

CeO₂-bufferoidulle metallille kasvatetun
BZO-doopatun YBCO-suprajohteen
magneettivuon lukkiutumiskeskukset

Pro Gradu
Turun yliopisto
Fysiikka
2023
LuK Tuomas Vaimala
Tarkastajat:
Prof. Petriina Paturi
FT Hannu Huhtinen

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO
Fysiikan ja tähtitieteen laitos

Tuomas Vaimala CeO₂-bufferoidulle metallille kasvatetun BZO-doopatun
YBCO-suprajohteen magneettivuon lukkiutumiskeskukset

Pro Gradu, 52 s., 3 liites.
Fysiikka
Helmikuu 2023

Suprajohteet ovat kiinnostaneet tutkijoita jo vuosikymmenien ajan niiden sovelluskohteiden laajuuden vuoksi. Erityisen kiinnostavia ovat korkean lämpötilan suprajohteet niiden harvinaisen korkean transitiolämpötilan sekä ulkoisen magneettikentän sietokykynsä vuoksi, jotka mahdollistavat näitä hyödyntävien sovellusten kaupallistamista. Tyypin II suprajohteista valmistetut ohutkalvot on erityisesti suunniteltu korkean lämpötilan sovelluksiin, sillä ne hyödyntävät suprajohtemateriaalin sisälle tunkeutuvia putkimaisia magneettisia vortekseja, jotka muodostuvat ulkoisista magneettikentistä. Vorteksit liikkuvat ohutkalvoihin johdetun virran vuoksi mikä aiheuttaa tehohäviöitä. Vortekseja voidaan lukita lukkiutumiskeskukseksi kutsutuilla rakenteilla, joita voidaan tuoda suprajohteseen lisäämällä ei-suprajohtavaa materiaalia suprajohtavaan materiaaliin ja samalla kasvattaa suprajohtavan materiaalin läpi kulkevaa suurinta mahdollista virtaa. Tässä tutkielmassa käsitelty YBa₂Cu₃O_{6+x} (YBCO) on monista korkean lämpötilan suprajohteista ehkä parhaiten osoittautunut käytännön sovelluksille lupaavimmaksi vaihtoehdoksi.

Tässä tutkielmassa selvitettiin YBCO-ohutkalvoihin lisätyn BaZrO₃-dopantin (BZO) vaikutusta suprajohtavan YBCO:n vortekseihin, kun YBCO:a kasvatettiin CeO₂-bufferoidun metallin pinnalle. Tutkielmaa varten valmistettiin seitsemän näytettä 0 % – 12 % BZO-konsentraatioina ja niihin tehtiin sekä rakenteelliset että magneettiset mittaukset suprajohtavien ominaisuuksien selvittämiseksi. Pystysuuntaisten BZO nanoputkien aiheuttamaa vorteksien lukkiutumista tarkasteltiin perusteellisesti ulkoisen magneettikentän voimakkuuden sekä orientaation kautta. Saaduista tuloksista pääteltiin BZO nanoputkien asettumista YBCO-ohutkalvoihin sekä niiden orientaatiota. Lopuksi tuloksia verrattiin aikaisempaan vastaavanlaiseen tutkimukseen, joka oli tehty yksittäiskiteiselle SrTiO₃:lle (STO) kasvatetuille YBCO-ohutkalvoille.

Asiasanat: Suprajohtavuus, vorteksi, vuon lukkiutuminen, YBCO, BZO

Sisällys

Johdanto	1
1 Teoria	2
1.1 Suprajohtavuus	2
1.1.1 Yleistä	2
1.1.2 Ginzburg-Landau-teoria	5
1.1.3 Vorteksien lukkiutuminen	8
1.1.4 Kriittinen virrantiheys	9
1.2 YBCO	11
1.2.1 Yleistä	11
1.2.2 Vuon lukkiutuminen	13
1.2.3 Lukkiutumiskeskukset	14
1.2.4 BZO keinotekoisena lukkiutumiskeskuksena	16
1.2.5 YBCO metallisella substraatilla	17
2 Käytetyt menetelmät	20
2.1 Kokeelliset menetelmät	20
2.1.1 Laserhöyrystys	20
2.1.2 Optinen litografia ja etsaus	21
2.1.3 Ultraääninen johtimen kiinnitys	23
2.2 Karakterisoivat menetelmät	24
2.2.1 Röntgendiffraktio	24
2.2.2 Magnetometria	26
2.2.3 Resistiiviset mittaukset	27
3 Valmistetut näytteet ja niiden ominaisuudet	27
3.1 Ohutkalvojen valmistus	27

3.2	Rakenteelliset ominaisuudet	28
3.3	Magneettiset ominaisuudet	33
3.4	Magnetoresistiiviset ominaisuudet	39
4	Tulosten analysointi	44
5	Yhteenveto	49

Johdanto

Suprajohteet ovat niiden löytymisestä asti olleet kiivaan tutkimuksen kohteena. Toive täydellisestä johteesta, joka myös sulkee ulkoisen magneettikentän ulkopuolelleen on kirvoittanut monet tutkijat etsimään sitä seuraavaa materiaalia, joka mullistaisi tulevaisuuden teknologian. Syitä tähän on monia, mutta ehkä tärkeimpänä on todella laaja suprajohtavien materiaalien ominaisuuksia hyödyntävien sovelluskohteiden joukko. Tähän joukkoon lukeutuu muun muassa erilaiset mittalaitteet, sähkömagneetit, sähkömoottorit sekä energian siirto. Noin neljäkymmentä vuotta sitten löydetty korkean lämpötilan suprajohteet kiihdyttivät entisestään suprajohteiden tutkimusta, sillä ne edistivät suprajohteiden käyttöä kaupallisiin sovelluksiin, koska ne pystyivät toimimaan korkeissakin ulkoisissa magneettikentissä. Yhdeksi lupaavimmaksi korkean lämpötilan suprajohteeksi on osoittautunut perovskiittirakenteinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO), jonka suprajohtavat ominaisuudet ovat olleet kaupallisen kiinnostuksen kohteena jo sen löytymisestä saakka. Kuten monet muutkin korkean lämpötilan suprajohteet, YBCO on rakenteeltaan keraaminen ja hauras, mikä on pitkittänyt suprajohteen kaupallistamista. YBCO:lle on kuitenkin kehitetty valmistustapa, joka mahdollistaa YBCO-ohutkalvojen kasvattamisen metalliselle nauhalle, mikä poistaa keraamisissa korkean lämpötilan suprajohteissa esiintyvät rajoitteet.

Ohutkalvoiksi valmistetut korkean lämpötilan suprajohteet tarjoavat mahdollisuuden monenlaisten sovellusten hyödyntämiselle (, mitkä johtuvat niiden ominaisuuksista ulkoisessa magneettikentässä.) niiden ulkoisen magneettikentän ominaisuuksien vuoksi. Ulkoisen magneettikentän vuoviivat läpäisevät suprajohtomateriaalin niin kutsuttuina vortekseina. Kun vorteksit liikkuvat Lorentzin voiman seurauksena suprajohteen sisällä, aiheutuu tehohäviötä eli resistanssia suprajohteessa kulkevaan virtaan. Vorteksien liikkeitä pyritään hallitsemaan eri dopanteilla, jotka lukitsevat vorteksit paikalleen näin vähentäen ulkoisesta magneettikentästä johtuvia tehohäviöitä, kasvattaen suprajohtavassa materiaalissa kulkevaa kriittistä virtaa.

Vortekseja lukitsevia dopantteja on tutkittu pitkään, sillä ei-suprajohtava dopantti heikentää suprajohteen suprajohtavia ominaisuuksia. Parhaiksi dopanteiksi on viime aikoina todettu erilaiset YBCO:on lisättävät nanokokoiset partikkelit sekä rakenteet, jotka toimivat lukkiutumiskeskuksina ulkoisesta magneettikentästä syntyville vortekseille. Vorteksien lukkiutumismekanismit ovat kuitenkin kohtalaisen monimutkaisia, minkä vuoksi jokaiselle suprajohtavalle materiaalille on löydettävä sille sopiva dopantti haluttua sovellusta varten. Yhtenä lupaavimpana dopanttina on esitetty BaZrO_3 (BZO), joka kasvaa YBCO:on epitaksiaalisesti nanoputkimaisina rakenteina YBCO:n c -akselin suuntaisesti. Nämä nanoputket lukitsevat vorteksit paikalleen ja toimivat siten loistavina lukkiutumiskeskuksina.

Tässä tutkielmassa tarkastellaan BZO-dopantin konsentraation vaikutusta CeO_2 -bufferoidulle metallille kasvatetun YBCO:n rakenteellisiin ominaisuuksiin. Työssä tarkastellaan myös BZO-konsentraation vaikutusta YBCO:n kriittisen virran riippuvuuteen ulkoisessa magneettikentässä. Tuloksia verrataan aikaisemmin vastaa- van kaltaisesta tehtyihin tutkimuksiin yksittäiskiteiselle substraatille kasvatetulle YBCO:lle. Työn on tarkoitus selvittää kuinka BZO:ta voidaan käyttää dopanttina korkean lämpötilan suprajohteita hyödyntävissä sovelluksissa.

1 Teoria

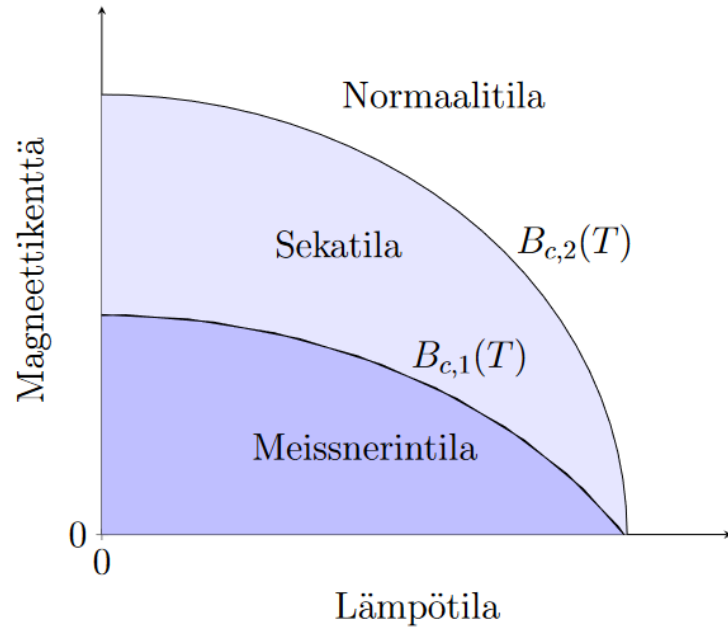
1.1 Suprajohtavuus

1.1.1 Yleistä

Materiaaleja, joiden dc-resistanssi laskee nolnaan kriittisen lämpötilan T_c alapuolella kutsutaan suprajohteiksi. Kriittisen lämpötilan alapuolella materiaali on suprajohtavassa tilassa, jossa sen sähkönjohtavuus on äärettömän hyvä. Kriittisen lämpötilan arvo riippuu ulkoisesta magneettikentästä. Täten voidaan myös määritellä kriittinen magneettikenttä. Kriittisen magneettikentän alapuolella tietyssä lämpötilassa ma-

teriaali muuttuu suprajohtavaksi. Suprajohtavassa tilassa suprajohde toimii täydellisenä diamagneettina, eli sen susceptibiliteetti $\chi = -1$. Tällöin suprajohde estää ulkoisen magneettikentän tunkeutumisen materiaalin sisälle. Suprajohdetta jäädytettäessä ulkoisessa magneettikentässä suprajohde myös poistaa ulkoisen magneettikentän sisältään kun suprajohteen lämpötilaa lasketaan kriittisen lämpötilan T_c alapuolelle. Tätä ilmiötä kutsutaan Meissnerin ilmiöksi. [1]

Suprajohteet jaetaan yleisesti magneettisten ominaisuuksiensa perusteella tyyppin I ja II suprajohteisiin. Ensimmäisenä löydetty tyyppin I suprajohteet toimivat täydellisenä diamagneettina kriittisen lämpötilan T_c ja kriittisen magneettikentän arvon B_c alapuolella. Ne koostuvat tyyppillisesti vain yhdestä alkuaineesta, minkä vuoksi tyyppin I suprajohteet ovat hilarakenteeltaan usein hyvin yksinkertaisia. Tyyppin II suprajohteet ovat magneettisilta ominaisuuksiltaan puolestaan monimutkaisempia. Tyyppin II suprajohteilla on kaksi ulkoisen kentän kriittistä arvoa $B_{c,1}$ ja $B_{c,2}$. $B_{c,1}$ arvon alapuolella suprajohde käyttäytyy tyyppin I suprajohteen kaltaisesti. $B_{c,2}$ arvo on huomattavasti ensimmäistä kriittistä kenttää korkeampi ja tämän arvon yläpuolella suprajohde on normaalitilassa. Ulkoisen kentän ollessa näiden kriittisten kenttien $B_{c,1}$ ja $B_{c,2}$ välissä, suprajohde on niin kutsutussa sekatilassa (*engl. mixed state*), jossa ulkoinen magneettikenttä pääsee tunkeutumaan sylinterimäisinä putkiina suprajohteeseen [1]. Nämä ohuet sylinterimäiset rakenteet tunnetaan paremmin vortekseina. Vorteksin sisällä, jossa magneettikenttä saa suurimman arvon vorteksin keskellä, suprajohde asettuu normaalitilaan. Kuvassa 1 on havainnollistettu kriittisten kenttien lämpötilariippuvuutta faasidiagrammilla. Faasidiagrammista voidaan havaita, että kriittisten kenttien arvot laskevat nollaan lämpötilan funktiona kun lämpötila saavuttaa kriittisen lämpötilan. Molemmat kentät myös saavuttavat teoreettisen maksimiarvonsa kun lämpötila T saavuttaa absoluuttisen nollapisteen eli $T = 0$ K. Korkeissa lämpötiloissa $B_{c,1}$ ja $B_{c,2}$ vaihtelevat laajasti lämpötilan funktiona, mutta matalammissa lämpötiloissa niiden arvot pysyvät lähestulkoon vakioina.



Kuva 1. Magneettinen faasidiagrammi tyypin II suprajohteesta.

Vorteksia kiertää sen magneettivuon indusoima pyörrevirta (*engl. screening current*), missä pyörrevirran virrantiheys laskee eksponentiaalisesti vorteksin säteen funktiona. Muualla suprajohteessa suprajohde on edelleen suprajohtavassa tilassa ja käyttäytyy täydellisen sähköjohteen tavoin. Tyypin II suprajohteille on tyypillistä, että kriittinen lämpötila on usein selvästi suurempi verrattuna tyypin I suprajohteisiin. Etenkin korkeissa magneettikentissä toimiville sovelluksille tärkeät ominaisuudet, kuten kriittinen virrantiheys J_c sekä virrantiheyden arvo ulkoisessa magneettikentässä $J_c(B)$, ovat huomattavasti parempia tyypin II suprajohteissa. Nämä ominaisuudet tekevät niistä merkittävän tutkimuskohteen sovellusten näkökulmasta. Suprajohteet luokitellaan yleisesti myös korkean ja matalan lämpötilan suprajohteisiin. Nämä eroavat toisistaan sekä kriittisiltä lämpötiloiltaan että suprajohtavuuden syntymekanismien kautta. Kaikki tunnetut korkean lämpötilan suprajohteet (*engl. high-temperature superconductor*, HTS) ovat II tyypin suprajohteita. Tietyissä tyypin II suprajohteisiin kuuluvissa ns. kupraateissa kriittinen lämpötila on erityisen korkea. Tässä tutkielmassa käsiteltävä YBCO on yksi näistä kupraatteihin kuulu-

vista materiaaleista. [1]

Matalan lämpötilan suprajohteille kehitetty mikroskooppinen Bardeen - Cooper - Schrieffer (BCS) -teoria selittää suprajohtavuuden syntymekanismin fononiviritteisten s-elektronien pariutumisella. BCS-teoria perustuu Cooperin vuonna 1956 kehittämälle teorialle [2]. Fermipinnan läheisyydessä sijaitsevat elektroniparit ns. Cooperin parit minimoivat energiansa parinmuodostuksella kokiessaan pienenkin vetävän voiman toisiaan kohtaan. Materiaalin hilarakenteen vuorovaikutus elektronien kanssa saa aikaan tämän kyseisen voiman. Kun negatiivisesti varautunut elektroni kulkee positiivisesti varautuneen hilan lävitse, elektroni vetää hilaa hieman puoleensa. Elektronia raskaammat atomit reagoivat suhteessa hitaammin nopeasti liikkuvaan elektroniin muodostaen elektronia seuraavan vääristymän, joka edelleen aiheuttaa varaukseltaan positiivisen tihentymän hilaan. Tämä vääristymä attraktoi edelleen toista elektronia, jolloin elektroniparista muodostuu Cooperin pari, joka etenee hilaräpähtelyn eli fononin välityksellä. Fermioniset elektronit, joiden spinien etumerkit ovat $S = -\frac{1}{2}$ tai $S = +\frac{1}{2}$ muodostavatkin Cooperin parina bosonin ($S = 0$ tai $S = 1$), minkä vuoksi Cooperin parit voivat olla samalla energiatilalla muiden Cooperin parien kanssa. Tällöin fermipintaan syntyy energia-aukko kriittisen lämpötilan alapuolella, jonka vuoksi normaalitilassa resistanssin aiheuttavat mekanismit eivät toimi, minkä vuoksi suprajohteilla havaitaan täydellinen sähkönjohtavuus. BCS teoria ei kuitenkaan pysty selittämään tyypin II suprajohteiden faasitransitiota, sillä Cooperin parit ovat herkkiä sekä hilan virheille että hilan lämpövärähtelyille, minkä vuoksi lämpötilan noustessa riittävän korkeaksi suprajohtava tila rikkoontuu. [1]

1.1.2 Ginzburg-Landau-teoria

Korkean lämpötilan tyypin II suprajohteiden osalta fenomenologista Ginzburg-Landau-teoriaa (GL-teoria) on voitu käyttää tyypin II suprajohteille, sillä se ennustaa kaikki eri suprajohteiden ominaisuudet sekä tyypin I että tyypin II suprajohteille. GL-

teoriassa suprajohtavuutta tarkastellaan termodynaamisesti Gibbsin vapaan energian kautta. Siinä oletetaan, että virta kulkee suprajohteessa ns. supraelektronien mukana, jotka muodostuvat faasin transitiolämpötilassa T_c ja niiden määrä kasvaa lämpötilan laskiessa. Toiseksi GL-teoriassa oletetaan kompleksinen järjestysparametri ψ , jonka itseisarvon neliö on verrannollinen supraelektronien tiheyteen. Kun tämä järjestysparametri lisätään Gibbsin vapaan energian funktionaaliin, voidaan muodostaa lauseke energiatiheydelle järjestysparametrin funktiona. Gibbsin energia pyrkii minimiin NTP-olosuhteissa termodynaamisessa tasapainotilassa [3], jolloin tällaisesta energialausekkeesta voidaan derivoimalla hakea energian minimikohdat ja päädytään differentiaaliyhtälöpariin, jotka tunnetaan Ginzburg-Landaun yhtälöinä. Ginzburg-Landaun yhtälöt esitetään yleensä muodossa [1]

$$\begin{cases} \frac{1}{2m^*} (\hbar^2 \nabla^2 \psi - 2i\hbar e^* \mathbf{A} \cdot \nabla \psi - e^{*2} \mathbf{A}^2 \psi) - a\psi - b|\psi|^2 \psi = 0 \\ \mu_0 \mathbf{J} = -\frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*} \mathbf{A} |\psi|^2 \end{cases} \quad (1)$$

jossa ensimmäisessä yhtälössä m^* on supraelektronin massa, \hbar on redusoitu planckin vakio, ψ on järjestysparametri, \mathbf{A} on magneettikenttää \mathbf{B} kuvaava vektoripotentiali sekä vakiot a ja b . Toisessa yhtälössä μ_0 on tyhjiön permeabiliteetti, \mathbf{J} on virtaa kuvaava vektori, ja ψ^* on järjestysparametrin ψ kompleksikonjugaatti. Kun yhtälöt normoidaan, saadaan esitykset tunkeutumissyvyydelle λ , koherenssipituudelle ξ sekä magneettivuon kvantille, fluxonille.

Homogeenisen ja isotrooppisen suprajohteen sisällä suprajohtavien elektronien tiheyden oletetaan olevan vakio eli järjestysparametrin ψ itseisarvo ja vaihe ovat vakioita, jolloin toisen eli virrantiheyden GL-yhtälön (1) termi $\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^* = 0$. Nyt toinen GL-yhtälö voidaan kirjoittaa yksiulotteisessa muodossa toisen asteen homogeenisena differentiaaliyhtälönä

$$\frac{d^2}{dx^2} A_y(x) = \frac{1}{\lambda^2} A_y(x), \quad (2)$$

jossa $A_y(x)$ on magneettikenttää B_y kuvaava y :n suuntainen vektoripotentiali, joka on verrannollinen etäisyyteen x ja λ on tunkeutumissyvyys. Tunkeutumissyvyys λ

kuvaa sitä mittaluokkaa, jolla suprajohteeseen tunkeutunut magneettikenttä vaimenee. Tunkeutumissyvyyttä kuvataan muodossa

$$\lambda = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 e^{*2} |\psi|}}, \quad (3)$$

jossa m^* on supraelektronin massa, e^* on kaksinkertainen alkeisvaraus, μ_0 on tyhjiön permeabilitetetti ja ψ on edellä esitetty järjestysparametri. Yhtälön (2) ratkaisuksi saadaan

$$A_y(x) = A_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}, \quad (4)$$

josta voidaan päätellä, että vektoripotentiaali, magneettikenttä sekä virrantiheys pienenevät eksponentiaalisesti kun siirrytään suprajohtavan materiaalin rajapinnalta suprajohteen sisälle. Tästä voidaan lisäksi huomata, että ulkoinen magneettikenttä ei pysty tunkeutumaan suprajohteen sisälle, eli suprajohte on Meissnerin tilassa oleva täydellinen diamagneetti.

Kun ratkaistaan ensimmäistä GL-yhtälöä (1) nollakentässä, jolloin $\mathbf{A} = 0$, voidaan GL-yhtälö kirjoittaa yksiulotteisessa muodossa

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2\psi}{dx^2} + a\psi + b|\psi^2|\psi = 0, \quad (5)$$

jossa \hbar on redusoitu Planckin vakio, a on lämpötilasta riippuva funktio $a(T) \approx a_0[\frac{T}{T_c} - 1]$, missä a_0 on positiivinen vakio, ja b on positiivinen vakio, joka ei riipu lämpötilasta. Normoitu ja dimensioton yhtälö (5) ratkeaa muotoon

$$\frac{d^2g}{d\eta^2} + g(1 - g^2) = 0, \quad (6)$$

jossa g on normoitu järjestysparametri $g = \psi/\sqrt{|a|/b}$ ja η on dimensioton vakio $\eta = x/\xi$, jossa ξ on koherenssipituus, mikä voidaan esittää muodossa

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^*|a|}}. \quad (7)$$

Koherenssipituudella ξ kuvataan pituutta, jolla järjestysparametri ψ muuttuu suprajohteessa merkittävästi ja sitä voidaan fysikaalisesti verrata Cooperin parien vuorovaikutuspituuteen.

Ginzburg-Landau -yhtälöistä voidaan vielä muodostaa yksi tärkeä parametri, jota kutsutaan Ginzburg-Landau parametriksi κ . Parametri kuvaa edellä määriteltyjen tunkeutumissyvyyden ja koherenssipituuden suhdetta $\kappa = \lambda/\xi$. Sitä voidaan käyttää suprajohteen tyyppin määrittämiseksi sillä jos $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$, suprajohde on tyyppiä I ja jos $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$, suprajohde on tyyppiä II. Voidaan siis sanoa, että kun tunkeutumissyvyys on suurempi kuin koherenssipituus, suprajohteen on energettisesti kannattavampaa päästää ulkoinen magneettikenttä osittain suprajohteeseen. Tästä voidaan perustella vuon kvantittuminen suprajohteen sekatilassa, eli vorteksihilan muodostuminen.

GL-yhtälöistä voidaan johtaa relaatio $U \propto (nB)^2$, missä yksittäisen vorteksin energia U on verrannollinen siihen liittyvien fluxonien määrään n ja ulkoisen kentän B neliöön [1]. Tästä huomataan, että vorteksille löytyy sekatilassa kun siihen liittyvien fluxonien määrä $n = 1$. Toisin sanoen suprajohteeseen tunkeutuva magneettivuo tunkeutuu suprajohteen läpi useiden eri vorteksin kautta, joiden magneettivuon arvot ovat mahdollisimman pienet. On myös havaittu, että suprajohteen lävistävien vorteksin määrä on suoraan verrannollinen ulkoisen magneettikentän voimakkuuteen [4]. Voidaan siis päätellä, että kun vorteksin tiheyttä kasvatetaan ulkoisen magneettikentän voimakkuutta kasvattaessa, saavutetaan lopulta tila, jossa vorteksin tiheys on niin suuri, että ne kasaantuvat osittain toistensa päälle ja materiaali siirtyy sekatilasta normaalitilaan. [1, 5]

1.1.3 Vorteksin lukkiutuminen

Sekatilassa oleva suprajohde mahdollistaa suprajohteen pysymisen suprajohtavana siihen muodostuneiden vorteksin kautta. Tämä ei kuitenkaan mahdollista tehohä-

viötöntä virransiirtoa materiaalin läpi vaan, koska vorteksien sisällä oleva magneettikenttä vuorovaikuttaa suprajohteen läpi kulkevan siirtovirran kanssa, kohdistaa kyseinen vuorovaikutus Lorentzin tyyppisen voiman vortekseihin muodossa

$$\mathbf{f}_L = \mathbf{J} \times \Phi_0 \mathbf{e}_V, \quad (8)$$

jossa suprajohteen läpi kulkeva siirtovirta \mathbf{J} kohdistaa Lorentzin voiman yksikkövektorin \mathbf{e}_V suuntaiseen vorteksiin, missä Φ_0 on yksittäisen vorteksin läpi kulkeva magneettivuo. Tämä voima liikuttaa vortekseja nopeudella v siirtovirtaa ja ulkoista magneettikenttää vastaan kohtisuoraan, mikä vastaavasti tuottaa tehohäviöitä. Sekatilassa ei näin ollen vorteksien liikkeen vuoksi voida saavuttaa täysin tehohäviötöntä virrankulkua. Tämän vuoksi vortekseja pyritään lukitsemaan lisäämällä suprajohtavaan materiaaliin epäpuhtauksia, joita kutsutaan lukkiutumiskeskuksiksi. Lukkiutumiskeskuksilla luodaan vastavoima \mathbf{f}_P vortekseihin vaikuttavaan Lorentzin voimaan, jolloin vorteksit kiinnittyvät paikoilleen. Näin voidaan tehdä esimerkiksi dooppaamalla suprajohtavaan materiaaliin lukkiutumiskeskuksia aiheuttavia epäpuhtauksia. [5]

1.1.4 Kriittinen virrantiheys

Aikaisemmin esitettyjen kriittisen lämpötilan ja magneettikentän lisäksi suprajohteilla on myös monien sovellusten näkökulmasta ehkä tärkein ominaisuus kriittinen virrantiheys J_c . Kriittinen virrantiheys merkitsee suurinta tehohäviötöntä virtaa pinta-alayksikössä, joka voidaan siirtää suprajohtavaan materiaaliin. Tyypin I suprajohteilla J_c :tä suuremmat arvot aiheuttavat suprajohtavaan materiaaliin faasitransition takaisin normaalitilaan. Tyypin I suprajohteilla kriittinen virrantiheys seuraa sen kriittisestä magneettikentästä. Tämä johtuu siitä, että Amperen lain mukaisesti, suprajohteen läpi kulkeva siirtovirta luo ympärilleen magneettikentän. Kun virrasta aiheutunut kenttä ylittää kriittisen kentän arvon, tapahtuu faasitransitio.

Tyypin II suprajohteilla kriittisen virrantiheyden arvo ei rajoitu tyypin I supra-

johteiden tapaan edellä mainittu kriittinen magneettikenttä vaan sen arvon määräävät voimat, jotka kohdistuvat vortekseihin, mitkä aiheutuvat edellisessä kappalessa esitetyistä lukkiutumiskeskuksista. Voidaan ajatella, että ideaalissa tapauksessa vorteksit muodostuvat suoraan lukkiutumiskeskusten päälle, jolloin kriittinen virrantiheys vastaa sitä virtaa mikä on määritelty tyyppin I suprajohteille. Tämä ei kuitenkaan ole käytännössä mahdollista vaan vorteksit silti liikkuvat näin vähentäen virtaa ideaalista tapausta pienemmäksi. Tyyppin II kriittistä virrantiheyttä voidaan kuitenkin kasvattaa lukitsemalla vortekseja tehokkaammin.

Kriittinen virrantiheys voidaan helposti muodostaa GL-teorian kautta, mutta tulosten ja datan tulkinnassa kyseinen malli ei ole kovinkaan mielekäs. Tätä varten suprajohtavuuden selittämiseksi on kehitetty ns. Beanin kriittisen tilan malli. Sillä saadaan selitettyä monet suprajohteiden ominaisuudet, kuten magneettisen hystereesin syntyminen ulkoisen kentän muutoksessa. Beanin malli poikkeaa vahvasti GL-teoriasta siten, että siinä oletetaan suprajohteen pinnan olevan aina kriittisessä tilassa (*engl. critical state*), jolloin virrantiheys pinnassa on aina yhtä suuri kuin kriittinen virrantiheys. Mallille ominaista on, että magneettikenttä ja sen indusoima suojavirta (*engl. shielding current*) muuttuvat lineaarisesti kun siirrytään syvemmälle suprajohteeseen. Lukitsemisvoima f_P kertoo taas muuotksen suuruuden. Lukitsemisvoima hidastaa sitä muutosta, mikä muodostuu kun ulkoisen magneettikentän suunta tai suuruus muuttuu siirryttäessä syvemmälle suprajohteeseen. Ulkoisen kentän laskiessa nolnaan, suprajohteen sisällä on edelleen nollasta poikkeava magneettikenttä sekä siitä indusoitu suojavirta. Näin magneettisissa mittauksissa ulkoisen magneettikentän funktiona havaittu hystereesisilmukka voidaan selittää. Malli on yksinkertainen kuvaus, joka selittää suprajohteista havaittuja ominaisuuksia mutta se ei selitä suprajohtavuuden syntymekanismia. Malli ei myöskään pysty erottamaan Meissnerin tilaa ja tyyppin II suprajohteiden sekatilaa.

Beanin mallilla voidaan laskea yhteys näytteen magnetisaation ja kriittisen vir-

rantiheyden välille näytteen geometriasta riippuen Maxwellin yhtälön $\nabla \times B = \mu_0 J$ mukaisesti. Suorakaiteen muotoiselle näytteelle, jonka sivun pituudet ovat a ja b , saadaan kriittinen virrantiheys laskettua kaavalla

$$J_c = \frac{2\Delta M}{a(1 - \frac{a}{3b})V}, \quad (9)$$

jossa ΔM on mittaustuloksista saadun hystereesisilmukan aukeama ja V on näytteen tilavuus. Beanin mallista saadaan myös laskettua lukitsemisvoima f_P käyttäen saatuja mittaustuloksia. [1]

Kriittiseen virrantiheyden käsittelyyn liittyy hyvin läheisesti sopeutumiskenttä (*engl. accommodation field*) B^* . Fysikaalisesti suprajohteessa tämä arvo on aikaisemmin oletettu ilmaisevan sitä tilaa, jossa suprajohteen lukkiutumiskeskuksiin lukittuneiden yksittäisten vorteksien sijaan useita vortekseja lukittuu yksittäisiin lukkiutumiskeskuksiin, kun ulkoisen magneettikentän voimakkuuden kasvu muodostaa tarpeeksi uusia vortekseja [6–8]. On kuitenkin hyvin osoitettu, että korkean lämpötilan suprajohteilla alhaisilla ulkoisen magneettikentän B arvoilla kriittisen virrantiheyden määrittää elektronin kulkema keskimääräinen vapaamatka kun taas korkeilla ulkoisen magneettikentän B arvoilla kriittinen virrantiheys on verrannollinen suprajohteen lukkiutumiskeskusten kokoon, tiheyteen sekä rakenteeseen [9]. Näiden kahden välinen risteymäkohta, jota kutsutaan risteymäkentäksi (*engl. crossover field*) B^+ , on hyvin lähellä sitä ulkoisen magneettikentän B arvoa, jossa kriittinen virrantiheys $J_c = 0,9 \cdot J_{c,0}$, mikä on myös sopeutumiskentän B^* määritelmä.

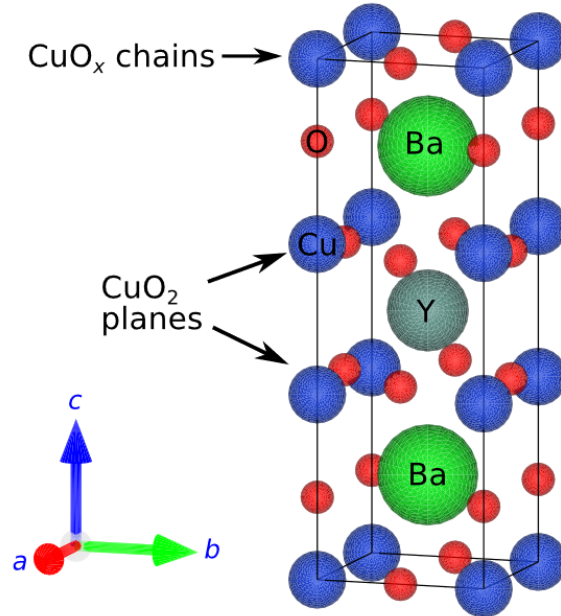
1.2 YBCO

1.2.1 Yleistä

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO) on kiteinen perovskiittirakenteinen yhdiste ja ensimmäinen löydetty korkean lämpötilan suprajohde, jonka kriittinen lämpötila T_c on korkeampi

kuin typen kiehumispiste 77 K [10]. Korkean lämpötilan suprajohde YBCO on myös tyyppin II suprajohde eli sillä on suprajohtavan Meissnerin ilmiön eli täydellisen diamagneettisuuden tilan ja normaalitilan lisäksi näiden välissä oleva sekatiila. YBCO on luonnostaan anisotrooppinen, mikä johtuu sen kiderakenteesta, etenkin ab -tason hilavakioiden ja hilavakion c arvojen suuresta erosta. Tästä johtuen YBCO:n kriittisten kenttien arvot ulkoisen magneettikentän suunnan funktiona ovat vaihtelevia [11]. Perovskiittirakenteensa vuoksi YBCO on hauras, minkä vuoksi sen hyödyntäminen käytännön sovelluksiin on ollut pitkään estynyt. Vuonna 2007 YBCO:a opittiin kasvattamaan ohutkalvoksi sitä varten suunnitellun metallinauhan päälle, minkä jälkeen YBCO:n erinomaisia suprajohtavia ominaisuuksia on voitu tarkastella käytännön sovelluksiin. Pitkät, kestävyyttä ja taipuvuutta vaativat siirtolinjat on nyt käytännössä mahdollista valmistaa YBCO:sta ja varsin edullisesti [12].

YBCO on perovskiittirakenteeltaan ABO_3 kuutiollinen, jossa atomit A ovat kuutiollisen yksikkökopin kulmissa, atomit B ovat tilakeskisillä paikoilla ja happiatomit ovat pintakeskisillä paikoilla. Kuvassa 2 on esitetty YBCO:n yksikkökopin rakenne. Yksikkökopiltaan YBCO on kuin kolme päällekkäin asetettua perovskiittirakenteista kuutiollista yksikkökoppia, jossa barium sijaitsee alimmassa ja ylimmässä kopissa tilakeskisellä paikalla ja yttrium sijaitsee keskimmaisessä kopissa tilakeskisellä paikalla. Jos YBCO:n yksikkökoppi jaetaan a, b ja c kideakseleihin, kideakseli $c \approx 11,7 \text{ \AA}$ on kolme kertaa pidempi kuin kideakselit $a \approx b \approx 3,8 \text{ \AA}$ [13]. YBCO on anisotrooppinen ja sillä on kaksi faasia, tetragonaalinen ja ortorombinen. Tavallisesti YBCO on tetragonaalinen, jolloin kideakselit a ja b ovat samanpituiset. Kun YBCO:n happipitoisuus muuttuu niin, että $x = 1 - 0,4$ välillä, muuttuu YBCO ortorombiseksi, jolloin $a \neq b$. YBCO:n suprajohtavuus esiintyy vain silloin, kun YBCO on ortorombisessa muodossa. Tetragonaalisessa muodossa YBCO on eriste. YBCO:n kriittinen lämpötila T_c on verrannollinen happipitoisuuteen x ja kriittisen lämpötilan arvo on korkeimmillaan noin 92 K kun $x \approx 0,95$. [14].



Kuva 2. YBCO:n yksikkökopin rakenne [15].

YBCO:n yksikkökopin ortorombinen rakenne on esitetty kuvassa 2. Rakenteellisesti YBCO:n suprajohtavuuden tärkeimmäksi kerrosrakenteeksi on osoittautunut kahdesta ab -tason suuntaisesti sijoittuneesta CuO_2 -tasosta, jotka ovat samansuuntaisten BaO- ja Y-tasojen väliin puristuneita. Kuvassa esitetyt c -akselin suuntaan kasvaneet CuO_x -ketjut yhdistävät edellä mainitut CuO_2 -tasot keskenään ja toimivat lisäksi supraelektronien lähteinä. YBCO:n a ja b -akselien pituudet ovat hyvin lähellä toisiaan, minkä vuoksi YBCO:on syntyy herkästi kidevirheitä, jotka syntyvät kun a ja b -akselit vaihtavat paikkaa. Tämä tapahtuu niin kutsutulla kaksosrajalla, jossa kiderakenne peilautuu. Näin a ja b pituuksien erosta riippuvasta kulmasta kideakselien suunta muuttuu. [1, 14]

1.2.2 Vuon lukkiutuminen

Aikaisemmin esitetystä Ginzburg-Landau teoriasta osoitettiin, että sekatilassa tunkeutuva magneettikenttä pyrkii luonnollisesti minimoimaan energiansa, jolloin sekatilassa olevaan materiaaliin muodostuu useita pieniä vortekseja kuin suurempia

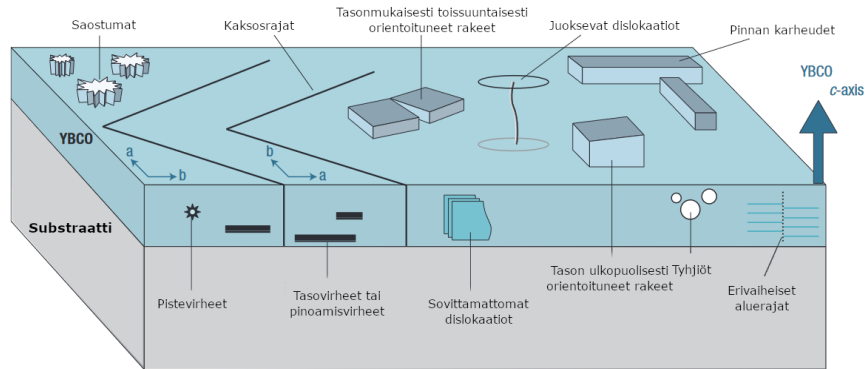
magneettivuon alueita. Vorteksin sisäiseen magneettikenttään varastoitunut energia voidaan laskea yleisesti tunnetusta sähkömagnetismin yhtälöstä

$$U = \frac{1}{2} \int_V \frac{\mathbf{B}^2(\mathbf{r})}{\mu(\mathbf{r})} dV, \quad (10)$$

jossa $\mu(\mathbf{r})$ on pisteessä \mathbf{r} tilavuuden sisällä V vallitseva suhteellinen permeabiliteetti. Tästä voidaan havaita, että vorteksin energia on kääntäen verrannollinen aineen permeabiliteettiin eli energiaminimiin pyrkivät vorteksit jäävät loukkuun lukkiutumiskeskukseen, joiden permeabiliteetti on paljon korkeampi kuin suprajohtavalla materiaalilla. Yhtälöstä voidaan myös huomata, että lukkiutumiskeskuksen tilavuuden kasvaessa, lukkiutuneen vorteksin energia pienenee. Kentän suunnalla ja lukkiutumiskeskuksen orientaatiolla on myös merkittävä rooli energiaminimin arvossa johtuen materiaalin anisotropiasta. Tämän vuoksi suprajohtavan materiaalin lukkiutumiso-minaisuuksia on pyritty parantamaan kaikenlaisilla keinotekoisilla lukkiutumiskeskuksilla. On tärkeä huomioida, että suprajohteeseen lisätty dopantti heikentää suprajohtavan materiaalin suprajohtavia ominaisuuksia, minkä vuoksi doopattavan aineen muodostamien lukkiutumiskeskusten kokoa, muotoa ja dooppauskonsentraatiota on tärkeä optimoida yksilöllisesti eri suprajohteille ja niitä hyödyntäville sovelluksille. [12]

1.2.3 Lukkiutumiskeskukset

Suprajohtavaan materiaaliin syntyy kasvatusvaiheessa niin kutsuttuja luontaisia lukkiutumiskeskuksia. Nämä luontaiset lukkiutumiskeskukset ovat koko suprajohtavaan kalvoon tasaisesti kasvaneita kidevirheitä ja epäpuhtauksia, jotka lukitsevat vortekseja tiettyyn optimaaliseen virhetiheyteen asti, minkä jälkeen vorteksien lukkiutuminen alkaa heiketä. Luonnollisille satunnaisille lukkiutumiskeskuksille on tavallista, että lukkiutumisella on suhteellisen yhtenäinen vaikutus kaikkiin kidesuuntiin. Tämä tarkoittaa sitä, että aikaisemmin tarkasteltu kriittinen virrantiheys ulkoisen magneettikentän kulman funktiona on pelkästään verrannollinen materiaalin luon-



Kuva 3. YBCO:ssa esiintyviä luontaisia lukkiutumiskeskkuksia [12].

taiseen anisotropiaan [12]. Eräs YBCO:lle ominainen lukkiutumiskeskus muodostuu edellä mainituissa kaksosrajoissa, joissa a ja b -akselit vaihtavat paikkaa keskenään, jolloin kide peilaantuu esimerkiksi (110)-tason mukaisesti. Näin muodostuneet kaksosrajat voivat olla satojen nanometrien pituisia [16]. Yleisesti yhden vorteksin lukittumiseen tarvitaan useampi luonnollinen lukkiutumiskeskus, minkä vuoksi luontaiset lukkiutumiskeskukset ovatkin toissijainen lähde vorteksin lukittumisessa ja niihin viitataan usein heikkoina lukkiutumiskeskkuksina [15]. Kuvassa 3 on esitetty YBCO:ssa luontaisesti esiintyviä lukkiutumiskeskkuksia.

Yhtenä keinona parantaa vorteksin lukkiutumista on ehdotettu keinotekoisia lukkiutumiskeskkuksia (*engl. artificial pinning centers, APC*) [17]. APC:t ovat suprajohtavan materiaalin hilarakenteeseen tehtyjä systemaattisia kidevirheitä, lisättyjä molekyylejä ja niistä muodostuneita rakenteita. APC:t ovat kokoonsa nähden huomattavasti suurempia kuin luontaiset lukkiutumiskeskukset, minkä vuoksi ne lukitsevat vortekseja selvästi paremmin kuin luontaiset heikot lukkiutumiskeskukset [12]. APC:t laskevat luonnollisesti suprajohtavan materiaalin tilavuutta, minkä vuoksi ne heikentävät tämän suprajohtavien ominaisuuksia. Useimmat dopantit kuitenkin kasvattavat kriittistä virrantiheyttä tiettyyn dopanttiheyteen saakka. Kriittinen lämpötila ei yleisesti laske muutamaa astetta enempää [15]. Jokaiselle suprajohtavalle materiaalille ja niihin lisätyille APC:ille on oma optimaalinen APC:n tiheys sekä le-

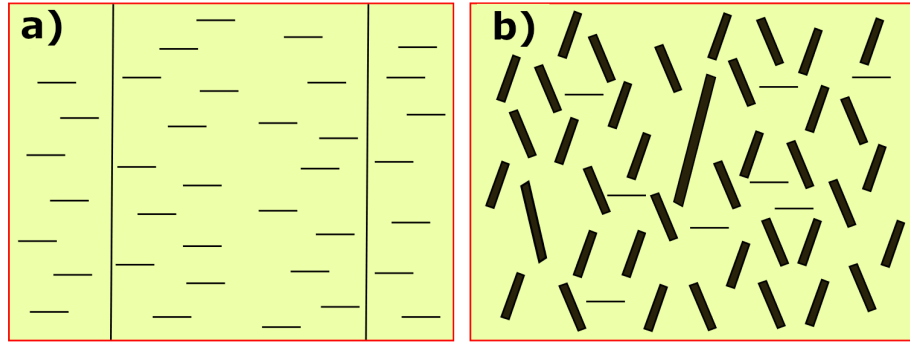
veys, mikä on yleensä suoraan verrannollinen suprajohtavassa materiaalissa esiintyvien vorteksien ytimien säteisiin. YBCO:lle optimaalinen APC:n leveys on osoitettu muutaman nanometrin suuruiseksi [12].

1.2.4 BZO keinotekoisena lukkiutumiskeskukseksi

Keinotekkoisten lukkiutumiskeskusten lisäämiseksi YBCO:on on kehitetty useita menetelmiä, joista yhdeksi tehokkaimmaksi on osoittautunut suprajohtamattoman materiaalin lisääminen suoraan YBCO:n hilarakenteeseen. Yleisemmin tämän tyyppiset APC:n lisäykseen käytetyt materiaalit ovat olleet BaMO_3 seoksia, jossa M viittaa käytettävään metalliin, kuten Zr, Ce tai Sr. Tässä tutkielmassa käytettynä dopanttina tarkastellaan ehkä tunnetuinta BaZrO_3 :ta (BZO). [15]

BZO on kuutiollinen perovskiidirakenteinen materiaali, jonka hilavakio $a = 4,19 \text{ \AA}$, mikä on noin 9 % suurempi kuin YBCO:lla [18]. BZO muodostaa YBCO:n c -akselin ja hilarakenteen mukaisesti kasvaneita kolumnaarisia rakenteita, kun YBCO:a kasvatetaan laserhöyrystysmenetelmällä. BZO:ta käytetään YBCO:n dopanttina, sillä se ei reagoi lainkaan YBCO:n kanssa [19]. YBCO:on muodostuneet kolumnaariset BZO nanoputket (*engl. nanorods*) ovat halkaisijaltaan noin 5-10 nm ja niiden lukumäärä on verrannollinen materiaalin konsentraatioon YBCO:ssa [20]. Kuvassa 4 on havainnollistettu puhtaaseen dooppaamattomaan YBCO:on kasvaneita kidevirheitä sekä BZO-doopattuun YBCO:on kasvaneita nanoputkia, jotka kasvavat suurin piirtein c -akselin suuntaisesti YBCO:on.

BZO:n ominaisuuksia YBCO:ssa on laajalti tutkittu ja myös sen konsentraation vaikutusta YBCO:ssa on tarkasteltu perusteellisesti. BZO-nanoputkien konsentraatiota on esitetty suurella s , joka esittää BZO-nanoputkien etäisyyttä toisistaan. On osoitettu, että kriittinen virrantiheys parametrin s funktiona saavuttaa suurimman arvon kun $s \approx 2R$, jossa R on yksittäisen BZO-nanoputken säde. Tämä osoittaa sitä, että BZO-konsentraatiolle on olemassa kriittisen virrantiheyden optimikonsent-



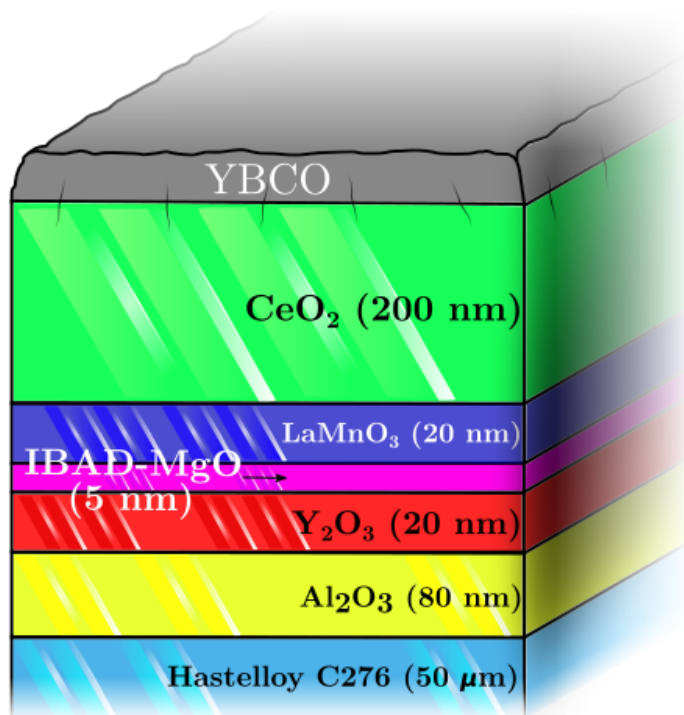
Kuva 4. Havainnekuva **a)** puhtaaseen dooppaamattomaan YBCO:on kasvaneista kidevirheistä ja **b)** BZO-doopatun YBCO:on kasvaneista nanoputkista [21].

raatio, jossa vorteksien lukkiutuminen on maksimaalista. Yksittäiskiteiselle SrTiO_3 (STO) substraatille vorteksien lukkiutuminen on osoitettu saavuttavan korkeimman arvon kun BZO-konsentraatio YBCO:ssa on 10%. [22]

BZO:n lukkiutumisaikutusta YBCO:n kriittisen virran isotropiaan magneettikentän funktiona on tarkasteltu useissa tutkimuksissa [21, 22]. YBCO:lle intrinssiin kulmariippuvan kriittisen virrantiheyden $B(\theta)$ c -akselin suuntainen tasainen alue on osoitettu kasvavan magneettikentän funktiona, kun YBCO:on tuodaan c -akselin suuntaisia lukkiutumiskeskuksia kuten BZO:ta. Tätä kasvun aluetta ollaan yleisimmin kutsuttu c -piikkinä [23]. BZO-doopatulla STO-substraatille kasvatetulla YBCO:lla on osoitettu, että c -piikki on vahvasti verrannollinen BZO-konsentraatioon sekä magneettikentän voimakkuuteen. Tämä tarkoittaa sitä, että jokaiselle BZO-dooppauksen konsentraatiolle on yksilöllinen magneettikentän arvo, jossa c -piikki saavuttaa maksimin [22].

1.2.5 YBCO metallisella substraatilla

YBCO:n tutkimuksissa käytetään useimmiten yksittäiskiteistä STO:ta. Yksittäiskiteinen STO ei ole kuitenkaan mielekäs substraatti suprajohteita hyödyntäviin sovelluksiin, sillä siitä ei ole mahdollista rakentaa joustavia nauhamaisia rakenteita. Suprajohteita hyödyntäviä sovelluksia varten olisi tärkeää, että hauras keraaminen

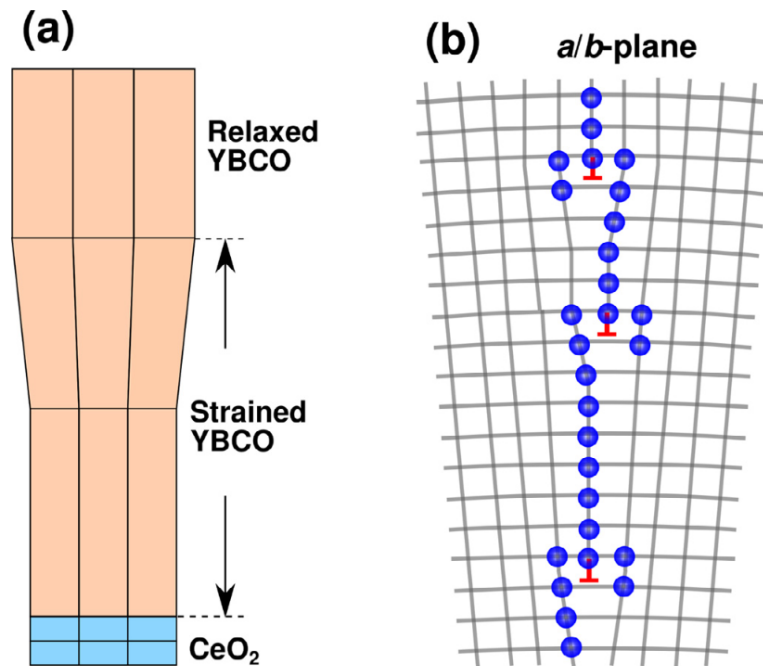


Kuva 5. Havainnointikuva valmistettujen näytteiden substraatista.

YBCO voitaisiin kasvattaa pitkien metallisten nauhojen päälle, joita voidaan rakentaa suuressa mittakaavassa. Tätä varten YBCO:lle on kehitetty erilaisia metallisia substraatteja, joista nykyisin yleisimmin käytetty materiaali on suhteellisen edullinen, muovautuva ja tässäkin tutkimuksessa käytetty CeO_2 bufferoitu metalli. [12, 24]

YBCO:n hyvän kasvun edellytyksenä on kasvattaa YBCO sellaiselle materiaalille, missä YBCO kasvaa tasaisesti niin, että hilarakenne pysyy mahdollisimman tasaisena. Tämän vuoksi YBCO:n kasvattaminen yksittäiskiteiselle STO:lle on mielekästä, sillä STO:n hilarakenteellinen sopivuus YBCO:lle ab -tasolla on 99% [25]. CeO_2 bufferoitu metalli on monikerrosrakenteellinen materiaali, joka on valmistettu IBAD-menetelmällä.

Kuvassa 5 havainnollistetaan IBAD-menetelmällä valmistettua CeO_2 bufferoitua metallia. Menetelmässä pohjakerroksena toimiva C276 metalli mahdollistaa materiaalin metalliset ominaisuudet. Seuraavat Al_2O_3 ja Y_2O_3 kerrokset ovat amorfii-



Kuva 6. Havainnekuva YBCO:n kasvusta CeO₂-bufferoidulle metallille (a) Rasittuneen YBCO-kerroksen relaksaatio *c*-akselin suunnassa ensimmäisille YBCO-kerroksille sekä (b) dislokaatioista muodostuva pienen kulman raeraja [28].

sia, joista ensimmäinen estää C276 metallin diffuusion materiaaliin ja jälkimmäinen taas toimii kerroksena, joka mahdollistaa materiaalin kiteisen kasvun. Seuraavana kerroksena on IBAD-menetelmällä kasvatettua MgO:ta, joka on biaksiaalisesti teksturoitunut kerros. Tämän päälle on taas epitaksiaalisesti kasvatettua LaMnO₃:ta. Lopuksi päällimmäisenä kerroksena on CeO₂, jolla on mahdollisimman hyvä hilarakenteellinen sopivuus YBCO:n *ab*-tason kanssa. Näin kasvatettujen metallisten johdinten yhteensopivuus YBCO:n kanssa lähes vastaa yksittäiskiteiselle substraatille kasvatettua YBCO:a. Kuvassa 6(a) on esitetty YBCO:n kasvua CeO₂ bufferoidulle metallille, mistä voidaan huomata, että *ab*-tason hilarakenteen erot aiheuttavat rasitusta YBCO:n ensimmäisille kerroksille kunnes YBCO:n hilarakenne relaksoituu. Kuvassa 6(b) voidaan nähdä kuinka rasittuneessa kerroksessa *ab*-tasolla matalan kulman raerajat muodostavat dislokaatioita kerrokseen aiheuttaen rasitusta YBCO:on *ab*-tasolla. [26, 27]

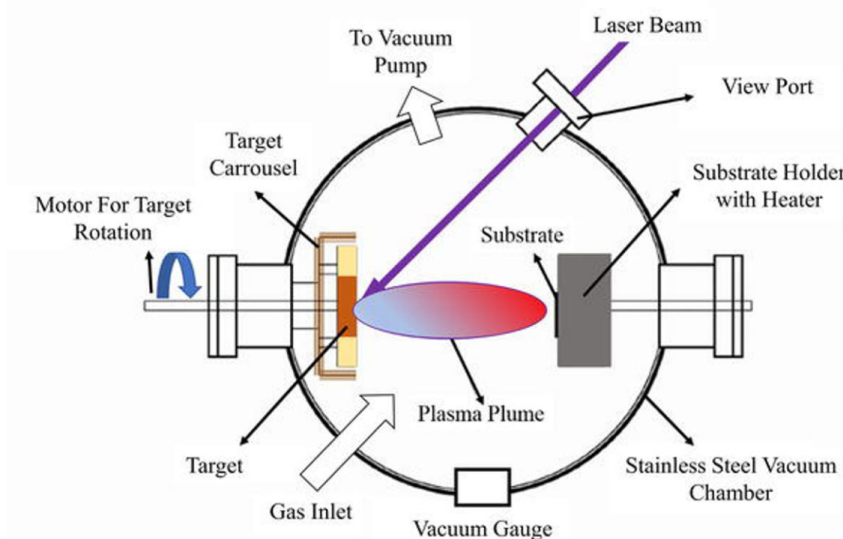
2 Käytetyt menetelmät

2.1 Kokeelliset menetelmät

2.1.1 Laserhöyrystys

Tässä työssä YBCO-ohutkalvojen valmistukseen käytettiin pulssitettua laserhöyrystysmenetelmää (*engl. pulsed laser deposition*, PLD) [29]. PLD on edullinen menetelmä verrattuna muihin tekniikoihin ja sillä saadaan valmistettua korkealaatuisia ohutkalvoja. Työssä käytetty PLD-laitteisto koostuu komponenteista, jotka esitetään kuvassa 7. Höyrystys tapahtuu tyhjiökammiossa, joka huuhdellaan hapella ja jonka kiertoa tasataan toimenpiteen ajaksi. XeCl-ultraviolettilaserista tuotetaan pulssitettua lasersäteilyä. Tämä ohjataan kokoavan linssin läpi kohdemateriaaliin eli targettiin. Kohdemateriaali (*engl. target*) höyrystyy säteilystä johtuen muodostaen höyrypilven (*engl. plume*). Osuessaan kasvualustalle eli substraatille höyrypilvessä olevat yhdisteet aloittavat kasvuprosessin. YBCO-kalvon kasvaminen edellyttää korkeaa lämpötilaa 750 °C, joten substraattia on lämmitettävä höyrystyksen ajaksi infrapunalaserilla.

Kalvon valmistus aloitetaan hiomalla targetti tasaiseksi, jonka jälkeen se asetetaan targetinpitimeen. Tämän jälkeen substraatti asetetaan siihen kuuluvalla pitimelle, minkä jälkeen sekä targetti että substraatti asetetaan tyhjiökammioon. Seuraavaksi kammioon tuotetaan tyhjiö pumppaamalla mekaanisen pumpun ja turbopumpun avulla, minkä jälkeen kammio huuhdellaan hapella. Happikierto tasataan haluttuun paineeseen ja infrapunalaserilla lämmitetään substraatti haluttuun kasvatuslämpötilaan, jonka mittausta tehdään termoelementillä. Höyrystystä varten laserpulssitaajuus asetetaan halutunlaiseksi ja targettia pyöritetään tasaisen höyrystyksen varmistamiseksi. Pulssitusmäärä on ennalta asetettu ja sitä seurataan pulssilaskurista. Pulssituksen jälkeen kalvo jäädytetään vielä haluttuun happikäsittelylämpötilaan, jolloin hapen paine asetetaan uuteen haluttuun paineeseen, minkä



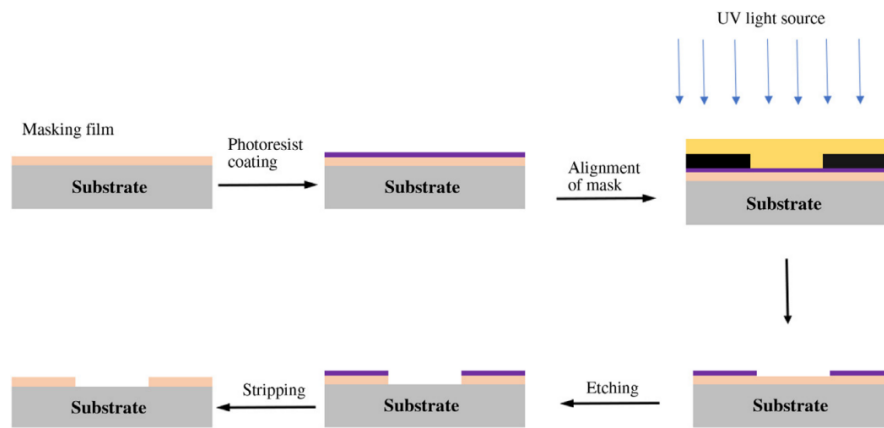
Kuva 7. Havainnekuva käytetystä laserhöyrystysmenetelmästä [30].

jälkeen lämpötila lasketaan takaisin huoneenlämpötilaan.

2.1.2 Optinen litografia ja etsaus

Kalvojen kuviointiin käytettiin fotolitografiamenetelmää ts. optista litografiaa. Kuvassa 8 esitetään kuvioinnin vaiheet pääpiirteittäin.

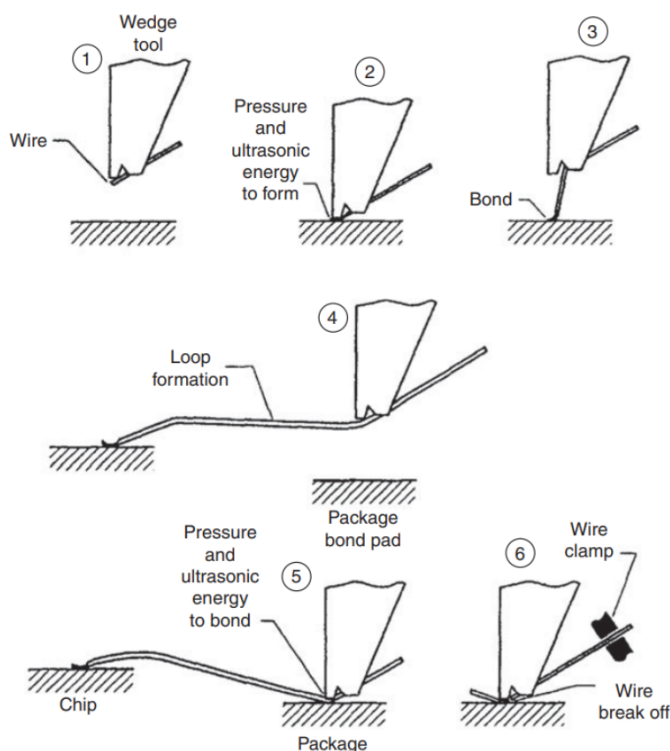
Aluksi kalvo puhdistetaan isopropanolilla ja typpipuhaltimella. Sen jälkeen spinnerillä levitetään ohut ja tasainen fotoresistikerros kalvon päälle. Seuraavaksi kalvolle asetetaan halutun muotoinen fotomaski, minkä jälkeen kalvo altistetaan UV-valolle, jolloin maskiton osa kalvosta valottuu. Valottumisen jälkeen näytettä kehitetään NaOH:ssa, jolloin kalvolle muodostuu maskin mukainen kuvio. Kehityksen jälkeen tapahtuu etsaus, jossa kalvoa liotetaan laimennetussa fosforihapossa 1–3 kertaa niin, että kunkin käsittelyn jälkeen näyte liotetaan puhdistetussa vedessä. Etsaus syövyttää valotetut YBCO:n alueet pois ja fotomaskin kuvio syntyy kalvolle. Viimeiseksi jäljelle jäänyt fotoresisti pestään pois asetonilla ja isopropanolilla, jolloin kuviointi on valmis. Kuvassa 9 esitetään eräs työssä etsatuista kalvoista.



Kuva 8. Havainnekuva optisesta litografiasta ja ohutkalvon etsausprosessista [31].



Kuva 9. Eräs työssä etsattu kalvo ja siihen tehty kuviointi.



Kuva 10. Havainnekuva käytetystä Wedge-kiinnitystekniikasta [32].

2.1.3 Ultraääninen johtimen kiinnitys

Ultraääninen johtimen kiinnitys (*engl. ultrasonic wire bonding*) on viimeinen vaihe näytteen valmistuksessa ja liittämässä liitinlevylle sähköisiä mittauksia varten. Se ei ole varsinainen ohutkalvojen valmistusmenetelmä, mutta se on silti olennainen osa näytteen valmistelua kokeita varten. Wedge-kiinnitystekniikan periaate seuraa kuvan 10 esittämiä vaiheita.

Koneen toiminta on manuaalinen, joten kiinnitysten sijainnit voi valita vapaasti. Johdin, tässä tapauksessa $33\ \mu\text{m}$:n paksuinen alumiinijohdin, asetetaan työkalun kärjen ja näytteen pinnan väliin ja puristetaan yhtäaikaaisesti ultraäänivärinällä muodostaakseen ensimmäisen kiinnityksen. Työkalun kärki nostetaan ja siirretään, muodostaen johtimesta silmukan alkuperäisestä kiinnityksestä. Toinen kiinnitys tehdään samalla tavalla painamalla ja ultraäänivärinällä, minkä jälkeen jäljelle jäävä osa johtimesta irrotetaan puristamalla ja vetämällä se takaisin. Koska johdin on kiinnitetty

molemmista päistään, se muodostaa sähköisen kontaktin.

2.2 Karakterisoivat menetelmät

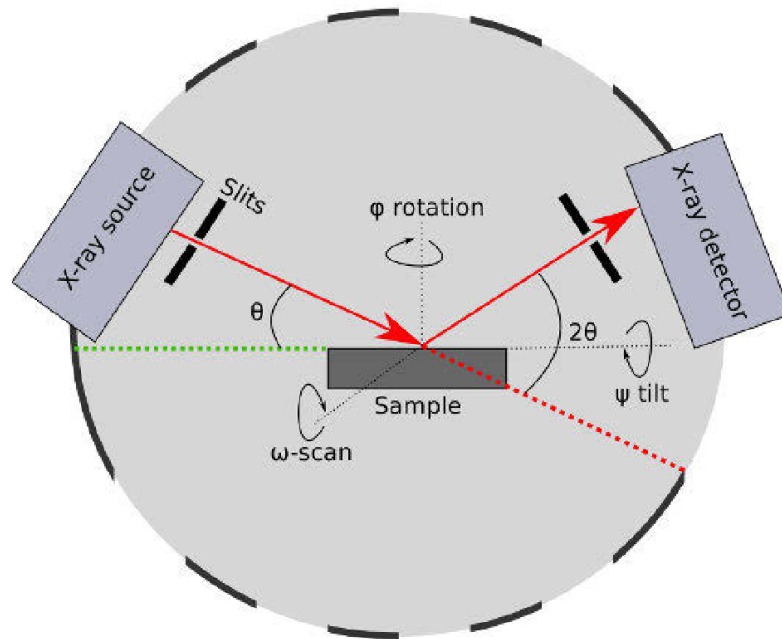
2.2.1 Röntgendiffraktio

Röntgendiffraktio (*engl. x-ray diffraction*, XRD) on tutkimusmenetelmä, jolla voidaan tutkia kiinteän aineen kiderakennetta atomitasolla. Röntgendiffraktiossa röntgenlähteellä valaistaan tutkittavaa näytettä, josta säteily siroaa atomien elektroneista. Sirontaprosessissa säteilyn vaihe ei muutu merkittävästi, sillä prosessi on hyvin nopea verrattuna säteilyn jaksonaikaan. Koska röntgensäteilyn aallonpituus on samaa kertaluokkaa kiinteän aineen atomien keskimääräisen etäisyyden kanssa, interferoi säteily eri atomikerroksista heijastuneena konstruktivisesti sopivilla heijastuskulmilla, kun atomit muodostavat keskenään säännöllisen kidehilan. Konstruktivinen interferenssi voidaan havaita diffraktiomaksimeina. Atomitasojen välinen etäisyys d voidaan laskea käyttämällä Braggin lakia

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (11)$$

kun käytetyn röntgensäteilyn aallonpituus λ ja diffraktiopiikin heijastuskulma 2θ tunnetaan [33]. Työssä käytettiin Panalytical Empyrean röntgendiffraktometriä, jonka toimintaperiaate on esitetty kuvassa 11.

Röntgendiffraktometrissä on 5-akselinen goniometri ja se käyttää röntgenputkea, joka emittoi Cu K_α -säteilyä ja jonka karakteristiset aallonpituudet ovat $\lambda_{K_{\alpha_1}} = 1,5406 \text{ \AA}$ ja $\lambda_{K_{\alpha_2}} = 1,5444 \text{ \AA}$. Kuparin K_β piikki suodatettiin pois nikkelifiltterin avulla. Röntgenputkesta lähtevää säteilyä suodatettiin vielä ennen säteilyn osumista näytteeseen käyttäen $1/4^\circ$ divergenssirakoa ja $0,04$ radiaanin sopperia. Suodattimilla rajattiin säteilyn muotoa niin, että siitä tuli mahdollisimman koherenttia ja yhdensuuntaista. Heijastuneen säteilyn puolella suodattimina käytettiin $7,5 \text{ mm}$ siroamisen estorakoa ja $0,02 \text{ rad}$ sopperia. Laitteiston detektorina käytettiin PixCel 3D

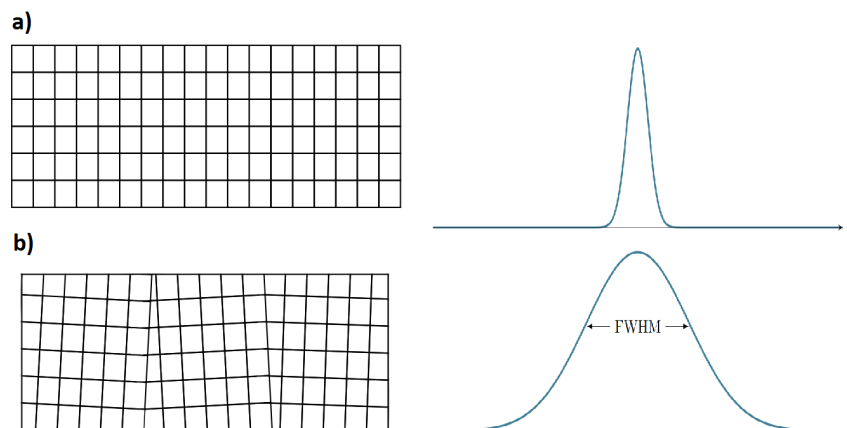


Kuva 11. Havainnekuva käytetystä röntgendiffraktiolaitteesta [27].

monikanavaista puolijohdedetektoria.

Röntgendiffraktometriä käytetään niin, että sekä diffraktometrin röntgenputki että detektori liikkuvat kulman θ verran samalla kun näyte pysyy paikallaan. Näytettä voidaan kääntää monella eri kulmalla, kun detektori on paikallaan. Näytteen kiertäminen horisontaalisesti tehdään ϕ -kulmaa kääntämällä, kun taas näytteen heijastustason kohtisuora kallistus ψ -kulmaa kääntämällä.

Yksittäiskiteisen ohutkalvon laatua voidaan arvioida myös mittaamalla siitä niin kutsuttu keinukäyrä (*engl. rocking curve, RC*). Keinukäyrää käyttäessä 2θ -kulmaa pidetään vakiona jonkin diffraktiopiikin kohdalla ja mitataan diffraktioituneen säteilyn intensiteettiä näytteen keinussa kulmalla ω heijastustasossa. Näytteen asento on näin ollen goniometrisesta θ - 2θ -mittauksen geometriasta poikkeava. Mittaustuloksena saadaan diffraktiopiikki, joka muistuttaa kellokäyrää. Sen puoliarvovoleveydestä voidaan päätellä kuinka paljon pinnan normaalin suuntaiset kideakselit ovat toisistaan poikkeavat. Kuvassa 12 esitetään skemaattisesti materiaalin kideraken-



Kuva 12. Havainnekuva **a)** puhtaasti epitaksiaalisesti kasvaneesta ohutkalvosta sekä sen keinukäyrästä, sekä **b)** kidevirheellisesti kasvaneesta ohutkalvosta sekä sen keinukäyrästä.

teen vaikutus keinukäyrän muotoon. Kapeammasta piikistä voidaan yleensä päätellä ohutkalvon parempaa epitaksiaalista kasvua kuin leveämmästä piikistä. Tässä työssä mittaukset suoritettiin käyttäen samaa laitteistoa samanaikaisesti 2θ -mittauksen kanssa.

2.2.2 Magnetometria

Työssä käytetty magnetometri on Quantum Designin Physical Property Measurement System, eli PPMS-magnetometri. PPMS:ssä käytetyt vaihtovirta-magnetisaatio-mittaukset (*engl. alternating current magnetic susceptibility, ACMS*) perustuvat susceptibiliteetin mittaukseen. Näytteen ympärillä on kela, jossa kulkee vaihtojännite, joka muodostaa muuttuvan magneettikentän näytteen ympärille. Detektoriketilat mittaavat kuinka paljon kenttä muuttuu näytteen vaikutuksesta. Korkean lämpötilan suprajohteiden kriittistä lämpötilaa mitattaessa susceptibiliteetti mitataan joko niin, että kammiossa on ulkoinen magneettikenttä tai ilman ulkoista magneettikenttää. Ensimmäisessä, eli DC-tapauksessa (*engl. direct current, DC*) näytettä liikutetaan hieman edestakaisin kammiossa ulkoisen magneettikentän ollessa päällä,

jolloin näytteestä mitataan näytteen liikkeestä indusoitunutta magneettisen momentin vastetta. Jälkimmäisessä ACMS-tapauksessa kammioon asetetaan lisäksi pieni muuttuva magneettikenttä, jolla mitataan näytteen magneettisen momentin vastetta. Suskeptibiliteetin mittauksissa laite ei mittaa suoraan suskeptibiliteettia vaan näytteen magnetisaatiokäyrän $M(H)$ paikallista muutosta. [34]

2.2.3 Resistiiviset mittaukset

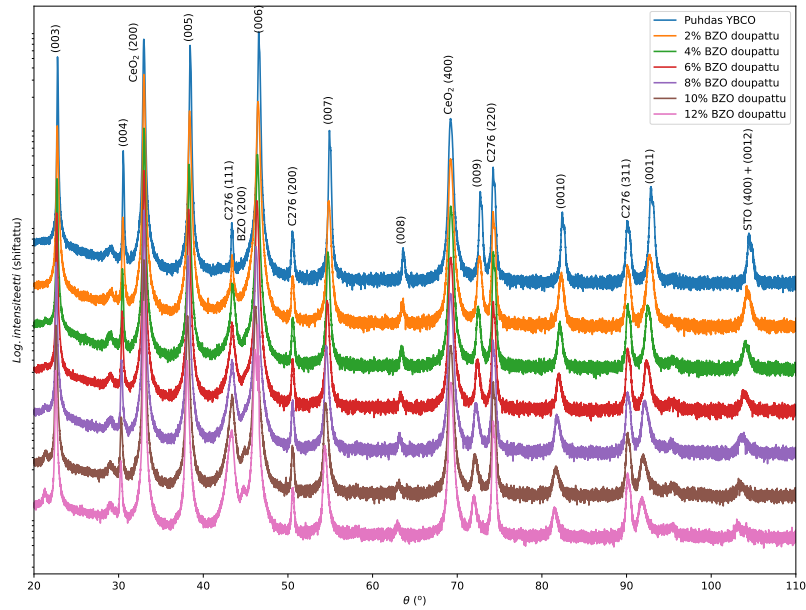
Tässä työssä käytettiin Physical Property Measurement System -laitteistoa eli PPMS:ää myös resistiivisyysmittauksiin. PPMS:llä voidaan havaita näytteen resistiivisyys lämpötilan ja magneettikentän lisäksi. Tämän työn YBCO-raidan resistiivisyys mitattiin nelipistemittauksella, jossa pisteiden 1 ja 4 välistä laitetaan kulkemaan tunnettu virta, ja näiden pisteiden välistä pisteistä 2 ja 3 mitataan jännite-ero. Näyte valmistetaan asettamalla näytteenpidin kiinni kaksipuolisella teipillä, ja tämän jälkeen kalvo kytketään lankaliitoksella näytteenpitimen kanaviin ohuella alumiinilangalla. Mittaukset suoritetaan PPMS:ssä käyttäen rotaattoripidintä, jolla näytettä voidaan kääntää 360 astetta tietyn akselin ympäri.

3 Valmistetut näytteet ja niiden ominaisuudet

3.1 Ohutkalvojen valmistus

Työtä varten valmistettiin seitsemän näytettä. Näytteiden alustaksi valikoitui monikerrosrakenteinen hastelloy-metalli, jonka pintakerroksena oli ceriumoksidi (CeO_2). Kuvassa 5 on esitetty näytteiden rakennetta tarkemmin. Käytetty metallijohdin liimattiin $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ kokoiselle STO substraatille lämpöjohtavalla hopealiimalla. Tämän jälkeen YBCO-ohutkalvot valmistettiin käyttämällä PLD-tekniikkaa.

YBCO-ohutkalvot valmistettiin niin, että kohtiona käytettiin erivahvuuksin doopattuja YBCO/BZO targetteja. Vertailunäytteenä käytettiin puhdasta YBCO:a,



Kuva 13. Röntgendifraktogrammi 2θ mittauksista näytteille.

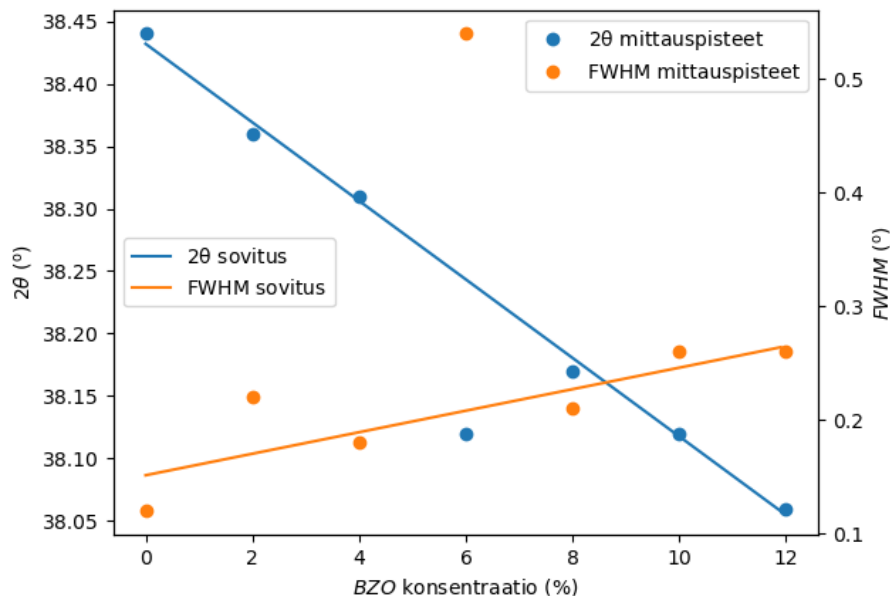
jonka lisäksi kuusi muuta näytettä oli dopattu tasaisin välein aina 12 % asti.

3.2 Rakenteelliset ominaisuudet

Näytteiden rakenteellisia ominaisuuksia tarkasteltiin Panalytical Empyrean röntgen-difraktometrillä. Tärkeimmät rakenteelliset ominaisuudet BZO dopatuista YBCO-ohutkalvoista saadaan tarkastelemalla näytteiden θ - 2θ diffraktiopiikkejä sekä keinukäyriä, jossa näytteiden ω -kulman puoliarvoveydet (*engl. full width at half maximum*, FWHM) mitataan YBCO:n (005) piikistä.

Näytteiden puhtauden tarkistaminen tehtiin θ - 2θ -mittauksilla YBCO:n (00 l) tasoille 20°–120°-kulmilla. Mittaukset YBCO-näytteille kaikilla eri BZO konsentraatioilla on esitetty diffraktogrammeilla kuvassa 13.

Kaikkien näytteiden YBCO:n (00 l)-piikit, BZO:n (201) piikki BZO-dopatuissa näytteissä sekä substraattien piikit on tunnistettu diffraktogrammissa. BZO-kon-



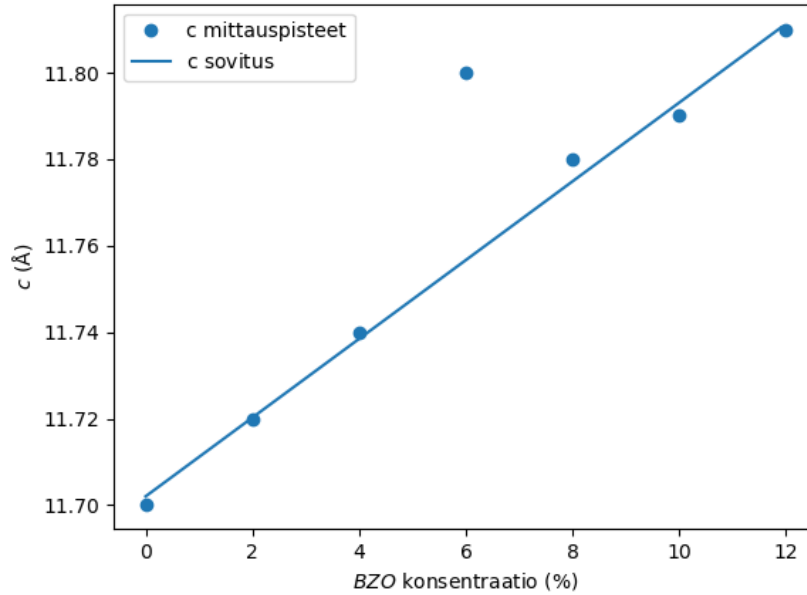
Kuva 14. (005)-piikin 2θ -mittaukset sekä niistä lasketut puoliarvoveydet BZO:n konsentraation funktiona.

sentraation kasvu näkyy selvästi BZO:n (201)-piikin kasvussa. Se näyttäytyy myös YBCO:n (00 l)-piikkien kulmien siirtymisellä vasemmalle BZO:n konsentraation kasvaessa. YBCO:n (00 l) piikkien kulmien siirtymistä sekä piikkien puoliarvoveyttä tarkasteltiin erikseen YBCO:n (005) piikistä, mikä on esitetty kuvassa 14. Kuvasta 14 nähdään, että (005)-piikin kulman arvo laskee BZO:n konsentraation funktiona lähes lineaarisesti. Kulmien puoliarvoveyksiä tarkastelemalla voidaan huomata piikkien puoliarvoveyksien pientä kasvua BZO:n konsentraation funktiona. Piikkien puoliarvoveydet laskettiin kaavalla

$$\text{FWHM} = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma, \quad (12)$$

jossa esiintyvä arvo σ saadaan myöhemmin esiintyvän Gaussin funktion sovituksesta. θ - 2θ -mittausten YBCO:n (00 l)-piikkien paikat ja lasketut FWHM arvot $\Delta\theta$ on esitetty taulukossa I.

Saaduista tuloksista johtuen näytteiden YBCO:n (005) piikkien 2θ tuloksista las-



Kuva 15. (005)-piikin avulla lasketut YBCO:n hilavakio c pituudet sekä sovitus BZO:n funktiona.

kettiin YBCO:n hilavakio c . Hilavakio c laskettiin θ - 2θ -skannauksesta sovittamalla kuvan 13 näytteiden YBCO:n (005)-piikkeihin kahden Gaussin funktion

$$f(x) = B e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}, \quad (13)$$

summa. Summa laskettiin, sillä piikki on muodostunut kahdesta kuparin K_{α_1} sekä K_{α_2} -säteilystä. Vakio B kuvaa piikin intensiteettiä, x_0 piikin paikkaa 2θ -akselilla ja σ on yhteydessä piikin leveyteen. Sovituksen myötä saadaan K_{α_1} :n 2θ -arvo, mitä käyttäen laskettiin Braggin laista (005)-tasojen välinen etäisyys d_{005} ja edelleen kaavasta

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (14)$$

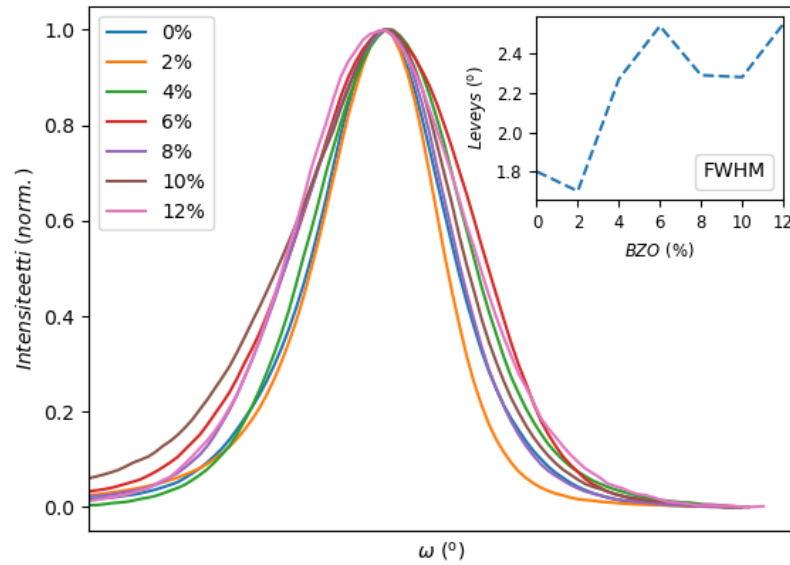
laskettiin hilavakio c . Lasketut hilavakiot c kaikille näytteille on esitetty taulukossa I sekä kuvassa 15. Hilavakio c kasvaa suhteellisen lineaarisesti BZO:n konsentraation funktiona, kuten kuvasta 15 voidaan nähdä.

Hilavakio c :n lisäksi XRD:llä mitattiin näytteiden keinukäyrä YBCO:n (005)-piikistä. Keinukäyrällä tarkastellaan diffraktiopiikkien levenemää, josta voidaan päätellä hilakiteiden orientaatiota sekä hilaan vaikuttavaa rasiitusta (*engl. strain*). Keinukäyrä mitattiin näytteille XRD:n ω -kulmasta YBCO:n (005)-piikille. Mittaustulokset sekä käyristä lasketut puoliarvoveveydet $\Delta\omega$ on esitetty kuvassa 16. Puoliarvoveveydet $\Delta\omega$ on myös esitetty taulukossa I. Näytteiden mittaustulosten intensiteetti sekä kulmat ω on normitettu tulosten lukemisen helpottamiseksi. Tuloksista nähdään, että $\Delta\omega$ kasvaa BZO:n konsentraation funktiona, mikä viittaa siihen, että BZO joko lisää YBCO:on vaikuttavaa rasiitusta tai YBCO:n yksikkökopit eivät keskimäärin pysy samassa orientaatioissa BZO:n vaikutuksesta. XRD:llä mitattiin myös (102)-piikin ϕ -kulman puoliarvoveveydet $\Delta\phi$. ϕ -mittauksilla tarkastellaan ab -tason tasaisuutta ja matalan kulman raerajoista aiheutuvien dislokaatioiden vaikutusta ab -tasolle. Näiden mittausten tulokset on esitetty taulukossa I, mistä voidaan huomata, että $\Delta\phi$ kasvaa BZO-konsentraation funktiona. Tästä voidaan päätellä, että BZO:n lisääminen YBCO:on tuo lisää dislokaatioista muodostuvia pienen kulman raerajoja. Taulukon I tuloksista on hyvä huomioida, että 6 % BZO-näyte osoittaa huomattavan suurta poikkeamaa muiden näytteiden muodostamaan tendenssiin. Yhtenä vaikuttavana tekijänä saattaa olla, että metalliselle substraatille kasvatettu CeO_2 on muodostanut laajempia kaksosrajoja juuri kyseiselle näytteelle, minkä vuoksi YBCO ei ole kasvanut näytteelle tasaisesti. Näin ollen joihinkin alueille huonolaatuisesti kasvanut YBCO osoittaa huomattavasti korkeampia puoliarvoveveyden arvoja kuin muut näytteet.

Edellä mainittujen rasiituksen ja orientaatiovaikutuksen selventämiseksi olisi hyvä suorittaa tarkempia ja kokonaisvaltaisempia röntgendiffraktiomittauksia kuten tekstuurianalyysiä sekä a - ja b -tasojen tarkastelua.

Taulukko I. Mitattujen näytteiden 2θ -kulmat (005)-piikille ja sen puoliarvoveydet sekä Braggin laista määritetty YBCO:n hilavakio c . Lisäksi YBCO:n (005)-tasosta mitatun keinukäyrän sekä YBCO:n (102)-tasosta mitatun ϕ :n puoliarvoveydet.

Näyte	2θ (005) [°]	$\Delta 2\theta$ (005) [°]	c [Å]	$\Delta\omega$ (005) [°]	$\Delta\phi$ (102) [°]
BZO 0 %	38.44	0.12	11.70	1.80	2.12
BZO 2 %	38.36	0.22	11.72	1.70	2.37
BZO 4 %	38.31	0.18	11.74	2.27	3.66
BZO 6 %	38.12	0.63	11.80	2.54	4.7
BZO 8 %	38.17	0.26	11.78	2.29	3.49
BZO 10 %	38.12	0.32	11.79	2.28	3.41
BZO 12 %	38.06	0.58	11.81	2.55	3.9



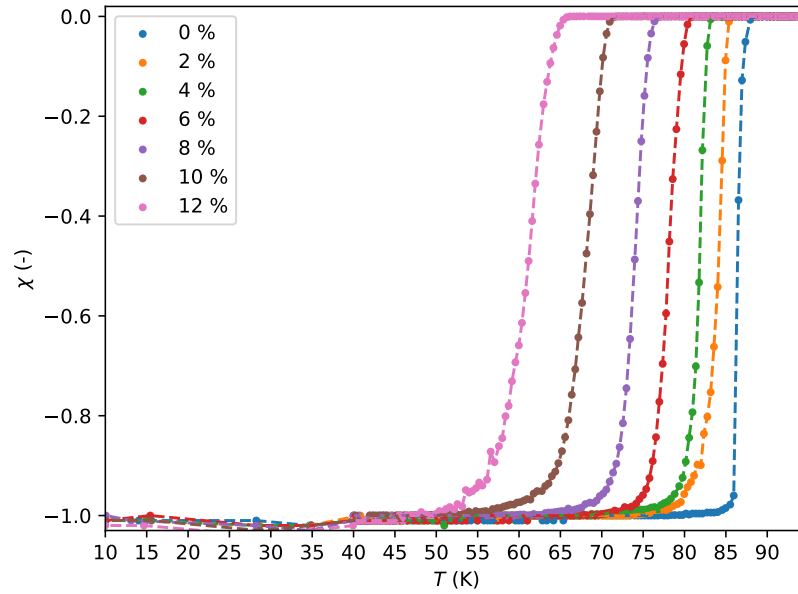
Kuva 16. (005)-piikin keinukäyramittaukset näytteille.

3.3 Magneettiset ominaisuudet

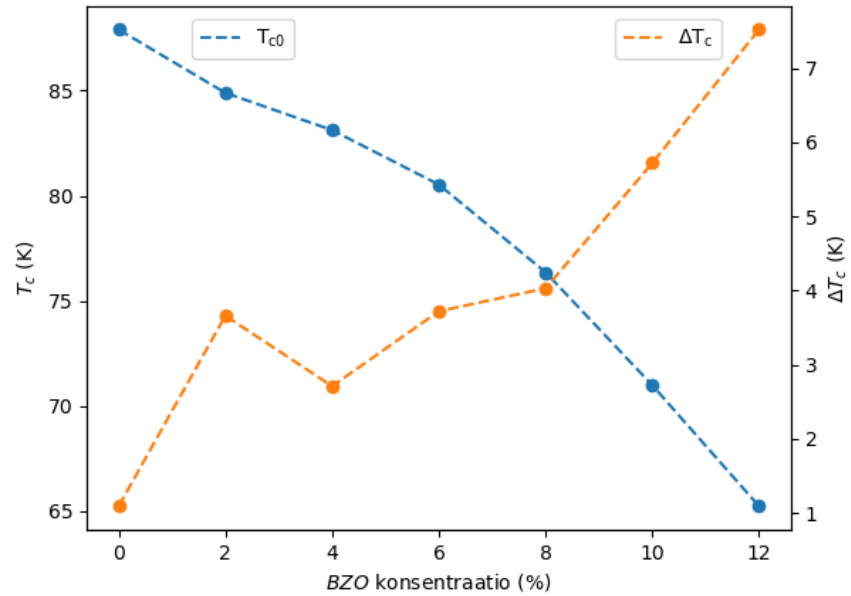
Näytteiden magneettisia ominaisuuksia tutkittiin PPMS:llä. Näytteistä mitattiin magnetisaation lämpötilariippuvuus $M(T)$ lämpötilavälillä 10 K – 100 K, sekä kenttäriippuvuus $M(B)$ 10 K:n ja 40 K:n lämpötiloissa. PPMS:llä mitatut ja mitatuista suureista johdetut arvot on esitetty taulukossa II.

YBCO/BZO-ohutkalvojen magnetisaation lämpötilariippuvuus asetettiin vastaamaan susceptibiliteetin arvoa skaalaamalla mittaustulokset tasolle, jossa magnetisaatio asettuu transition jälkeen. Susceptibiliteetin lämpötilariippuvuudet esitetään kuvassa 17. Transitiolämpötila $T_{c,0}$ määritettiin kohdasta, jossa susceptibiliteetti lähtee laskemaan. Kuvassa 18 esitetään näytteiden transitiolämpötilat sekä transitiioleveydet BZO:n konsentraation funktiona. Kuvasta 18 huomataan, että puhtaan YBCO:n kriittinen lämpötila T_c laskee korkeimmassa lämpötilassa. Tämä johtuu siitä, että BZO-doopatussa YBCO:ssa BZO kasvaa epitaksiaalisesti muodostaen nanoputkia eli lukkiutumiskeskuksia kasvatettuun YBCO-kerrokseen. Koska suprajohtavuus YBCO:ssa tapahtuu ab -tasolla, muodostuneet nanoputket aiheuttavat epäjärjestystä YBCO:n hilarakenteeseen, jolloin makrotasolla ohutkalvon kriittinen lämpötila laskee. Kuvan 18 transitiioleveyden ΔT_c käyrästä huomataan, että transitiioleveys kasvaa suhteellisen lineaarisesti BZO:n konsentraation kasvaessa. Tämä on myös seurausta edellä mainitusta epäjärjestyksen muodostumisesta YBCO:n hilarakenteeseen BZO:n johdosta. Epäjärjestys YBCO:n hilarakenteessa ja lisätyt epäpuhtaudet YBCO:on kasvattavat suprajohteen kriittisen lämpötilan transition leveyttä. Koska magneettiset mittaukset suoritetaan koko näytteelle, transitiolämpötilassa puhtaammat hilarakenteelliset alueet ovat suprajohtavassa tilassa, kun taas kyseisessä lämpötilassa epäjärjestäytyneillä alueilla suprajohte ei ole vielä suprajohtavassa tilassa, minkä vuoksi susceptibiliteetti ei ole vielä koko näytteelle -1.

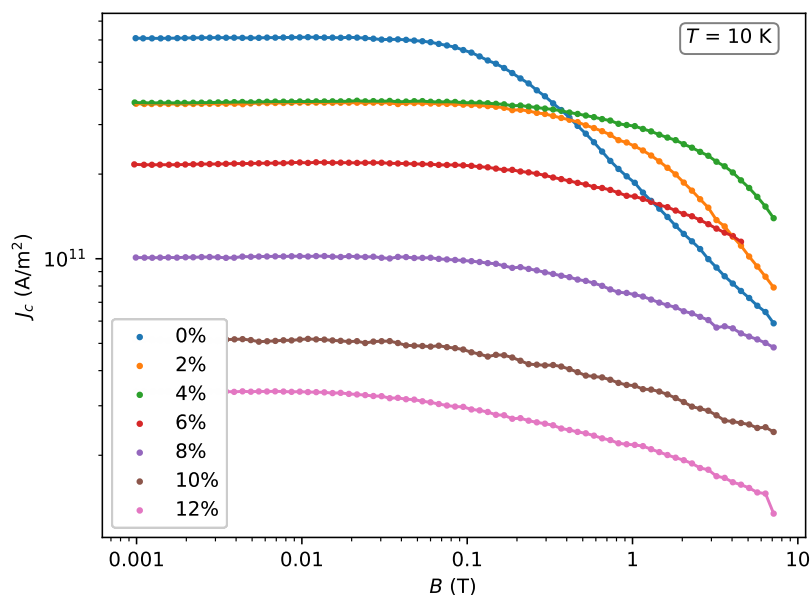
Materiaalin magneettikenttäriippuva magnetisaatio laskettiin hystereesikäyrän aukeamasta käyttäen Beanin-mallia. Näytteiden kenttäriippuvuusmittaus 10 K läm-



Kuva 17. Suskeptibiliteetin lämpötilariippuvuus BZO-doopatuille näytteille.



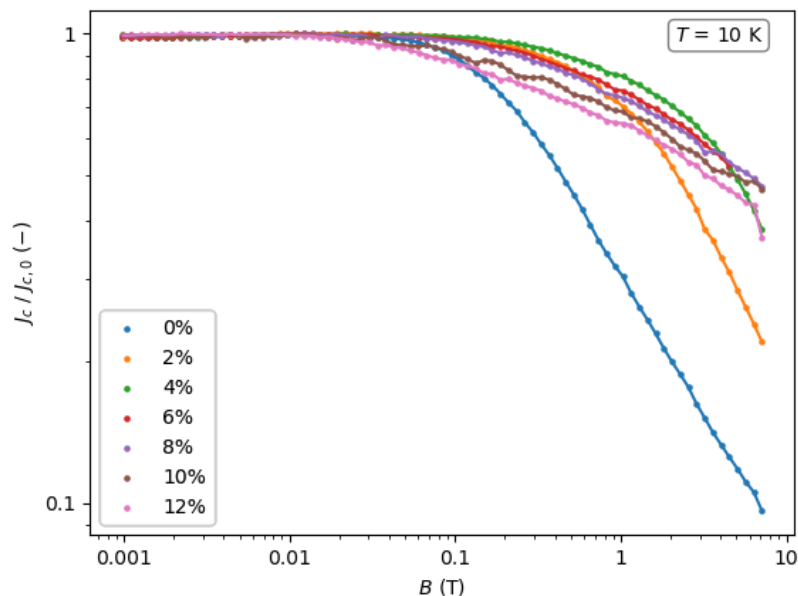
Kuva 18. Näytteiden kriittinen lämpötila T_c sekä kriittisen lämpötilan puoliarvoisuus ΔT_c BZO konsentraation funktiona.



Kuva 19. Näytteiden kriittinen virrantiheys magneettikentän funktiona logaritmisella asteikolla 10 K lämpötilassa.

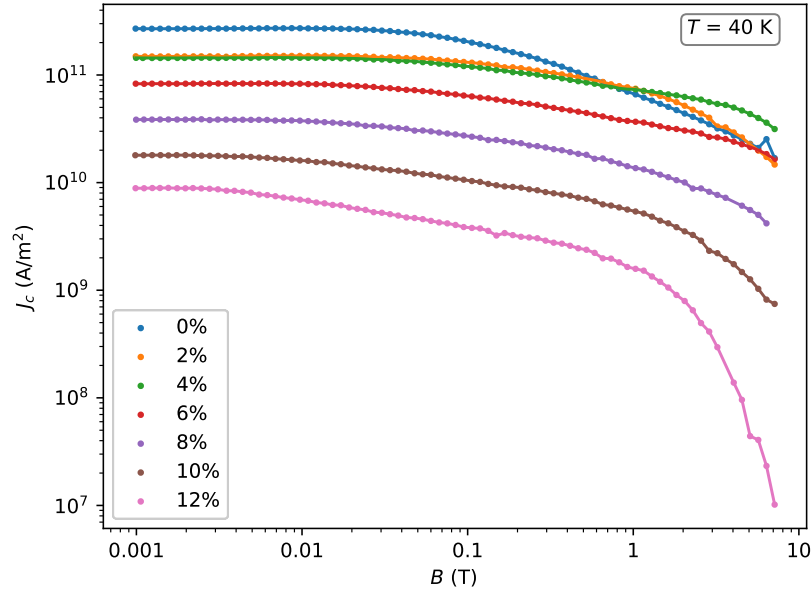
pötilassa on esitetty kuvissa 19 sekä 20.

Näytteiden kriittisen virrantiheyden absoluuttiset arvot on esitetty kuvassa 19. Niistä voidaan nähdä, että nollakentässä $B = 0 \text{ T}$ puhtaan YBCO:n kriittinen virrantiheys $J_{c,0}$ saa korkeimmat arvot. Kriittisen virrantiheyden arvot nollakentässä BZO:n konsentraation funktiona on esitetty taulukossa II sekä kuvassa 23. Kuvasta 19 myös nähdään, että BZO:n konsentraation kasvaessa ohutkalvojen kriittinen virrantiheys $J_{c,0}$ laskee tasaisesti logaritmisella asteikolla. Tämä voidaan ymmärtää sillä, että BZO-dopantin kasvattaminen vähentää YBCO:n tilavuutta, jolloin YBCO:n kriittinen virrantiheys nollakentässä laskee tasaisesti BZO-dopantin konsentraation funktiona. Kun tarkastellaan kriittisen virrantiheyden kenttäriippuvuutta voidaan huomata, että puhtaan YBCO:n kriittinen virrantiheys lähtee laskemaan voimakkaimmin kun magneettikenttä kasvaa yli 0,1 T:n suhteessa BZO-dopatuihin näytteisiin eli sopeutumiskentän B^* arvo on huomattavasti alhaisempi kuin muilla näytteillä pois lukien 12 % BZO. Tarkemmat arvot sopeutumisken-



Kuva 20. Näytteiden kriittinen virrantiheys magneettikentän funktiona logaritmisella asteikolla 10 K lämpötilassa. Näytteiden kriittiset virrantiheydet on skaalattu virrantiheyden maksimiarvoihin.

tän B^* arvoille on esitetty taulukossa II. Niistä voidaan nähdä, että B^* kasvaa aina 4 % BZO-konsentraatioon saakka saavuttaen maksimin, minkä jälkeen B^* laskee BZO:n konsentraation funktiona. Absoluuttisilla arvoilla mitattuna 4 % BZO-doopatun YBCO:n kriittinen virrantiheys saa suurimmat arvot korkeilla magneettikentän arvoilla $B > 1$ T. Voidaan myös huomata, että puhtaan YBCO:n kriittisen virrantiheyden absoluuttiset arvot ovat korkeimmilla magneettikentän arvoilla alhaisemmat kuin 6 % BZO-doopatun näytteen arvot. Kuvassa 20 tarkastellaan paremmin näytteiden kenttäriippuvuutta. Kriittisen virrantiheyden absoluuttiset arvot on skaalattu yksittäisten näytteiden kriittisten virrantiheyksien maksimiarvoihin magneettikentän funktiona. Kuvasta nähdään, että ohutkalvojen BZO-dopantin konsentraatiopitoisuuden kasvaessa aina 8–10 % asti, näytteen kriittisen virrantiheyden sietokyky magneettikenttään nähden paranee. Sietokykyä voidaan selittää dopantien muodostamien lukkiutumiskeskusten suuremmalla tiheydellä. Tämän jälkeen



Kuva 21. Näytteiden kriittinen virrantiheys magneettikentän funktiona logaritmisella asteikolla 40 K lämpötilassa.

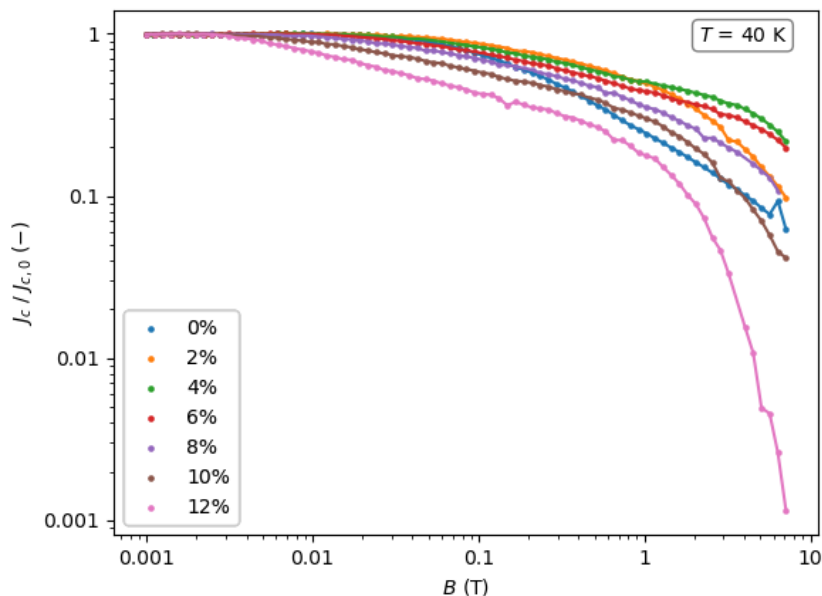
dopantin tiheyden kasvattamisella ei näy olevan vaikutusta kriittisen virrantiheyden kenttäriippuvuuteen.

Kenttäriippuvuusmittaus suoritettiin myös 40 K lämpötilassa, mikä on esitetty kuvissa 21 ja 22. Kuvista voidaan nähdään vastaavanlaista kenttäriippuvuutta kuin 10 K mittauksista, mutta 8 % BZO-pitoisuus näyttää parhaiten kestävänsä korkeimpia magneettikentän arvoja $B > 6$ T etenkin skaalattuja mittauksia tarkastellessa. 4 % BZO-pitoisuus on 40 K mittauksissa myös absoluuttisilla arvoilla paras korkeilla magneettikentän arvoilla. Kuvasta 22 huomataan, että 12 % BZO:n kriittinen virrantiheys laskee niin alas, että sen tarkastelu myöhemmissä mittauksissa ei ole mielekäästä.

Kenttäriippuvuuden tarkasteluun otettiin avuksi potenssifunktio

$$J_c = J_{c,0} B^{-\alpha}, \quad (15)$$

jossa $J_{c,0}$ on kriittinen virrantiheys nollakentässä, B on magneettivuon voimakkuus

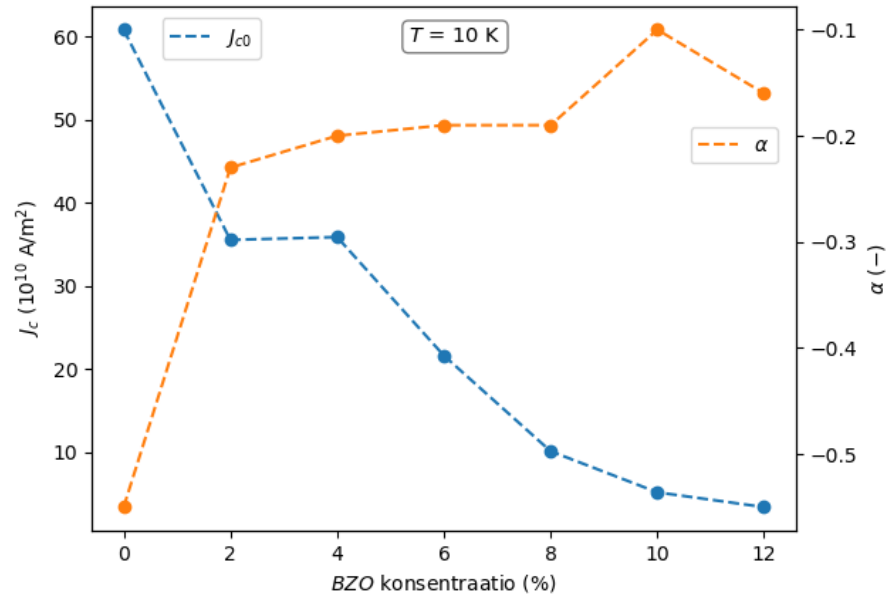


Kuva 22. Näytteiden kriittinen virrantiheys magneettikentän funktiona logaritmisella asteikolla 40 K lämpötilassa. Näytteiden kriittiset virrantiheydet on skaalattu virrantiheyden maksimiarvoihin.

ja α on vakio, joka kertoo käyrän lineaarisen osan kulmakertoimen logaritmisella asteikolla. Tämä voidaan tarkemmin esittää muodossa

$$\log(J_c) = -\alpha \log(B) + \log(J_{c,0}). \quad (16)$$

Tästä voidaan nähdä, että kriittisen virrantiheyden kenttäriippuvuus on verrannollinen α parametriin $J_c(B) \propto B^{-\alpha}$. Pienempi α :n arvo viittaa parempaan kenttäriippuvuuteen, sillä tällöin kriittinen virrantiheys laskee vähemmän suhteessa ulkoisen kentän voimakkuuteen. α parametri BZO:n konsentraation funktiona 10 K lämpötilassa on esitetty kuvassa 23. Parametri α esitetään kuvassa muodossa $-\alpha$. Tuloksista voidaan nähdä, että parametri α pienee voimakkaasti heti pienestäkin BZO:n konsentraatiosta, mutta pysyy suurin piirtein vakiona, vaikka BZO:n konsentraatiota kasvatetaan aina 12 % saakka. Kun tarkastellaan kuvia 19 ja 21 huomataan, että logaritmisesti esitetty kenttäriippuvuus on lineaarista vain puhtaalla YBCO:lla, mistä voidaan todeta, että potenssilakia voidaan täsmällisesti käyttää vain puhtaalle



Kuva 23. Magneettisista mittauksista lasketun α -parametrin arvot BZO konsentraation funktiona 10 K lämpötilassa.

YBCO:lle. BZO:ta sisältävien näytteiden kenttäriippuvuus logaritmisella asteikolla ei toteuta potenssilain mukaista käyttäytymistä, sillä kulmakerrointa α aletaan laskea siitä kohtaa kun kenttäriippuva kriittinen virrantiheys laskee sopeutumiskentän B^* arvoon ja tästä lähtien logaritmisesti esitetyn kenttäriippuvuuskuvaajan pitäisi olla lineaarinen, mitä se ei ole BZO:ta sisältäville näytteille. Tämä selittää hyvin, miksi α parametri saa epämääräisiä arvoja ja minkä vuoksi parametrin käyttämistä BZO-doopatun YBCO:n kenttäriippuvuuden arvioinnissa ei ole mielekäästä.

3.4 Magneto-resistiiviset ominaisuudet

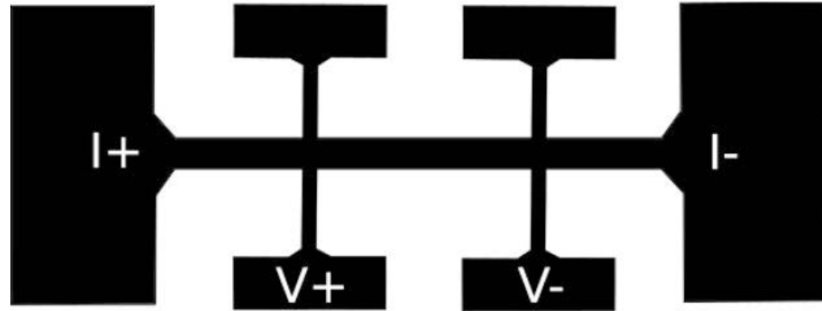
Magneettisten mittausten ja XRD-mittausten jälkeen näytteet valmistettiin magneto-resistiivisiä mittauksia varten kuvioimalla näytteet käyttäen fotolitografiaa. Näytteet kuvioitiin kuvan 24 mukaisesti, jossa näytteen keskellä virtaliitosten välillä kulkee noin 200 μm leveä raidaksi kuvioitu johdin ja tämän poikki kulkee kaksi 50

Taulukko II. BZO-doopattujen YBCO-ohutkalvojen kriittiset lämpötilat, kriittisten lämpötilojen transitioleveydet, kriittiset virrantiheydet nollakentässä ja potenssilain eksponentin α arvot sekä sopeutumiskentän arvot 10 K lämpötilassa.

Näyte	T_c [K]	ΔT_c [K]	$J_{c,0_{10K}}$ [$1 \cdot 10^{10} \frac{A}{m^2}$]	α_{10K} [-]	B_{10K}^* [mT]
BZO 0 %	87.90	1.09	60.82	-0.55	99.58
BZO 2 %	84.89	3.66	35.52	-0.23	348.19
BZO 4 %	83.12	2.71	35.86	-0.20	525.80
BZO 6 %	80.53	3.72	21.6	-0.19	332.33
BZO 8 %	76.36	4.03	10.09	-0.19	183.49
BZO 10 %	70.99	5.72	5.14	-0.10	109.27
BZO 12 %	65.24	7.52	3.36	-0.16	70.59

μm leveää raitaa. Näytteiden magnetoresistiiviset ominaisuudet mitattiin myös kuvan 24 mukaisella nelipistemittauksella. Kuvioituihin näytteisiin tehtiin nelipisteliitokset käyttäen ultraäänistä Wedge-kiinnitystekniikkaa. Nelipisteliitokset tehtiin alumiinilangalla TPT:n langansidontalaitteella (*engl. TPT Wire Bonder*). YBCO-ohutkalvoille tärkeimpänä magnetoresistiivisenä mittauksena voidaan pitää kulma-riippuvaa nelipistemittausta, jossa virta asetetaan kulkemaan pitkin virtajohdinten väliä samalla mittaen jännitettä jännitejohdinten välillä.

Työssä lämpötila laskettiin haluttuun mittauslämpötilaan, minkä jälkeen johtimissa kulkevaa virtaa kasvatettiin asteittain nollakentässä niin kauan kunnes kynnysjännite saavutettiin. Tällöin saatiin maksimi kriittinen virta I_c , joka asetettiin raja-arvoksi mittauksille sovelletuissa magneettikentän arvoissa. Mittaukset suoritettiin 0 – 360 asteen välillä 0 – 8 T magneettikentän arvoissa 40 K lämpötilassa. Magneettikentän arvo asetettiin mitattavaan arvoon ja näyte asetettiin niin, että magneettikenttä oli samansuuntainen näytteen kanssa 0 asteen kulmassa, minkä jälkeen näytettä käännettiin 3 asteen askelin kunnes kaikki mittauspisteet oli mitattu.



Kuva 24. Havainnekuva työssä käytetystä kuviosta ja siihen tehdystä nelipistemitauksesta.

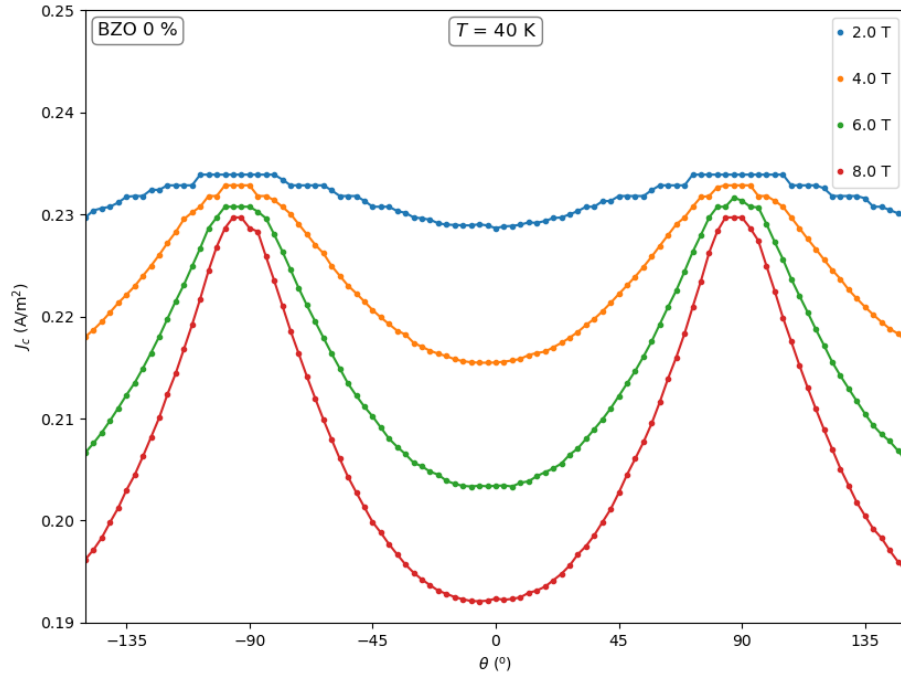
Lopuksi kulmariippuva kriittinen virrantiheys laskettiin kaavalla

$$J_c(\theta) = \frac{I_c(\theta)}{A}, \quad (17)$$

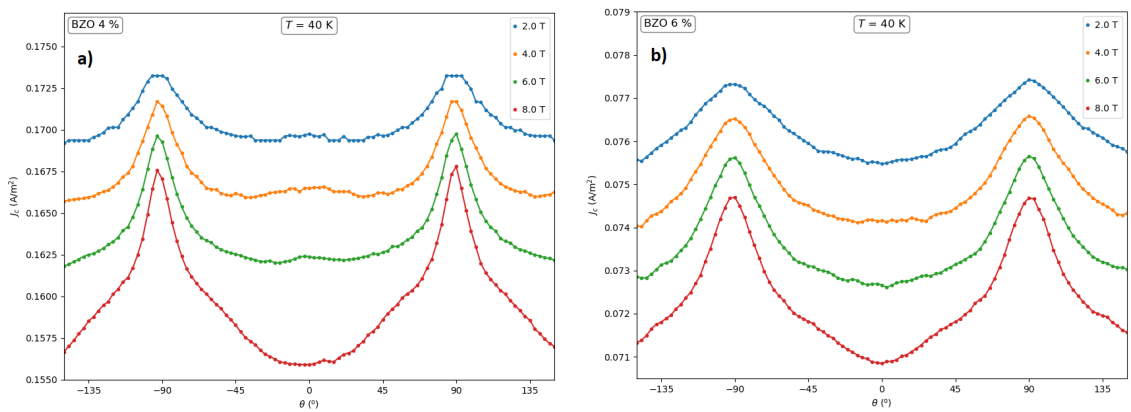
jossa A on poikkipinta-ala, jota pitkin virta kulkee virtajohdinten välillä.

Kuvissa 25, 26 ja 27 esitetään BZO 4% – BZO 10% näytteiden kulmariippuvaa kriittistä virrantiheyttä $J_c(\theta)$ 2 – 8 T magneettikentissä. Kulma $\theta = 0^\circ$ esittää sitä kulmaa, jossa magneettikenttä on samansuuntainen c -akselin kanssa ja kulmat $\theta \approx -90^\circ$ ja $\theta \approx 90^\circ$ esittävät niitä kulmia, joissa magneettikenttä on samansuuntainen ab -tason kanssa. Kriittisen virrantiheyden arvot on esitetty absoluuttisina arvoina.

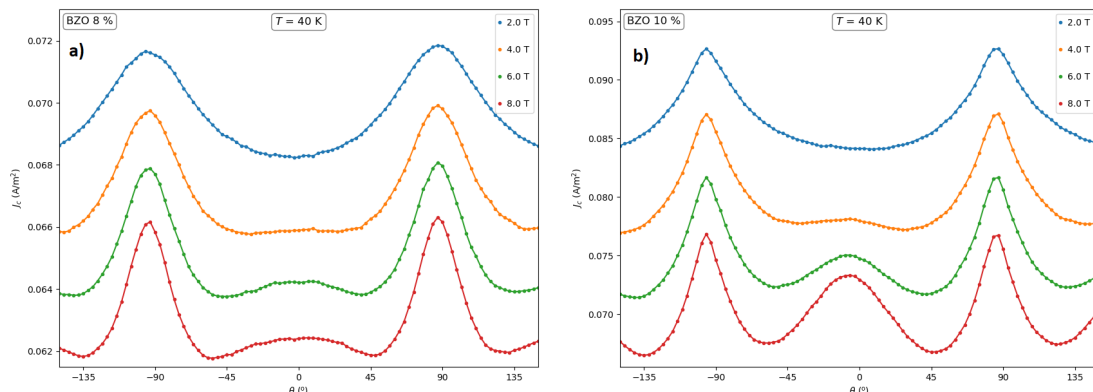
Mittauksista voidaan nähdä, että kriittinen virrantiheys on kaikissa näytteissä kaikilla magneettikentän arvoilla suurimmillaan ab -tasolla. Tämä johtuu siitä, että YBCO:n suprajohtavuus tapahtuu juuri ab -tason suuntaisilla CuO-tasoilla. Yksittäisessä näytteessä kriittisen virrantiheyden absoluuttiset arvot kuitenkin laskevat magneettikentän kasvaessa kun tarkastellaan kriittisen virrantiheyden arvoja saman kulman kohdalla. Tätä voidaan selittää sillä, että magneettikenttä tunkeutuu materiaaliin voimakkaammin, jolloin kriittinen virrantiheys laskee. Kriittisen virrantiheyden absoluuttiset arvot myös laskevat suhteellisen tasaisesti BZO-dopantin konsentraation funktiona. Absoluuttisia arvoja ei kuitenkaan ole mielekästä vertailla tarkemmin, sillä ilman tarkempaa näytteiden dimensioiden mittaamista, ei voi olla



Kuva 25. Kriittisen virrantiheyden J_c käyrät BZO 0 %-näytteelle 40 K lämpötilassa absoluuttisina arvoina.



Kuva 26. Kriittisen virrantiheyden J_c käyrät a) BZO 4%- ja b) BZO 6%-näytteille 40 K lämpötilassa absoluuttisina arvoina.



Kuva 27. Kriittisen virrantiheyden J_c käyrät a) BZO 8 %- ja b) BZO 10 %-näytteille 40 K lämpötilassa absoluuttisina arvoina.

täysin varma virran kulkemasta poikkipinta-alasta, jolloin yksittäisten näytteiden absoluuttisia kriittisen virrantiheyden arvoja voisi verrata keskenään. Kuvassa 26 a) voidaan huomata, että magneettikentän kasvaessa ab -tason piikit levenevät jo pienelläkin BZO-dopantin lisäyksellä verrattuna puhtaan YBCO:n piikkeihin, jossa ab -piikkien leveydet pysyvät kuta kuinkin yhtä suurina riippumatta magneettikentän suuruudesta. Pienemmällä magneettikentän arvoilla $B = 2 - 4$ T 4 % BZO-dopantin mittauksissa huomataan lievä c -akselin suuntaan muodostunut piikki. Piikki katoaa korkeammilla magneettikentän arvoilla $B = 6 - 8$ T, kun vastaavasti ab -piikki levenee voimakkaasti. Tämä viittaa siihen, että epitaksiaalisesti c -akselin suuntaan kasvaneet BZO-rodit muodostavat magneettisia lukkiutumiskeskuksia sekatilassa muodostuneille vortekseille. Matalammilla magneettikentän arvoilla lukittumiskeskuksiset lukitsevat määrällisesti vähäiset vortekset c -akselin suuntaan muodostaen heikon c -piikin. Korkeammilla magneettikentän arvoilla taas liian harvassa olevat BZO-rodit eivät pysty pitämään muodostuneita vortekseja puhtaasti c -akselin mukaisesti paikallaan, vaan vortekset myös taipuvat ab -tason mukaisesti, mikä aiheuttaa ab -piikin levenemän.

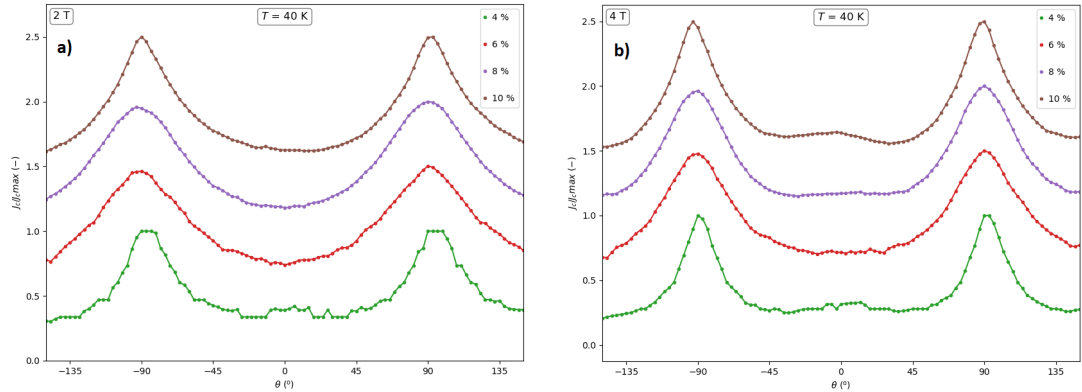
Kun mittaustuloksia tarkastellaan yleisesti, huomataan, että BZO-dopantin pi-

toisuuden kasvaessa 8 – 10 %:iin, korkeammissa magneettikentissä c -akselin suuntaan muodostuu piikki, jossa kriittinen virrantiheys on voimakkaampaa kuin ab -piikin laaksossa. Samalla ab -piikit kapenevat suhteessa alhaisempien BZO-konsentraatioiden piikkeihin. Tämä voidaan nähdä erityisesti 8 T mittauksissa, joissa c -piikin muodostuminen ja ab -piikin kapeneminen näkyvät selvimmin. c -piikin muodostumista voidaan selittää sillä, että lukittumiskeskusten määrä kasvaa parantaen samalla vorteksien lukittumista myös korkeammilla magneettikentän arvoilla. Poikkeuksena nähdään 6 % BZO-dopantin kulmariippuvaa kriittisen virrantiheyden käyttäytymistä. Tämä johtuu mitä todennäköisimmin siitä, että näyte ei ole kasvanut valmistusvaiheessa optimaalisesti. Tähän viittaa myös aikaisemmin röntgendiffraktiolla tarkastellut mittaustulokset.

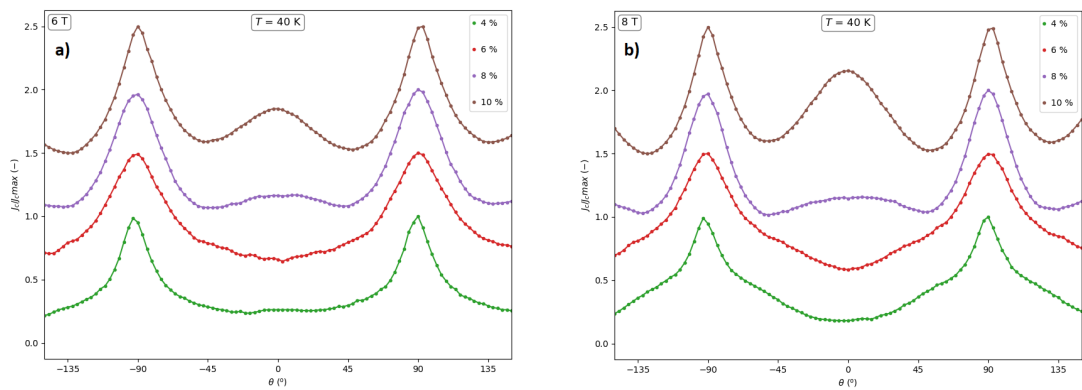
Kuvissa 28 ja 29 on tarkasteltu tarkemmin näytteiden kulmariippuvaa käyttäytymistä eri magneettikentän arvoilla 2 T – 8 T. Näytteiden kriittiset virrantiheydet on skaalattu virrantiheyksien maksimiarvoihin ja siirretty y -akselilla niin, että alin piste jokaisella käyrällä on samalla tasolla. 2 T mittauksessa nähdään, että c -piikki muodostuu pelkästään 4 % BZO-dopantille. Vastaavasti 4 T magneettikentän arvolla myös 10 % BZO-dopantille muodostuu matala c -piikki. 6 T -kentässä 4 %:n c -piikki häviää kun taas 8 %:n c -piikki alkaa muodostumaan. Kuvissa nähdään selvemmin kuinka 10 % BZO-dopantin c -piikki voimistuu magneettikentän kasvaessa. Tulokset kuta kuinkin vahvistavat edellä arvioituja syitä sille, miten näytteiden eri rakenteelliset ominaisuudet vaikuttavat kriittisen virrantiheyden kulmariippuvuuteen.

4 Tulosten analysointi

BZO-dopantin konsentraation vaikutusta YBCO:n magneettivuon lukkiutumiseen on tutkittu yksittäiskiteisille alustamateriaaleille kuten STO:lle perusteellisesti. Yksittäiskiteiselle STO-alustamateriaalille 10 % BZO-dopantin konsentraatio on osoitettu tuottavan parhaimman magneettivuon lukkiutumisen. Magneettivuon lukkiu-



Kuva 28. Kriittisen virrantiheyden J_c käyrät a) 2 T- ja b) 4 T -magneettikentille 40 K lämpötilassa. Näytteiden kriittiset virrantiheydet eri magneettikenttien arvoilla on ensin skaalattu virrantiheyksien maksimiarvoihin ja sitten siirretty y -akselilla niin, että käyrät on erotettavissa toisistaan.



Kuva 29. Kriittisen virrantiheyden J_c käyrät a) 6 T- ja b) 8 T -magneettikentille 40 K lämpötilassa. Näytteiden kriittiset virrantiheydet eri magneettikenttien arvoilla on ensin skaalattu virrantiheyksien maksimiarvoihin ja sitten siirretty y -akselilla niin, että käyrät on erotettavissa toisistaan.

tuminen on myös osoittautunut parantavan kulmariippuvan kriittiseen virrantiheyden $J_c(\theta)$ isotropiaa [22].

Tässä tutkimuksessa tarkasteltiin CeO_2 -bufferoidulle metallille kasvatetun BZO-doopatun suprajohtavan YBCO:n magneettivuon lukkiutumista tarkastelemalla materiaalin rakennetta sekä mittaamalla materiaalin kenttäriippuvaa kriittistä virrantiheyttä ja kulmariippuvaa kriittistä virrantiheyttä.

Materiaalin rakenteellisissa tutkimuksissa havaittiin, että YBCO:n hilavakio c kasvaa tasaisesti BZO-dopantin konsentraation funktiona. Myös keinukäyrämittauksissa huomattiin BZO:n konsentraation lisäyksen kasvattavan näytteiden keinukäyrien puoliarvoveyksiä. Tuloksista voidaan päätellä, että BZO lisää YBCO:on kohdistuvaa rasiitusta.

Vastaavanlaista relaatiota BZO-dopantin vaikutuksesta YBCO:n hilavakioon c sekä keinukäyrän puoliarvoveyteen $\Delta\omega$ on huomattu aikaisemmissa tutkimuksissa yksittäiskiteisille alustamateriaaleille [22, 35]. Tätä voidaan perustella sillä, että puhtaan YBCO:n hilavakio on $c = 11,70 \text{ \AA}$ ja puhtaan BZO:n $a = b = c = 4,19 \text{ \AA}$. Yhteen YBCO:n yksikkökoppiin kasvaa viereen kolme BZO:n yksikkökoppia joiden summaksi laskettu c -akselin mukainen pituus on $c = 12,57 \text{ \AA}$. Näin BZO nanoputkien rakenne aiheuttaa koko kiteessä c -akselin suuntaista rasiitusta YBCO:on, jolloin BZO-konsentraation lisääminen kasvattaa YBCO:n c -akselin pituutta sekä kasvattaa (005)-piikin puoliarvoveyttä makrotasolla mitattuna.

Kun erikseen tarkasteltiin vielä YBCO:n rakennetta ab -tasossa tarkastelemalla YBCO:n (102)-tason ϕ -piikkejä, huomattiin, että ϕ -piikin puoliarvoveyys $\Delta\phi$ levenee BZO:n konsentraation kasvaessa. Tästä voidaan päätellä, että BZO heikentää YBCO:n rakennetta ab -tasossa, kun substraattina on CeO_2 -bufferoitu metalli, mikä suurimmalta osin johtuu matalan kulman raerajoista hilarakenteesta. Vastaavaa ei ole havaittu tapahtuvan yksittäiskiteiselle STO:lle kasvatetussa BZO-doopatussa YBCO:ssa [35]. Kun verrataan tarkemmin tuloksia keskenään, voidaan huomata, et-

tä jo puhtaassa CeO_2 :lle kasvatetussa YBCO:ssa $\Delta\phi$:n arvo on huomattavasti suurempi kuin STO:lle kasvatetussa puhtaassa YBCO:ssa. Tästä voidaan todeta, että CeO_2 -bufferoitu metalli tuottaa YBCO:on valmiiksi edellä mainittuja dislokaatioista muodostuneita raerajoja, mikä voi johtua siitä, että CeO_2 :n rajapinta on pintarakenteeltaan karkeampaa kuin STO:n sekä siitä, että CeO_2 on kasvatettu alkujaan huonolle alustalle, jolla on valmiiksi korkea $\Delta\phi$:n arvo, kuten aikaisemmin tässä tutkielmassa esitettiin.

Magneettisissa mittauksissa huomattiin, että YBCO:n kriittinen lämpötila $T_{c,0}$ laskee BZO:n konsentraation funktiona. Kriittinen lämpötila laski huomattavasti nopeammin korkeampien BZO-dopanttien pitoisuuksien välillä kuin pienten BZO-dopantin pitoisuuksien välillä. Puhtaalle CeO_2 -bufferoidulle metallille kasvatetun YBCO:n kriittiseksi lämpötilaksi saatiin $T_{c,0} = 87,90$ K. Havaittiin myös, että kriittisen lämpötilan suprajohdetransition leveys ΔT_c kasvaa tasaisesti BZO:n konsentraation kasvaessa. Yksittäiskiteiselle STO:lle kasvatetun puhtaan YBCO:n kriittinen lämpötila $T_{c,0}$ on aikaisemmissa tutkimuksissa saanut yleisesti korkeampia arvoja kuin tässä tutkimuksessa tarkastellussa metallisessa substraatissa. Kun verrataan kriittisen lämpötilan transitioleveyksiä tässä tutkimuksessa ja aikaisemmissä tutkimuksissa, voidaan huomata, että metalliselle alustamateriaalille kasvatettu YBCO saa huomattavasti korkeampia transitioleveyden arvoja kuin STO:lle kasvatettu YBCO [22, 35]. Tästä voidaan päätellä, että metalliselle alustamateriaalille kasvatettu YBCO siirtyy täysin suprajohtavaan tilaan huomattavasti hitaammin kuin yksittäiskiteiselle STO:lle kasvatettu YBCO.

On huomioitava, että vaikuttavin syy metalliselle alustamateriaalille kasvatetun YBCO:n alhaisemmalle $T_{c,0}$:lle selittyy sillä, että YBCO:n ja CeO_2 rajapinta on merkittävästi huonompi kuin YBCO:n ja STO:n välinen rajapinta. Toisin sanoen YBCO kasvaa paremmin STO:lle kuin CeO_2 -bufferoidulle metallille. YBCO:n ja CeO_2 :n välistä rajapintaa on tarkasteltu aiemmin ja tutkimuksissa on huomattu, että YBCO

ei kasva täysin epitaksiaalisesti heti rajapinnasta lähtien vaan siihen kohdistuu rasitusta mikä johtuu aikaisemmin tässä kappaleessa mainituista CeO_2 :n YBCO:on tuottamista matalan kulman raerajoista ja dislokaatioista YBCO:n hilarakenteeseen [28].

Kriittisen virrantiheyden kenttäriippuvissa mittauksissa havaittiin, että BZO-dopantin konsentraation ollessa 8 %–10 % näytteen kriittisen virrantiheyden sietokyky magneettikenttään nähden on parasta eli vorteksien lukittuminen on voimakkainta. 10 K:n lämpötilan mittauksissa 10 % BZO-dopantin konsentraatio näyttää saavuttavan parhaimman lukittumisen kun taas 40 K:n mittauksissa selvää eroa 8 % ja 10 % -näytteisiin ei pystytä tekemään. Vastaavanlaisia tuloksia on saatu yksittäiskiteiselle STO:lle kasvatetulle YBCO:lle [22].

Lopuksi kulmariippuvissa kriittisen virrantiheyden mittauksissa havaittiin voimakasta vaihtelua näytteiden välillä eri magneettikentän arvoilla. Matalammilla kentillä 4 % BZO-dopantille muodostui lievästi nähtävä c -piikki. Korkeammilla magneettikentän arvoilla c -piikki pieneni ja ab -piikki leveni voimakkaasti. 6 % BZO-dopantilla c -piikkiä ei muodostunut lainkaan millään magneettikentän arvoilla, mutta ab -piikki leveni magneettikentän kasvaessa. On hyvä huomioida, että röntgenmittauksissa havaitut poikkeavuudet 6 % BZO-dopantin näytteelle eivät muodostaneet vastaavanlaisia poikkeavuuksia magneettisten sekä resistiivisten mittausten tuloksiin kun verrataan näytettä muihin näytteisiin. Tämä osoittaa, että mahdolliset metallisen substraatin kaksosrajat ovat olleet paikallisia. 8 % ja 10 % BZO-dopanteilla c -piikki muodostui korkeammilla magneettikentän arvoilla ja voimakkainta piikin muodostuminen osoittautui olevan 10 %-näytteelle. Tulokset vahvistavat sitä, että vorteksien lukittuminen on voimakkainta 10 % BZO-dopantille.

On hyvä huomioida, että yksittäiskiteiselle STO:lle kasvatetulle YBCO:lle saadut vastaavat tulokset ovat hieman poikkeavia. Etenkin c -piikin muodostuminen matalammille BZO-dopantin konsentraatioille on tyypillisempää kuin tässä tutkimuksessa

käytetylle CeO_2 alustamateriaalille kasvatetulle YBCO:lle, sillä c -piikin on havaittu muodostuvan huomattavasti matalammissa kentissä eikä piikki häviä korkeammissa kentän arvoissa, vaan hieman pienenee verrattuna vastaavaan ab -piikkiin. Korkeammassa BZO-pitoisuuksissa kulmariippuva kriittisen virrantiheyden käyttäytymisen on havaittu olevan samankaltaista kuin tässä tutkimuksessa tehdyissä mittauksissa ja myös 10 % BZO-dopantin konsentraatio on havaittu tuottavan voimakkaimman vorteksien lukittumisen. [22]

5 Yhteenveto

Tässä työssä valmistettiin seitsemän $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ohutkalvoa laserhöyrystysmenetelmällä CeO_2 -bufferoidulle metalliselle substraatille eri BZO-dopantin konsentraatioilla. Kasvatusparametrit pidettiin kaikille näytteille samoina tulosten vertailukelpoisuuden ylläpitämiseksi. Näytteiden rakenteelliset ominaisuudet mitattiin röntgendiffraktiomenetelmällä ja magneettiset sekä resistiiviset ominaisuudet PPMS-magnetometrillä.

Rakenteellisissa tutkimuksissa havaittiin, että YBCO:n hilavakio c kasvaa tasaisesti BZO:n konsentraation funktiona. Myös YBCO:sta mitattujen (005)-piikin 2θ sekä (005)-tasosta mitatut keinukäyrän puoliarvoveydet levenevät BZO:n konsentraation kasvaessa, mikä viittaa BZO:n YBCO:oon muodostaman rasiituksen kasvuun. YBCO:sta tehtiin myös tason mukaiset rakenteelliset mittaukset tarkastelemalla YBCO:n (102)-tason ϕ -piikin puoliarvoveyttä. Tästä voitiin todeta, että YBCO:n rakenne ab -tasossa heikkenee BZO-dopantin konsentraation kasvaessa.

Magnetometrisissa mittauksissa havaittiin, että YBCO:n kriittinen lämpötila T_c laski BZO:n konsentraation kasvaessa. Vastaavasti kriittisen lämpötilan transitioleveys ΔT_c kasvoi tasaisesti BZO:n konsentraation kasvaessa. Työssä havaittiin, että 8 – 10 % BZO-dopantin konsentraatio tuottaa parhaimman vorteksien lukkiutumisen. Havaittiin myös, että BZO-dopantin konsentraation kasvattaminen parantaa

kriittisen virrantiheyden $J_c(\theta)$ isotrooppisuutta.

Kuten aikaisemmin tässä tutkimuksessa todettiin, BZO-konsentraation vaikutusta YBCO:n rakenteellisiin sekä suprajohtaviin ominaisuuksiin on perusteellisesti tutkittu yksittäiskiteiselle substraatille. Tämä oli ensimmäinen vastaavanlainen tutkimus metalliselle substraatille ja tulokset olivat positiivisia ja verrattain rakentavia. Nyt kun saatiin selville, millä BZO-dopantin konsentraatiolla vorteksien lukkiutuminen on metallisella substraatilla maksimaalista, on hyvä lähteä kehittämään YBCO-rakenteita, joissa nollakentän kriittistä virrantiheyttä $J_{c,0}$ voidaan kasvattaa. Hyvin lupaavina vaihtoehtoina nollakentän kriittisen virrantiheyden kasvattamiseen on esitetty monikerrosrakenteellisia YBCO/BZO materiaaleja, joissa puhdasta YBCO:a ja BZO-doopattua YBCO:a kasvatettaisiin kerroksittain niin, että näiden välikerroksena olisi esimerkiksi CeO_2 -bufferikerros, mikä toimisi YBCO:n kidevirheiden ja näistä muodostuvan rasituksen relaxointialustana.

Korkean lämpötilan suprajohteita hyödyntäville sovelluksille tämä tutkimus oli erityisen tärkeä, sillä kyseiset sovellukset vaativat joustavia, massatuotannollisia ja edullisia ratkaisuja, minkä tässä tutkimuksessa käytetty CeO_2 -bufferoitu metalli mahdollistaa. Tärkeimpänä yksittäisenä sovelluksena korkean lämpötilan suprajohteille voidaan pitää tulevaisuuden fuusioreaktoreita, jotka vaativat korkeita magneettikenttiä ydinpolttoaineen eli vetyplasman hallitsemiseen. Näiden voimakkaiden magneettikenttien muodostamiseen tarvitaan suuria virtoja, joiden tehohäviöt olisivat mahdollisimman pieniä. Kyseiset virtajohtimet voidaan yleisen tiedon mukaan valmistaa materiaaleista, jotka ovat suprajohtavia ja jotka kestävät suuriakin ulkoisia anisotrooppisia magneettikentän vaihteluita. Yksi varteenotettavista kandidaateista on tässä tutkimuksessa tarkasteltu YBCO, jonka suprajohtavat ominaisuudet kyseisiin sovelluksiin ovat ylivertaiset.

Viitteet

- [1] C. P. Poole Jr., H. A. Farach, R. J. Creswick ja R. Prozorov, *Superconductivity, Second Edition* (Academic Press, 2007).
- [2] L. N. Cooper, *Physical Review* **104**, 1189 (1956).
- [3] D. Schroeder, *An Introduction to Thermal Physics* (Robin J. Heyden, 2000).
- [4] M. Roseman ja P. Grütter, *J. Appl. Phys.* **91**, 10 (2002).
- [5] T. Orlando ja K. Delin, *Foundations of applied superconductivity* (Addison-Wesley publishing Company, 1991).
- [6] D. R. Nelson ja V. M. Vinokur, *Phys. Rev. B* **48**, 13060 (1993).
- [7] B. Dam, J. M. Huijbregtse, F. C. Klaassen, R. C. F. van der Geest, G. Doornbos, J. H. Rector, A. M. Testa, S. Freisem, J. C. Martinez, B. Stuble-Pumpin ja R. Griessen, *Nature* **399**, 439 (1999).
- [8] C. Cai, B. Holzapfel, J. Hänisch, L. Fernandez ja L. Schultz, *Phys. Rev. B* **69**, 104531 (2004).
- [9] P. Paturi ja H. Huhtinen, *Supercond. Sci. Technol.* **35**, 065007:1 (2022).
- [10] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang ja C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [11] U. Welp, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. G. Vandervoort ja J. Z. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1908 (1989).
- [12] S. R. Foltyn, L. Civale, J. L. MacManus-Driscoll, Q. X. Jia, B. Maiorov, H. Wang ja M. Maley, *Nat. Mater.* **6**, 631 (2007).
- [13] A. Rahman, Z. Rahaman ja N. Samsudoha, *American Journal of Physics and Applications* **3**, 39 (2015).
- [14] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Serge, K. Zhang ja M. S. Kleefisch, *Phys. Rev. B* **36**, 3608 (1987).
- [15] M. Malmivirta, *The Role of Dopant Morphology in Superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Films* (Turun Yliopisto, 2017).
- [16] S. K. Streiffer, E. M. Zielinski, B. M. Lairson ja J. C. Bravman, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2171 (1991).
- [17] K. Matsumoto, T. Horide, K. Osamura, M. Mukaida, Y. Yoshida, A. Ichinose ja S. Horii, *Physica C* **412-414**, 1267 (2004).

- [18] I. Levin, T. G. Amos, S. M. Bell, L. Farber, T. A. Vanderah, R. S. Roth ja B. H. Toby, *Journal of Solid State Chemistry* **175**, 170 (2003).
- [19] A. Erb, E. Walker ja R. Flükiger, *Physica C* **245**, 245 (1995).
- [20] J. Z. Wu, J. J. Shi, J. F. Baca, R. Emergo, T. J. Haugan, B. Maiorov ja T. Holesinger, *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 044010:1 (2014).
- [21] M. Z. Khan, E. Rivasto, J. Tikkanen, H. Rijckaert, M. Malmivirta, M. O. Liedke, M. Butterling, A. Wagner, H. Huhtinen, I. Van Driessche ja P. Paturi, *Sci. Rep.* **9**, 15425:1 (2019).
- [22] M. M. Aye, E. Rivasto, H. Rijckaert, H. Palonen, H. Huhtinen, I. Van Driessche ja P. Paturi, *Supercond. Sci. Technol.* **35**, 075006:1 (2022).
- [23] E. Rivasto, H. Huhtinen, T. Hynninen ja P. Paturi, *J. Phys. Cond. Mat.* **34**, 235902:1 (2022).
- [24] M. Z. Khan, E. Rivasto, Y. Wu, Y. Zhau, C. Chen, J. Zhu, H. Palonen, J. Tikkanen, H. Huhtinen ja P. Paturi, *J. Phys. Conf. Ser.* (submitted) (2019).
- [25] R. Gross, P. Chaudhari, M. Kawasaki, M. B. Ketchen ja A. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 727 (1990).
- [26] J. MacManus-Driscoll ja S. Wimbush, *Nat. Rev. Mater.* **6**, 587:1 (2021).
- [27] M. Z. Khan, *YBCO superconductor on buffered metallic tapes for coated conductor based applications* (Turun yliopisto, 2021).
- [28] M. Z. Khan, Y. Zhao, X. Wu, M. Malmivirta, H. Huhtinen ja P. Paturi, *Physica C* **545**, 50 (2018).
- [29] D. B. Chrisey ja G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (John Wiley Sons Inc., 1994).
- [30] A. Beiranvand, *Low bandwidth manganite (Gd,Ca)MnO₃ for future memristor devices* (Turun yliopisto, 2022), Vol. 9, pp. 309–311.
- [31] B. S. Yilbas, A. Al-Sharafi ja H. Ali, *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility* (Elsevier, 2019).
- [32] G. Harman, *Wire Bonding in Microelectronics, 3rd Edition* (The McGraw-Hill Companies, Inc., 2010).
- [33] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 8th ed.* (John Wiley & Sons, Inc, 2005).
- [34] Quantum Design, *PPMS manual* (Quantum Design, 2007).
- [35] M. M. Aye, M. Z. Khan, E. Rivasto, J. Tikkanen, H. Huhtinen ja P. Paturi, *IEEE T. Appl. Supercond.* **29**, 8000805:1 (2019).