako prvé zjavné, že použitie inej masky spôsobí, že spomínaná oscilácia v okolí  $0,15^\circ$  sa objavuje pri väčšine záznamov a preto v zázname vzoriek c2 a p3 (4 mm) prisudzujeme použitie iných difrakčných podmienok, ktoré spôsobujú stratu tejto oscilácie. Druhý poznatok z tejto analýzy bolo zistenie, že priblíženie sa ku ideálnej rovnosti nepomáha pri vzniku klasických oscilácií ako je spomínané v teórii, pokus bol použitý oscilácie  $0,25^\circ$  a  $0,55^\circ$ , ale tieto nedali žiadny výsledok, pretože tam nevystupuje oscilácia na  $0,85^\circ$ .

Po uváhe nad možnou „nefunkčnosťou“ reflektivity na tenkých vrstvách, bol vykonaný scan povrchu pomocou Rastrovacieho elektrónového mikroskopu (SEM). Táto technika odhalila, ako je možné vidieť na obr. 5.22, že povrch je tvorený istými usadeninami, ktoré nazveme droplets (kvapkami) [14]. Tieto kvapky vznikajú kondenzáciou plazmy behom depozície a svojou veľkosťou cca  $5 \mu\text{m}$  by mohli spôsobovať problémy

pri použití reflexie, ktorá je senzitivna na akúkoľvek drsnosť na povrchu, ktoré by mohli mať silnejší efekt než reflexia na povrchu a taktiež medzi tenkou vrstvou a substrátom.

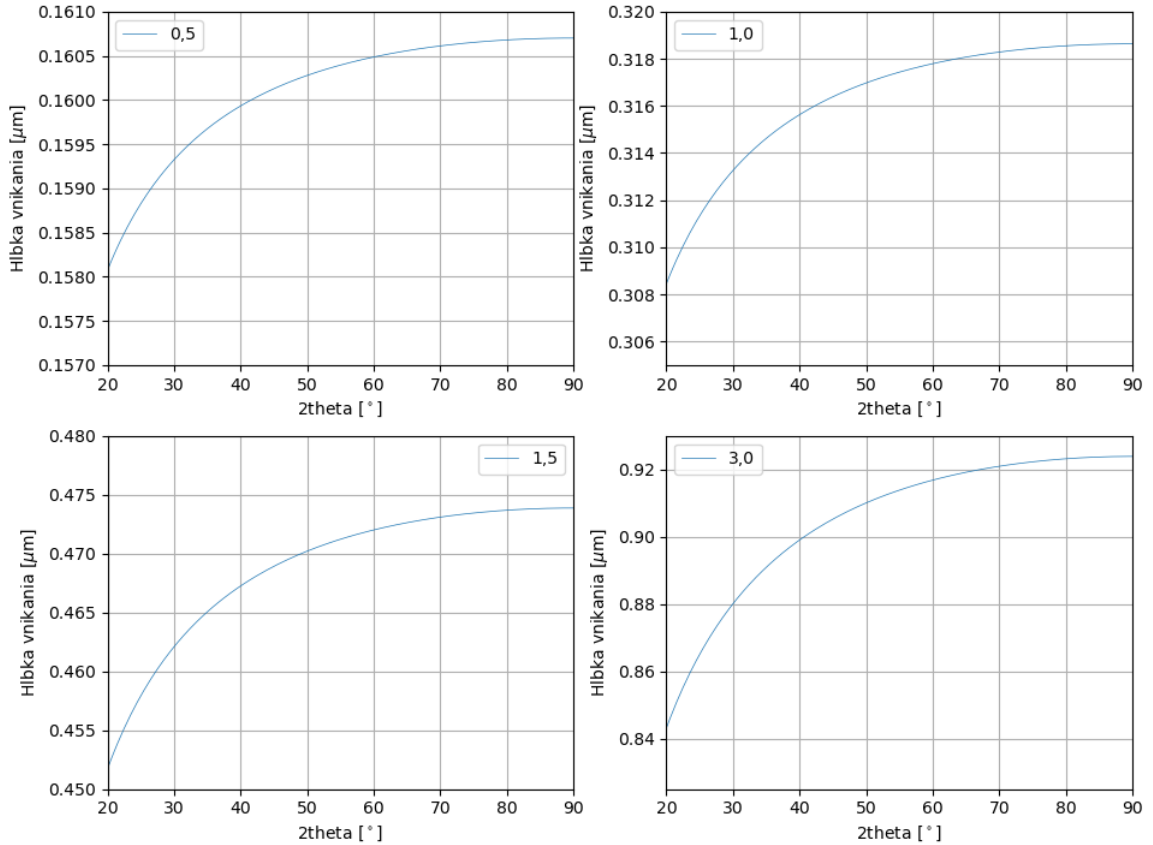


**Obr. 5.23:** Difrakčné záznamy reflektivity vzoriek c1, c3, c4 a p3 (10 mm) spolu s kalkulovaným kritickým uhlom.

Pri porovnaní nášho záznamu so záznamom spomínanom v teórii, viz obr. 3.15, vidíme zjavnú podobu pri tvare krivky, preto sa dajú dané maximá  $0,25^\circ$  a  $0,55^\circ$  vysvetliť ako vlastnosť týchto tenkých vrstiev vzhľadom na to, že drsnosť na povrchu je vysoká ako je ukázané na obr. 5.22. Čo sa týka kritického uhlu z teórie vieme, že je ovplyvňovaný hlavne hustotou materiálu. Z fázovej analýzy vieme, že dané vzorky môžu v sebe mať veľa rôznych fáz, preto aj výpočet, ktorý bol spomínaný na začiatku tejto sekcie, môže počítať s nesprávnou hodnotou. Preto bol prevedený separátny výpočet pre kritický uhol bária, pretože z fázovej analýzy je v prvých troch vzorkách dominantný. Výsledok tohto výpočtu je že, kritický uhol bária je  $0,38^\circ$ . Táto hodnota sa od prvého výpočtu líši o jednu stotinu. Tento rozdiel je malý a preto sa dané javy nedajú vysvetliť použitím iných fáz na výpočet kritického uhlu. Porovnanie vzoriek, kde sa dané fenomény vyskytujú je možné vidieť na obr. 5.23. Po analýze tohto zloženého grafu prisudzujeme, že oscilácie na stupni  $0,15^\circ$  je možné pokladať za začiatok klesania. Dôvod jeho posunu môžeme prisudzovať zlému výpočtu kritického uhlu, kedy sa mohla použiť zlá hustota a taktiež neidealite vzorky (či už nerovnosť alebo veľká drsnosť na povrchu).

Jedna z možností ako je možné odhadnúť hrúbku tenkej vrstvy, je použitie záznamu z fázovej analýzy. Táto metóda sa zakladá na fakte, že pri rôznych uhloch dopadu je ožiarená oblasť iná. V našom prípade je najlepšie použiť difrakčné maximum, ktoré sa nachádza na  $91^\circ$ , pretože je možné z jeho zvyšujúcej sa intenzity pri zvyšujúcich sa uhloch predpokladať, že sa zvyšuje ožiarený objem substrátu. Na tento odhad budeme využívať obr. 5.4, kde vidíme porovnanie pri vzorkách c1, c2, c3 a c4.

Na odhadnutie pomocou tejto úvahy, je ako prvé potrebné spraviť teoretický výpočet



**Obr. 5.24:** Vypočítané hĺbky vnikania pre GIXRD geometriu s rôznymi uhlami dopadu  $\alpha$ .

hĺbky vnikania pri použití GIXRD geometrie pri všetkých dopadových uhloch. Pre tento výpočet sa použil vzorec spomínaný v teórii v sekcii 3.3, kde použijeme vzorec (3.8). Pre náš výpočet použijeme 95% z celkovej energie z dôvodu väčšej podobnosti s realitou. V tomto vzorci sa vyskytuje lineárny absorpčný koeficient  $\mu$ , pre  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  a kobaltové žiarenie  $\mu = 1615 \text{ cm}^{-1}$ . Tento výpočet nám vyprodukoval hĺbky vnikania pre všetky uhly dopadu, viz obr. 5.24.

Po preskúmaní obr. 5.4, môžeme predpokladať, že vzorka c1 bude mať zo skúmaných vzoriek najväčšiu hrúbku a to z dôvodu, že difrakčné maximum na  $91^\circ$  sa objavuje viditeľne až na  $\alpha = 3^\circ$ . Podľa teoretického výpočtu z predchádzajúceho odseku teda predpokladáme, že ožiarenie substrátu dochádza medzi uhlami  $1,5$  a  $3^\circ$ , z čoho nám vyplýva, že hrúbka sa pohybuje v rozmedzí  $400 - 800 \text{ nm}$ . Vzorky c2 a c3 považujeme za rovnako hrubé, pretože u nich difrakčné maximum má rovnakú tendenciu a to objaviť sa už pri  $1^\circ$ , teda predpokladáme, že sa bod ožiarenia substrátu nachádza niekde medzi  $0,5^\circ$  a  $1^\circ$ . Z tohto uvažujeme že ich hrúbka sa bude pohybovať v rozmedzí  $150 - 300 \text{ nm}$ . Posledná vzorka c4 vykazuje, že difrakčné maximum sa objavuje až pri  $1,5^\circ$ , z čoho znova predpokladáme bod ožiarenia substrátu niekde medzi  $1$  a  $1,5^\circ$ , tým pádom je možné predpokladať jeho hrúbku na rozmedzie  $300 - 450 \text{ nm}$ .

Hrúbku vrstvy ovplyvňuje obzvlášť depozičný čas a urýchľovacie napätie [15]. Preto z depozičných parametrov môžeme odhadovať hrúbku pripravených vrstiev. Pre vzorky c1, c2 a c3 odhadujeme  $500 \text{ nm}$  a pre vzorky c4 a p4 odhadujeme  $300 \text{ nm}$ . Reálna hrúbka vrstiev c1, c4 a p3 dobre odpovedá nášmu predpokladu. Vzorka c3

sa nezhoduje z prepokladaného dôvodu prerušenia depozície. Nezhodu vzorky c2 s predpokladom môže byť spôsobená depozíciou z rovnakého miesta na povrchu terča, čo mohlo negatívne ovplyvniť depozíciu vrstvy.

Tieto odhady hrúbok daných vrstiev v sebe obsahujú miesto na veľa potenciálnych chýb, preto aj rozmedzie daných odhado je veľké. Je veľa faktorov, ktoré môžu ovplyvniť daný výpočet. Ako prvé ho ovplyvňuje hustota materiálu. Z fázovej analýzy vieme, že materiál ne je celkovo homogénny, ale že sa tam nachádza vždy niekoľko fáz, ktorá každá ma svoju hustotu. Taktiež vrstva a subtrát sú silno texturované, čo môže spôsobiť ovplyňovanie difrakčných maxím a ich intenzity. Keď ale vezmeme v úvahu všetky tieto chyby, môžeme prepokladať, že hrúbky sa pohybujú v stovkách nanometrov. Po spätnom použití vzorca (3.15) zistujeme, že rozdiel medzi Kie-ssigovými osciláciami pre tieto hrúbky sa majú teoreticky pohybovať v stotinách nanometrov. Preto môžeme usúdiť, že určovanie pomocou reflexie je možné pri týchto vrstvách iba pri veľkej presnosti záznamu a kvalite vrstvy a subtrátu. Tieto maximá a ich amplitúdy sú, ako je ukázané v teórii, ovplyvňované množstvom faktorov ako je drsnosť, rozlíšenie a variácie v hustote. Preto prepokladame, že sa neobjavili z dôvodu veľmi malého rozlíšenia a taktiež hrubosť je podľa záznamu z Rastrovacieho mikroskopu veľmi vysoká, čo taktiež neprispieva ku ich identifikácii.

# Záver

Práca bola zameraná na röntgenovú analýzu tenkých vrstiev pomocou IJD systému a to konkrétne zisťovanie fázového zloženia pri meniacích sa parametroch nanášania. Ako prvá bola prevedená rešeršná časť, ktorá obsahovala oboznámenie sa s danou problematikou, pozostávajúcou so štruktúrou a supravodivými vlastnosťami  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , nanášanie tenkých vrstiev pomocou IJD systému a nakoniec röntgenová analýza tenkých vrstiev.

V rámci experimentálnej časti boli nanášané tenké vrstvy metódou IJD. Prvé dve vzorky boli deponované za účelom analýzy vplyvu lisovania na substrát a tenkú vrstvu. Po analýze pomocou  $\theta/2\theta$  scanu a GIXRD techniky nebol zistený žiadny efekt súvisiaci s textúrou substrátu, teda lisovaním nedošlo k ovplyvneniu substrátu. Porovnanie nanesených tenkých vrstiev taktiež vypovedalo, že nedošlo ku ovplyvneniu substrátu. Preto boli naďalej využívané lisované vzorky, pre zlepšenie difrakčného záznamu röntgenovej analýzy.

Fázový predpoklad daných vzoriek bol taký, že prve dve vzorky c1 a c2 nebudú obsahovať supravodivú fázu a ani fázy stechiometricky podobné, ale zmena nastane pri vzorkách c3 a c4, kedy teplota substrátu v okolí 700 °C, čo je lepšia podmienka pre nanosenie supravodivej fázy. Vrstvy boli postupne analyzované pomocou GIXRD geometrie. Zistené fázové zloženie nám vypovedá, že prvé tri vzorky c1, c2 a c3 majú rovnaké fázové zloženie a to fázy Ba,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_3\text{CuO}_4$  a  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (alebo tiež im stechiometricky podobné fázy). Z fázovej analýzy poslednej vzorky c4 bolo zistené, že fázy ktoré sa nachádzajú v tejto vrstve sú  $\text{Ba}_3\text{YCu}_2\text{O}_{6,5+x}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Y}_2\text{O}_5$  a  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  (taktiež to môžu byť fázy stechiometricky podobné). Preto celkovo sú dané výsledky fázovej analýzy považované za úspech, pretože došlo ku zmene vo fázovom zložení pri zvýšenej teplote substrátu. Dôvod neúspechu pri vzorke c3, ktorá dosiahla teplotu 700 °C prisudzujeme nedostatočnej teplote (pohybujúcej aj pod 700 °C), alebo tiež prerušeniu nanášania. Preto na základe fázovej analýzy určujeme, že sa fázovo mení tenká vrstva, ak je nanášaná v IJD systéme, pri teplote substrátu pohybujúcej sa nad teplotou 700 °C. Pri týchto teplotách dochádza ku nanášaniu fázy, ktoré su zložením podobné chcenej supravodivej vrstvy. Presná teplota nie je jasne určená, pretože vzorka c4 sa pohybovala v rozmedzi 700 ± 30 °C, preto sa konkrétna teplota nedala určiť.

Druhá technika používaná na analýzu bola zisťovanie hrúbky pomocou reflektivity röntgenového žiarenia. Táto technika celkovo nepriniesla na vzorkách požadovanú informáciu. Po analýze záznamov všetkých vzoriek usudzujeme, že na tento typ nanášaných vrstiev táto technika s použitými parametrami nie je vhodná, pretože sa nedá použiť na konkrétne zisťovanie hrúbky. Pri tejto analýze narážame na prekážku určenia kritického uhlu (ktorý dopomáha ku analýze) a hlavne nájdenia



oscilácií, pomocou ktorých sa počíta hrúbka. Po teoretickom výpočte kritického uhlu spomínanom v diskusii bola táto hodnota porovnaná s experimentálnymi dátami a celkovo sa nezhodovala s danými možnosťami umiestnenia na záznamoch. Túto nepresnosť môžeme prisúdiť nepresnosti vypočítaného kritického uhlu vzhľadom na rozdielne zloženie vzoriek. Ako posledné bolo použitie fázovej analýzy na určenie približnej hrúbky pomocou teoretického výpočtu z hĺbky vnikania. Táto technika odhalila približnú hodnotu hrúbky pohybujúcu sa v stovkách nanometrov, čo nie je možné zachytiť reflektivitou, vzhľadom na to, že amplitúda môže byť ovplyvnená napríklad drnosťou tým pádom nemusí byť zaznamenateľná a splýva s pozadím. Hrúbka tenkých vrstiev zistená teoretickým výpočtom odpovedá hrúbkam predpokladaným z parametrov nanášania.

# Bibliografia

1. RAJU, P. M. *Infiltration Growth processing of YBCO nano-composites: shape forming, microstructural and magnetic studies*. Hyderabad, 2013. Diz. pr. University of Hyderabad. Doctoral Thesis.
2. BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. 1986, roč. 64, s. 189–193. Dostupné z DOI: 10.1007/BF01303701.
3. ŠAFRATA, R. S. *Fyzika nízkých teplot*. Praha: Matfyzpress, 1998. ISBN 80-85863-19-7.
4. PATTINI, F. *Growth of oxide thin films for energy devices by Pulsed Electron Deposition*. Parma, 2009. Diz. pr. Università degli Studi di Parma. Doctoral Thesis.
5. SAXENA, A. K. *High-Temperature Superconductors*. Berlin: Springer, Berlin, Heidelberg, 2010. ISBN 978-3-642-28481-6.
6. MATÚŠ, Š. *Vliv vysokého napětí na různé materiály v nízkém a vysokém vakuu*. Brno, 2017. Diplomová práce.
7. SKOČDOPOLE, J.; KALVODA, L.; NOZAR, P.; NETOPILÍK, M. Preparation of polymeric coatings by ionized jet deposition method. *Chemical Papers*. 2018, roč. 72, s. 1735–1739. Dostupné z DOI: 10.1007/s11696-018-0426-6.
8. STRIKOVSKI, M. D.; KIM, J.; KOLAGANI, S. H. *Plasma Energetics in Pulsed Laser and Pulsed Electron Deposition*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. ISBN 978-3-540-74761-1.
9. PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2003. ISBN 978-0-387-09579-0.
10. KRAUS, I. *Úvod do strukturní rentgenografie*. Praha: Československá akademie věd, 1985. ISBN 21-014-85.
11. BIRKHOLZ, M.; FEWSTER, P.; GENZEL, C. *Thin Film Analysis by X-ray Scattering*. Weinheim: WILEY-VCH, 2006. ISBN 978-3-527-31052-4.
12. SHEPARD, J. J. *Panalytical X'pert Pro (XRD)*. PANalytical, 2020. Dostupné tiež z: [https://wiki.itap.purdue.edu/pages/viewpage.action?pageId=76887838&fbclid=IwAR13ZfThwzPm4p0lx0fsT04KRXWePzL0tLsKFixEjjVHu%202GX1meMokt1MLs#PanalyticalX'pertPro\(XRD\)-Reflectometry](https://wiki.itap.purdue.edu/pages/viewpage.action?pageId=76887838&fbclid=IwAR13ZfThwzPm4p0lx0fsT04KRXWePzL0tLsKFixEjjVHu%202GX1meMokt1MLs#PanalyticalX'pertPro(XRD)-Reflectometry).
13. APETRII, C. *YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films prepared by Chemical Solution Deposition*. Dresden, 2009. Master Thesis.

14. NEKVINDA, Š. *Příprava a analýza tenkých vrstev slitin s vysokou entropií nanesených metodou Ionized Jet Deposition*. Praha, 2020. Výzkumný úkol.
15. SKOČDOPOLE, J. *Studium naprašování velmi tvrdých tenkých vrstev metodou IJD na podložky z legovaných oceli s přihlédnutím k aplikacím ve zdravotnictví*. Praha, 2017. Master Thesis.