

YBa₂Cu₃O_{7- δ} -ohutkalvojen kriittisen
virtatiheyden parantaminen nollakentässä
monikerrosrakenteilla

Pro Gradu
Turun yliopisto
Fysiikka
2023
LuK Aino Tuomola
Tarkastajat:
Prof. P. Paturi
FT H. Huhtinen

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

Tuomola, Aino YBa₂Cu₃O_{7- δ} -ohutkalvojen kriittisen virtatiheyden parantaminen nollakentässä monikerrosrakenteilla

Pro Gradu, 50 s.
Fysiikka
Maaliskuu 2023

YBa₂Cu₃O_{7- δ} (YBCO) suprajohteen kiderakenteen ja nollakentän kriittisen virtatiheyden $J_{c,0}$ tiedetään huononevan voimakkaasti YBCO:n paksuuden kasvaessa. Paksumpien suprajohtekalvojen valmistamista pidetään kuitenkin tärkeänä keinona suprajohtenauhojen kriittisen virran I_c kasvattamisessa. Tällöin kriittisen virtatiheyden $J_{c,0}$ pitäisi kuitenkin pysyä vakiona paksuudesta riippumatta.

Aiemmissä tutkimuksissa YBCO:n paksuudesta riippuva kiderakenteen ja $J_{c,0}$:n huononeminen on kuitenkin onnistuttu välttämään YBCO/oksidimonikerrosrakenteilla, joissa yhden paksun YBCO-kerroksen sijaan YBCO jaetaan useampaan oksidivälikerroksella erotettuun kerrokseen. Tällöin oksidivälikerros toimii uutena kasvualustana seuraavalle YBCO-kerrokselle, jolloin koko kalvon kiderakenne pysyy hyvänä. Tässä työssä tutkittiin YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteen vaikutusta YBCO:n nollakentän kriittiseen virtatiheyteen $J_{c,0}$ ja pyrittiin selvittämään optimaalisin monikerrosrakenteen mahdollisimman korkean $J_{c,0}$:n saavuttamiseksi. CeO₂ valittiin välikerrosmateriaaliksi, sillä sen kiderakenne on lähes täysin yhteensopiva YBCO:n kiderakenteen kanssa.

Monikerrosrakenteen optimointi aloitettiin CeO₂-kerroksen kasvatuslämpötilan ja paksuuden optimoimisella. Tutkittavat näytteet valmistettiin laserhöyrystyksellä, jonka jälkeen näytteitä tutkittiin röntgendiffraktiolla, atomivoimamikroskopiolla sekä magnetometrisillä mittauksilla. CeO₂:n optimaalisimmaksi kasvatuslämpötilaksi saatiin 700 °C ja paksuudeksi 20 nm. Lopuksi PLD:llä valmistettiin kaksi YBCO/CeO₂-monikerrosrakennetta, jossa toisessa oli neljä ja toisessa kahdeksan erillistä YBCO-kerrosta. Lisäksi valmistettiin vertailunäyte. Kaikissa näytteissä YBCO:n yhteispaksuus oli yhtä suuri.

Jaettaessa YBCO kahdeksaan erilliseen kerrokseen sen kiderakenne heikkeni ja myös suprajohtavuusominaisuudet huononivat. Neljällä YBCO-kerroksella saavutettiin kuitenkin toivottu kiderakenteen parantuminen sekä $J_{c,0}$:n kasvu. Nelikerroksisella YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteella saavutettiin 25 % nousu nollakentän kriittisessä virtatiheydessä. Havaitut tulokset osoittavat selkeästi, että monikerrosrakenteilla saavutetut optimaaliset kerrospaksuudet voivat tarjota uusia ratkaisumalleja suprajohtenauhojen teolliseen optimointiin.

Asiasanat: YBCO, kriittinen virtatiheys, nollakenttä, CeO₂, monikerrosrakenteet

Sisällys

Johdanto	1
1 Suprajohtavuus	3
1.1 Suprajohtavuuden erittäin lyhyt historia	3
1.2 Kriittinen lämpötila, kenttä ja virta	4
1.3 Meissner-ilmiö	4
1.4 Suprajohteiden tyypit I ja II	5
1.5 Vorteksit ja niiden lukkiutuminen	5
1.6 Kriittisen virtatiheyden parantaminen	7
2 YBCO	9
2.1 Nollakentän kriittinen virtatiheys ja CeO_2 -kerrokset	10
3 Kokeelliset menetelmät	13
3.1 Laserhöyrystys	13
3.2 Atomivoimamikroskopia	14
3.3 Röntgendiffraktio	15
3.3.1 CeO_2 :lle ja YBCO:lle tehdyt XRD-mittaukset	17
3.4 Röntgenheijastus	18
3.5 PPMS-magnetometri	20
4 Monikerrosrakenteen optimointi ja tulokset	23
4.1 CeO_2 kasvatuslämpötilan optimointi	23
4.1.1 Lopputulokset	28
4.2 CeO_2 -kerroksen paksuuden optimointi	28
4.2.1 Lopputulokset	34
4.3 YBCO/ CeO_2 -monikerrosrakenteet	35
4.3.1 Lopputulokset	44

Johdanto

Suprajohteet tunnetaan yleisesti ominaisuudestaan kuljettaa sähkövirtaa riittävän matalassa lämpötilassa häviöttä ja monet suprajohteiden sovellukset liittyvätkin sähköön tuottamiseen ja siirtämiseen [1, 2]. Sovellusten kannalta suprajohteilla on kuitenkin toinenkin tärkeä käyttökohde, sillä niiden avulla voidaan luoda vahvoja ja homogeenisia magneettikenttiä [1, 2]. Suprajohtavuuteen perustuvia sovelluksia on kehitetty sekä kaupallisiin tarkoituksiin että tutkimusta varten ja niitä ovat esimerkiksi magneettisesti levitoivat junat [2], Large Hadron Collider CERN:ssä [1, 3], magneettikuvauslaitteet (engl. magnetic resonance imaging, MRI) [1, 2], suprajohtavat kvantti- [4] ja supertietokoneet [2], suprajohtavat vikavirtasuojat [1] sekä suprajohtenauhat (engl. coated conductors) [1, 5–7]. Tässä tutkielmassa perehdytään $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) suprajohteeseen. Kyseessä on korkean lämpötilan suprajohte, josta erilaisin metodein valmistettuja suprajohtenauhoja on jo kaupallisesti saatavilla kilometrien pituisina [5, 8].

Suprajohtetutkimuksen yhtenä tavoitteena on tuottaa suprajohtenauhoja, joilla on mahdollisimman suuri kriittinen virta I_c [9]. Aiempaa suurempi kriittinen virta I_c voidaan teoriassa saavuttaa valmistamalla nauhat aiempaa paksummalla YBCO-kerroksella, olettaen kriittisen virtatiheyden J_c pysyvän vakiona. Näin ei kuitenkaan ole, sillä nollakentän kriittisen virtatiheyden $J_{c,0}$, joka riippuu suprajohteen kiderakenteen hyvyydestä ja joka rajoittaa myös kriittistä virtaa magneettikentässä [8], on havaittu laskevan voimakkaasti YBCO:n paksuuden kasvaessa [10, 11].

Kiderakenteeltaa laadukkaampia, ja näin ollen korkeamman nollakentän kriittisen virran $J_{c,0}$ omaavia, paksuja YBCO-ohutkalvoja on kuitenkin onnistuttu valmistamaan useilla eri menetelmillä. Näistä yksi on YBCO/oksidimonikerrosrakenteet, joissa YBCO jaetaan oksidivälikerroksilla useampaan kerrokseen (esim. [9, 12, 13]). Monikerrosrakenteissa YBCO:n kiderakenne on laadukkaampaa kuin vastaavissa yksikerroksisissa ohutkalvoissa eikä kiderakenne riipu YBCO:n yhteispaksuudesta.

Näin ollen myöskään nollakentän kriittinen virtatiheys $J_{c,0}$ ei riipu YBCO:n kokonaispaksuudesta monikerrosrakenteissa.

Tässä tutkielmassa pyritään selvittämään YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteen optimaalinen rakenne paremman $J_{c,0}$:n saavuttamiseksi. Välikerrosoksidiksi on valittu CeO₂, sillä sen kiderakenne on lähes täydellisesti yhteensopiva YBCO:n kiderakenteen kanssa [9]. Koska YBCO:n nollakentän kriittinen virtatiheys $J_{c,0}$ riippuu sen kiderakenteesta, suprajohtavuusominaisuuksien lisäksi keskitytään tarkastelemaan valmistettujen ohutkalvojen mikrorakennetta. Rakenteen optimointi aloitetaan CeO₂-kerroksen kasvatuslämpötilan ja kerrospaksuuden optimoimisesta, jonka jälkeen valmistetaan varsinaiset YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteet. Monikerrosrakenteiden kiderakennetta ja suprajohtavuusominaisuuksia verrataan sekä keskenään että yksikerroksiseen vertailunäytteeseen.

1 Suprajohtavuus

Suprajohtavuudella tarkoitetaan aineen ominaisuutta kuljettaa sähkövirtaa häviöttä. Suprajohtavuus voidaan havaita, kun aineen lämpötila laskee tietyn kriittisen lämpötilan T_c alapuolelle. Tällöin aineen dc-resistanssi putoaa mittaustarkkuuden rajoissa nolnaan ja siitä tulee täydellinen diamagneetti. Nämä kaksi ominaisuutta tarkoittavat käytännössä sitä, että sähkövirta kulkee suprajohteessa häviöttä, ja että suprajohde ei salli ulkoisen magneettikentän tunkeutua sisäänsä. [14, s. 23]

1.1 Suprajohtavuuden erittäin lyhyt historia

Suprajohtavuuden löysi Kamerlingh Onnes vuonna 1911, kun hän huomasi, että elohopean dc-resistanssi putosi nolnaan noin 4,2 K lämpötilassa. Suprajohteiden täydellinen diamagneettisuus löydettiin kuitenkin vasta vuonna 1933. Kyseistä ilmiötä kutsutaan Meissner-ilmiöksi toisen löytäjänsä mukaan. [15, s. 367-369]

Lukuisten metallien ja metalliseosten on tämän jälkeen havaittu muuttuvan suprajohteiksi, mutta ne vaativat hyvin matalan lämpötilan. Kriittinen lämpötila T_c vaihtelee metalleilla alle 1 kelviniä 20 kelviniin. [15, s. 397]

Ensimmäinen korkean lämpötilan suprajohde löydettiin vuonna 1986 Bednorzin ja Müllerin toimesta [14, s. 25]. Kyseessä oli $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_2\text{CuO}_4$ -suprajohde, jonka kriittinen lämpötila on $T_c = 35$ K [16]. Tämän jälkeen on löydetty useita kuparioksidipohjaisia yhdisteitä, joiden kriittiset lämpötilat ovat edellistä korkeampia [14, s. 24]. Näihin kuuluu myös tässä tutkimuksessa käytetty $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ eli YBCO. Tähän mennessä korkein normaalipaineessa saavutettu kriittinen lämpötila $T_c = 138$ K on havaittu $\text{Hg}_{0,8}\text{Tl}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,33}$ -suprajohdeella [17].

1.2 Kriittinen lämpötila, kenttä ja virta

Suprajohtava aine muuttuu suprajohteeksi sen lämpötilan laskiessa kriittisen lämpötilan T_c alapuolelle. Tällöin aine siirtyy normaalitilasta suprajohtavaan tilaan. Lämpötilan noustessa takaisin kriittisen lämpötilan yläpuolelle suprajohtavuus tuhoutuu ja aine palaa normaalitilaansa. Suprajohteiden lämpötila on siis pidettävä tarkasti kriittisen lämpötilan T_c alapuolella. T_c on kullekin materiaalille ominainen arvo. [15, s. 398]

Liian korkean lämpötilan lisäksi myös liian suuri ulkoinen magneettikenttä voi aiheuttaa aineen siirtymisen suprajohtavasta tilasta takaisin normaalitilaan. Jos siis ulkoisen magneettikentän magneettivuontiheys saavuttaa tietyn kriittiseksi kentäksi kutsutun arvon B_c , suprajohtavuus menetetään, vaikka lämpötila olisikin kriittisen lämpötilan alapuolella. Kriittisen kentän B_c suuruus riippuu vallitsevasta lämpötilasta sekä suprajohteen materiaalista, puhtaudesta, muodosta ja asennosta ulkoisessa magneettikentässä. [15, s. 398-399]

Koska johteessa kulkeva sähkövirta synnyttää aina ympärilleen magneettikentän, voi myös suprajohteessa kulkeva supravirta (engl. supercurrent) itsessään synnyttää kriittisen kentän. Näin ollen myös sähkövirralle, jota suprajohde voi kuljettaa, on olemassa yläraja. Tätä virtaa kutsutaan kriittiseksi virraksi I_c . Kriittisen virran sijaan suprajohteille ilmoitetaan yleensä kuitenkin kriittinen virtatiheys J_c (kriittinen virta poikkipinta-alaa kohden). [15, s.399]

1.3 Meissner-ilmio

Meissner-ilmio kuvaa suprajohteiden täydellistä diamagneettisuutta eli sitä, että suprajohteet sulkevat ulkoisen magneettikentän kokonaan sisältään. Suprajohteen susceptibiliteetti χ saa siis arvon -1 ja magnetisaatio on yhtäsuuri, mutta vastakaissuuntainen kuin ulkoinen kenttä, jolloin ne kumoavat toisensa. Meissner-ilmion havaitsemiseen ei vaikuta se jäähdytetäänkö suprajohde magneettikentässä vai tuo-

daanko se magneettikenttään jäädyttämisen jälkeen. [14, s. 40-42]

1.4 Suprajohteiden tyypit I ja II

Suprajohteet voidaan jakaa kahteen tyyppiin sen mukaan, miten ne käyttäytyvät ulkoisessa magneettikentässä. Tyypin I suprajohteilla on yksi kriittinen kenttä B_c , jonka alapuolella aine on Meissner-tilassa (sulkee magneettikentän sisältään), mutta magneettikentän kasvaessa suuremmaksi kuin B_c suprajohtavuus tuhoutuu ja magneettikenttä tunkeutuu aineeseen. [18]

Tyypin II suprajohteilla on kaksi kriittistä kenttää B_{c1} ja B_{c2} . Suprajohde on Meissner-tilassa kun ulkoinen magneettikenttä on pienempi kuin B_{c1} ja sekatilassa kun ulkoinen magneettikenttä on B_{c1} :n ja B_{c2} :n välissä. Sekatilassa aine on edelleen suprajohtavaa, mutta magneettikenttä alkaa tunkeutumaan suprajohteeseen vortekseina, joista kerrotaan lisää luvussa 1.5. Tyypin II suprajohde palaa normaalitilaan vasta kun ulkoinen magneettikenttä ylittää arvon B_{c2} . [18]

Tyypit I ja II voidaan erottaa toisistaan myös magneettisen tunkeutumissyvyyden λ_L ja koherenssipituuden ξ avulla. Jos $\lambda_L/\xi < 1/\sqrt{2}$, on suprajohde tyyppiä I, ja jos $\lambda_L/\xi > 1/\sqrt{2}$, on suprajohde tyyppiä II. [18, 19]

Suprajohdetutkimus ja sovellukset keskittyvät tyyppiin II, sillä tyypin II suprajohteiden kriittiset kentät ovat huomattavasti suurempia kuin tyypin I suprajohteilla, joilla kriittinen kenttä on suurimmillaankin vain n. 100 mT. Tyypin II suprajohteet kestävät jopa yli 150 T ulkoisia magneettikenttiä. [19]

1.5 Vorteksit ja niiden lukkiutuminen

Ulkoinen magneettikenttä alkaa tunkeutumaan tyypin II suprajohteisiin, kun ulkoinen magneettikenttä ylittää alemman kriittisen kentän B_{c1} . Tunkeutuminen ei kuitenkaan ole tasaista, vaan suprajohteeseen muodostuu vortekseja, jotka lävistävät sekatilassa olevan tyypin II suprajohteen. [19, 20]

Vorteksit ovat magneettikentän kvantteja, joiden läpi kulkeva magneettivuo on $\Phi_0 = h/2e = 2,07 \cdot 10^{-15}$ Wb. Vorteksi muodostuu sylinterimäisestä normaalitilassa olevasta ytimestä, jota ympäröivät kiertävät supravirrat. Vorteksien koko määräytyy materiaalin magneettisen tunkeutumissyvyyden λ_L ja koherenssipituuden ξ mukaan, joista λ_L kuvaa vorteksin ydintä kiertävien supravirtojen säteittäislaajuutta ja ξ ytimen kokoa. Kupraateille $\lambda_L \approx 150$ nm ja $\xi \approx 1,5$ nm. [19, 20]

Vorteksien muodostuminen alkaa heti, kun ulkoinen magneettikenttä kasvaa alemman kriittisen kentän B_{c1} suuruiseksi. Kun kenttää kasvatetaan alemmasta kriittisestä kentästä B_{c1} kohti ylemmää kriittistä kenttää B_{c2} , vortekseja muodostuu yhä enemmän. Virheettömässä materiaalissa vorteksit muodostavat Abrikosovin vorteksihilaksi kutsutun säännöllisen rakenteen, joka on seurausta vorteksien keskinäisestä hylkimisestä. Hilassa vorteksien keskimääräinen etäisyys d saadaan kaavasta

$$d = \sqrt{\frac{\Phi_0}{B}}, \quad (1)$$

jossa Φ_0 on magneettikentän kvantti ja B on ulkoisen magneettikentän magneettivuon tiheys. Lopulta kun saavutetaan ylempi kriittinen kenttä B_{c2} , magneettikenttä lävistää suprajohteen kokonaisuudessaan, ja suprajohtavat ominaisuudet tuhoutuvat. Tämä vastaa tilannetta, jossa vorteksien etäisyys toisistaan on pienempi kuin normaalitilaisen ytimen koko. [20]

Kun sekatilassa olevassa tyypin II suprajohteessa kulkee virta, vaikuttaa vortekseihin Lorentzin voima \mathbf{F}_L

$$\mathbf{F}_L = \Phi_0 \times \mathbf{J}, \quad (2)$$

jossa Φ_0 on magneettikentän kvantti ja \mathbf{J} on virtatiheys. Lorentzin voima on aina kohtisuorassa virtaa ja vortekseja vasten, joten se voi saada vorteksit liikkeelle. Vorteksit voivat kuitenkin lukkiutua suprajohteessa olevien rakenteellisten virheidensä (esim. kidevirheet) aiheuttamiin paikallisiin potentiaalienergian minimikohtiin. Tällöin vorteksia pitää paikoillaan lukkiutumisvoima $\mathbf{F}_p = -\mathbf{F}_L$. [16, 18]

Vorteksi lähtee liikkeelle, jos virran aiheuttama Lorentzin voima ylittää lukkiutumisen eli jos $F_L > F_p$. Vorteksien liike kuitenkin aiheuttaa suprajohteeseen energiahäviöitä ja resistanssia, jolloin suprajohtavuusominaisuudet menetetään. Vorteksien lukkiutuminen siis määrittää magneettikentässä olevan tyyppin II suprajohteiden kriittisen virtatiheyden J_c , joka saavutetaan kun $F_L = F_p$ eli kun $F_p = \Phi_0 J_c$. [8, 16, 18]

1.6 Kriittisen virtatiheyden parantaminen

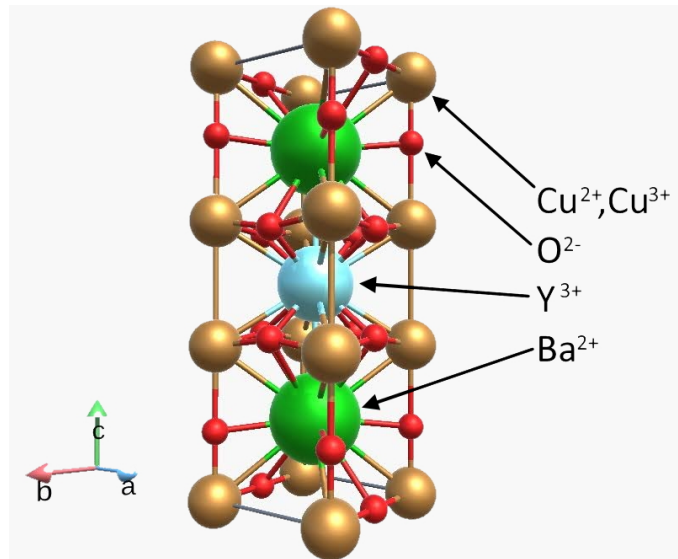
Kriittinen virtatiheys määrittää suprajohteen sähkönsiirtokyvyn, joten sitä pyritään jatkuvasti parantamaan. Kuten edellä kerrottiin, magneettikentässä kriittisen virtatiheyden J_c määrittää vorteksien lukkiutuminen, joten J_c :tä voidaan parantaa lisäämällä erilaisia keinotekoisia lukkiutumiskeskustoja (esim. BaZrO₃-nanoputket [21, 22]). Käytännössä paras J_c ulkoisessa magneettikentässä pyritään siis saavuttamaan optimoimalla näiden keinotekoisien lukkiutumiskeskusten ominaisuudet (materiaali, koko, tyyppi (pistemäinen/pylväsmäinen) ja jakauma suprajohteessa). [8]

Nollakentässä tilanne on kuitenkin erilainen, sillä nollakentän kriittisen virtatiheyden $J_{c,0}$ suuruuden, kuten myös kriittisen lämpötilan T_c sekä transition leveyden ΔT_c , määrää elektronien keskimääräinen vapaa matka eli matka, jonka elektronit keskimäärin kulkevat ilman, että niiden suunta tai nopeus muuttuu. Elektronien vapaa matka taas riippuu kiderakenteen hyvyydestä, sillä kaikki kiderakenteen jaksollisuutta muuttavat kidevirheet lyhentävät vapaata matkaa. Nollakentän kriittisen virtatiheyden $J_{c,0}$ parantamiseksi tuleekin siis pyrkiä suprajohteen kiderakenteen parantamiseen. [8]

Nollakentän kriittinen virtatiheys $J_{c,0}$ rajoittaa kuitenkin myös ulkoisessa magneettikentässä saavutettavaa kriittistä virtatiheyttä J_c , sillä J_c on aina pienempi kuin $J_{c,0}$. Näin ollen parhaimman kriittisen virtatiheyden saavuttamiseksi sekä elektronien vapaata matkaa että lukkiutumista tulisi parantaa samanaikaisesti. Ongelma

kuitenkin on, että keinotekoiset lukkiutumiskeskukset, jotka parantavat lukkiutumista, lyhentävät elektronien vapaata matkaa ja näin ollen huonontavat $J_{c,0}$:aa. [8]

Käytännössä kyseinen ongelma voidaan ratkaista sillä, että suprajohteita valmistettaessa pyritään mahdollisimman hyvään kiderakenteeseen keinotekoisien lukkiutumiskeskusten välimaastossa niin, että $J_{c,0}$ ja J_c pysyvät halutulla tasolla [8]. Toinen vaihtoehto on kaksikerroksinen suprajohde, joissa ensimmäinen kerros on kiderakenteeltaan mahdollisimman hyvää puhdasta suprajohdetta ja vain toiseen kerrokseen lisätään keinotekoisia lukkiutumiskeskuksia [23]. Tällöin ensimmäinen kerros pitää $J_{c,0}$:n halutulla tasolla ja toinen kerros tuo ohutkalvoon lukkiutumiskeskuksia, jotka parantavat magneettikentän J_c :tä [23].



Kuva 1. YBCO:n ortorombinen alkeiskoppi.

2 YBCO

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ eli YBCO on korkean lämpötilan suprajohde, jonka kriittinen lämpötila T_c on noin 92 K [14, s. 202]. YBCO löydettiin vuonna 1987 ja se oli ensimmäinen tunnettu suprajohde, jonka kriittinen lämpötila ylitti nestemäisen typen lämpötilan 77 K [18].

YBCO:a esiintyy kahdessa erilaisessa muodossa – tetragonaalisessa ja ortorombisessa, joista vain ortorombinen muoto on suprajohtava [14, s. 202]. Kuvassa 1 on esitetty YBCO:n ortorombinen alkeiskoppi, jonka hilaparametrit ovat $a = 3,83 \text{ \AA}$, $b = 3,88 \text{ \AA}$ ja $c = 11,68 \text{ \AA}$ [14, s. 204]. Kuten kuvasta 1 nähdään alkeiskoppi on peilisyymetrinen c -suunnassa yttrium-tason suhteen ja rakenne muodostuu seuraavista kerroksista: $\text{CuO-BaO-CuO}_2\text{-Y-CuO}_2\text{-BaO-CuO}$. Yttriumatomi on siis kahden CuO_2 -tason välissä, kun taas bariumatomit jäävät CuO_2 -tason ja CuO -ketjujen väliin [14, s. 204]. Kuten muillakin kupraateilla, supravirta kulkee YBCO:ssa CuO_2 -tasoissa [24]. CuO -ketjuista ja BaO -tasoista saadaan tarvittavat varauksenkuljettajat [24].

Ero ortorombisen ja tetragonaalisen muodon välillä havaitaan edellä mainituis-

sa CuO-ketjuissa. Tetragonaalisessa muodossa CuO-tasojen happiatomit sijoittuvat satunnaisesti a - ja b -akselien suuntaisesti, jolloin ketjuja ei muodostu. Ortorombisessa muodossa happi atomit taas sijoittuvat b -akselin suuntaisesti muodostaen CuO-ketjut. [14, s. 202-204]

YBCO:n happipitoisuus vaikuttaa sekä sen rakenteeseen että suprajohtavuusominaisuuksiin. Happipitoisuuden ollessa korkea YBCO on suprajohtavassa ortorombisessa muodossaan, mutta happipitoisuuden laskiessa muoto muuttuu tetragonaaliseksi [25]. Muutos tapahtuu happipitoisuuden ollessa noin 6,5 – 6,3 eli kun δ on välillä 0,5 – 0,7 [14, 25–27]. Happipitoisuus vaikuttaa myös YBCO:n kriittiseen lämpötilaan T_c . Kun δ on välillä 0,0 – 0,2 kriittinen lämpötila $T_c \approx 90$ K, jonka jälkeen T_c laskee kunnes vakioituu jälleen välillä 0,3 – 0,5 noin 56 K:iin [26, 28]. Tämän jälkeen T_c laskee jälleen kunnes saavuttaa nollan kun $\delta \approx 0,65$ [26, 28]. YBCO:n optimaalinen happipitoisuus on 6,95, jolloin $\delta = 0,05$ [27].

2.1 Nollakentän kriittinen virtatiheys ja CeO₂-kerrokset

Kuten luvussa 1.6 kerrotaan, nollakentän kriittinen virtatiheys $J_{c,0}$ on riippuvainen käytetyn suprajohteen kiderakenteen hyvydestä. Näin ollen YBCO:n nollakentän kriittisen virtatiheyden parantamiseksi pyritäänkin parantamaan sen kiderakennetta. Koska kasvatusolosuhteet vaikuttavat laserhöyrystyksellä (ks. luku 3.1) valmistettujen YBCO-ohutkalvojen kasvuun, lähtökohta parempaan kiderakenteeseen on kasvatusolosuhteiden optimoimisessa.

YBCO-ohutkalvojen kiderakenteen, ja näin ollen myös nollakentän kriittisen virtatiheyden $J_{c,0}$, on kuitenkin havaittu riippuvan voimakkaasti ohutkalvojen paksuudesta [10, 11]. Paksumpien YBCO-ohutkalvojen pintaosiin muodostuu huomattavasti enemmän kidevirheitä – kuten aukkoja, halkeamia, huokoisuutta ja alueita, joissa YBCO on a -orientoituneena tai 45°-kääntyneenä – ja niiden pinnat ovat karkeampia kuin vastaavissa olosuhteissa valmistettujen ohuempien kalvojen [9, 13]. Tästä syys-

tä myös paksumpien kalvojen kriittinen virtatiheys on pienempi kuin ohuemmissa kalvoissa [9].

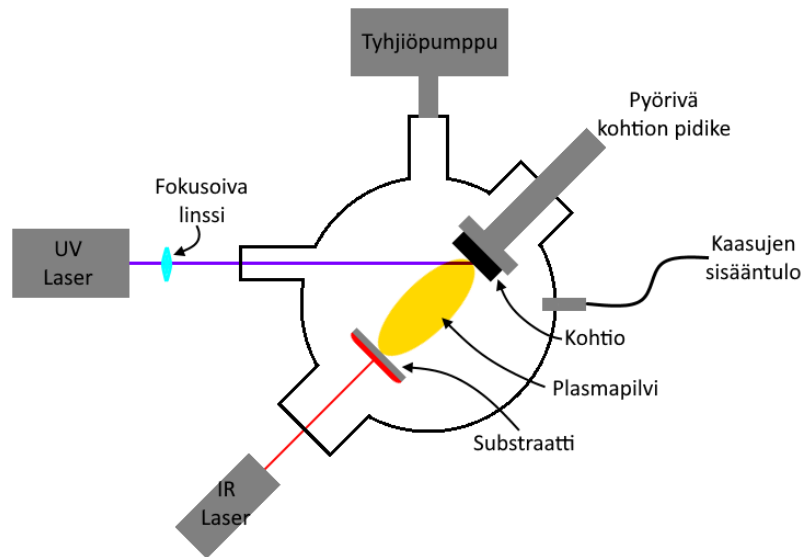
Nollakentän kriittisen virtatiheyden riippuvuus ohutkalvojen paksuudesta on ongelma siitä syystä, että tämän hetkisen suprajohdetutkimuksen yhtenä tavoitteena on pystyä valmistamaan johtimia, joilla on mahdollisimman suuri kriittinen virta I_c . Tapoja I_c :n kasvattamiseen on yksinkertaistetusti kaksi: suprajohteen kriittisen virtatiheyden J_c kasvattaminen tai aiempaa paksumpien johteiden valmistaminen virtatiheyden pysyessä vakiona. Näistä jälkimmäinen vaihtoehto olisi helpompi toteuttaa käytännössä, jos virtatiheys saataisiin pidettyä mahdollisimman korkealla paksuudesta riippumatta. [9]

Kiderakenteeltaan korkealaatuisempia paksuja YBCO-ohutkalvoja on onnistuttu valmistamaan useilla eri menetelmillä kuten yhdensuuntaisella laserhöyrystyksellä (engl. off-axis deposition), jossa substraatti on käännetty samansuuntaiseksi kuin plasmapilvi [29, 30], erilaisilla puskurikerrosrakenteilla (engl. buffer layer structures) [31, 32] ja nopealla laserhöyrystyksellä (engl. ultra-high speed PLD) [33]. Tässä tutkielmassa perehdytään kuitenkin monikerrosrakenteeseen, jossa paksu YBCO-ohutkalvo muodostetaan useasta ohuemmasta YBCO-kerroksesta, jotka erotetaan toisistaan ohuilla oksidivälikerroksilla. Aiemmissä tutkimuksissa oksidimateriaaleina on käytetty CeO_2 :a [9, 12, 34], BSTO:ta eli $(\text{Ba}_{0,05}\text{Sr}_{0,95})\text{TiO}_3$:a [13], STO:ta eli SrTiO_3 :a [34, 35] sekä Y_2O_3 :a [34] välikerroksen paksuuden vaihdellessa 20 nm:stä 150 nm:in.

Monikerrosrakenteissa YBCO:n paksuudesta johtuva kiderakenteen huononeminen vältetään jakamalla YBCO ohuempiin kerroksiin oksidivälikerroksilla. Nämä oksidivälikerrokset toimivat uutena kasvualustana sitä seuraavalle YBCO-kerrokselle, jolloin YBCO-kerrosten kiderakenne pysyy korkealaatuisempana kuin paksussa yksikerroksisessa YBCO-ohutkalvossa. Esimerkiksi YBCO/ CeO_2 - ja YBCO/BSTO-monikerrosrakenteisten ohutkalvojen on havaittu olevan kiderakenteeltaan selvästi

korkealaatuisempia verrattuna niitä vastaaviin yksikerroksisiin YBCO-ohutkalvoihin, joissa YBCO:n paksuus on yhtäsuuri kuin YBCO-kerrosten yhteispaksuus monikerrosrakenteisissa ohutkalvoissa. Kidevirheiden muodostuminen on selvästi vähäisempää monikerrosrakenteissa ja esimerkiksi a -orientoituneiden tai 45° -kääntyneiden YBCO-alueiden muodostumista ei ole niissä havaittu. Lisäksi monikerrosrakenteisten ohutkalvojen pinnat ovat selvästi tasaisempia kuin vastaavilla yksikerroksisilla ohutkalvoilla. [9, 13]

Monikerrosrakenteissa kriittisen virtatiheyden ja YBCO-kerrosten yhteispaksuuden välillä ei siis havaita vastaavaa riippuvuutta kuin yksikerroksisilla ohutkalvoilla. Monikerrosrakenteisilla YBCO-ohutkalvoilla onkin huomattavasti korkeampi nollakentän kriittinen virtatiheys $J_{c,0}$ kuin vastaavilla yksikerroksisilla ohutkalvoilla. Monikerrosrakenteisten YBCO-ohutkalvojen nollakentän kriittistä virtatiheyttä rajoittaaakin ainoastaan sen sisältämien yksittäisten YBCO-kerrosten $J_{c,0}$, jonka on havaittu pysyvän likimain vakiona (yhtäpaksujen) YBCO-kerrosten välillä. Monikerrosrakenteella voidaan siis säilyttää korkea nollakentän kriittinen virtatiheys YBCO-ohutkalvossa ja kasvattaa sen paksuutta kerroksia lisäämällä. [9, 12, 13]



Kuva 2. Kaaviokuva PLD-laitteistosta ja sen toiminnasta.

3 Kokeelliset menetelmät

3.1 Laserhöyrystys

Laserhöyrystys (engl. pulsed laser deposition, PLD) on yksi ohutkalvojen kasvatuksessa käytettävä menetelmä. Laserhöyrystyksessä pulssitettu UV-lasersäde ohjataan fokusoivan linssin läpi tyhjiökammiossa olevalle kohtiolle [18]. Osuessaan kohtioon laserpulssejä lämmittää kohtiota ja irrottaa siitä partikkeleita [18]. Nämä irronneet partikkelit muodostavat plasmapilven (engl. plume), joka pidetään vakiona pyörittämällä kohtiota prosessin ajan [18, 36].

Plasmapilven osuessa substraatin pintaan partikkelit kondensoituvat uudelleen muodostaen ohutkalvon. Kasvatuksessa käytettävän substraatin valintaan vaikuttavat substraatin ja kohtiomateriaalin hilojen välinen yhteensopimattomuus (pyritään pitämään mahdollisimman pienenä) sekä kalvon suunniteltu käyttökohde. Tämän lisäksi substraatti lämmitetään infrapunaserillä kasvuprosessin ajaksi optimoituun kasvulämpötilaan T_g kasvun edistämiseksi. Kaaviokuva PLD-laitteistosta ja sen toiminnasta on esitetty kuvassa 2. [18]

Subtraattimateriaalin ja kasvulämpötilan T_g lisäksi ohutkalvon kasvuun vaikuttavia parametrejä ovat substraatin ja kohtion välinen etäisyys, tyhjiökammion paine, käytetty taustakaasu, laserin ominaisuudet (mm. aallonpituus, pulssitaajuus, energiatiheys) sekä kohtion ominaisuudet (mm. tiheys, raekoko) [18, 37].

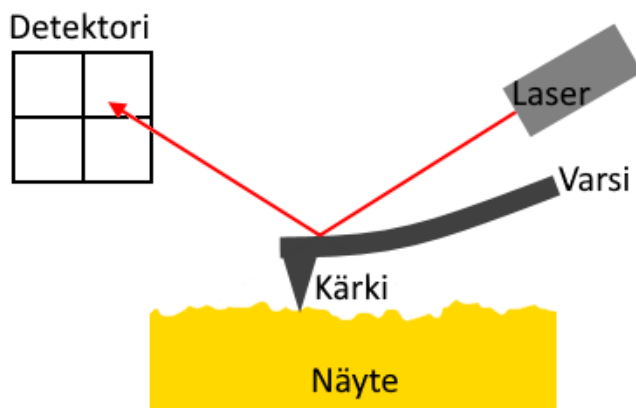
Menetelmä mahdollistaa eripaksuisten ohutkalvojen kasvattamiseen erilaisille substraateille [18]. Lisäksi optimoituna menetelmä sopii hyvin myös monimutkaisten oksidimateriaalien homogeeniseen kasvattamiseen, sillä menetelmä säilyttää materiaalin stoikiometrian [18, 24].

3.2 Atomivoimamikroskopia

Atomivoimamikroskopiolla (engl. atomic force microscopy, AFM) voidaan tutkia näytteen pinnan mikrorakennetta. Atomivoimamikroskopiassa mittavarteen kiinnitetty terävä kärki tuodaan näytteen pinnalle tai hyvin lähelle sitä, jolloin kärki ja näyte ovat vuorovaikutuksessa keskenään. Näytteen pinta skannataan kärjen avulla, jolloin mittavarsi taipuu pinnan muotoja myötäillen. [18]

Mittavarren taipumaa mitataan laserin ja fotodetektorin avulla, joka muodostaa topografisen kuvan näytteen pinnasta [18]. Kyseinen menetelmä mahdollistaa alle nanometrin mittaustarkkuuden näytteen pintaa vasten kohtisuorassa suunnassa [24]. Kaaviokuva AFM:sta on esitetty kuvassa 3.

Atomivoimamikroskopiassa voidaan käyttää kolmea erilaista mittaamoodia, jotka ovat kontakti-, ei-kontakti- ja hipaisumoodi (engl. tapping mode). Kontaktimoodissa kärki koskettaa näytteen pintaa koko skannauksen ajan vakiovoimalla [18, 24]. Voima pidetään vakiona liikuttamalla joko mittavartta tai näytettä [24]. Kontaktimoodissa näytteen pinnan ja kärjen välillä vaikuttaa hylkivä Van der Waals voima [38]. Kontaktimoodissa kärki kuitenkin aiheuttaa näytteeseen mekaanista kuormitusta, joka voi johtaa näytteen vahingoittumiseen [39]. Vahingoittuminen voidaan välttää käyttämällä ei-kontaktimoodia, jossa kärki tuodaan värähtelemään lähelle



Kuva 3. Kaaviokuva atomivoimamikroskopiasta.

näytteen pintaa, mutta se ei kuitenkaan kosketa näytettä [18, 39]. Ei-kontaktimoodissa kärjen ja näytteen pinnan välillä vaikuttaa vetovoima [18].

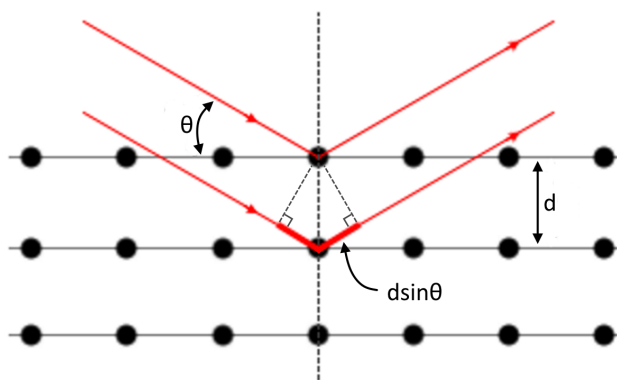
Ei-kontaktimoodin resoluutio on kuitenkin huomattavasti heikompi kuin kontaktimoodin. Tästä syystä on kehitetty hipaisumoodi, joka on edellä esiteltyjen moodien välimuoto. Hipaisumoodissa varsi värähtelee näytteen pinnan lähellä suurella amplitudilla niin, että kärki hipaisee näytteen pintaa aina värähtelyn pohjalla. Koska näytteen ja kärjen kontakti ei ole jatkuva, näytteen vahingoittuminen on epätodennäköisempää kuin kontaktimoodissa vaikka kuitenkin mahdollista. Lisäksi resoluutio on ei-kontaktimoodia parempi. [39]

3.3 Röntgendiffraktio

Röntgendiffraktio (engl. x-ray diffraction, XRD) on menetelmä, jonka avulla voidaan määrittää mm. näytteen kiderakenne ja puhtaus [24, 38]. Menetelmä perustuu näytteen kidehilasta sironneiden röntgensäteiden interferenssiin, joka noudattaa Braggin lakia

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (3)$$

missä n on kokonaisluku, λ on käytetyn röntgensäteilyn aallonpituus, d on hilatason välinen etäisyys ja θ on saapuvan säteilyn ja hilatason välinen kulma (ks. kuva

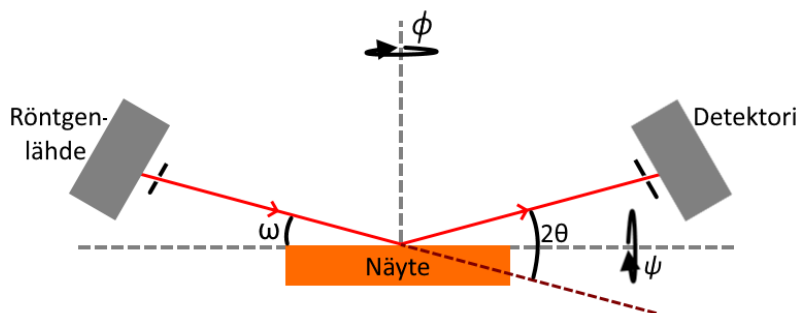


Kuva 4. Röntgendiffraktiossa röntgenaalto osuu hilaan kulmassa θ ja siroaa eri hilatasoista, joiden etäisyys on d . Tällöin eri hilatasoista sironneiden röntgensäteiden kulkeman matkan pituusero on $2d \sin \theta$.

4). Alaindeksit h , k ja l ovat Millerin indeksit, jotka kertovat tutkitun hilatason suuntautumisen kidehilassa.

Kuvassa 4 on esitetty röntgendiffraktion peruseräite. Röntgenaalto osuu näytteeseen kulmassa θ ja siroaa eri hilatasoista röntgenfotonien ja näytteen elektronien välisen vuorovaikutuksen seurauksena. Eri hilatasoista, joiden välinen etäisyys on d , sironneiden röntgensäteiden kulkeman matkan pituusero on $2d \sin \theta$. Kun tämä pituusero on käytetyn aallonpituuden monikerta eli kun Braggin laki, kaava (3) toteutuu, tapahtuu vahvistava interferenssi ja muulloin vaimentava. Interferenssin seurauksena muodostuu siis diffraktiokuvio, jonka intensiteettimaksimit ja -minimit voidaan havaita. Muodostuneiden maksimien perusteella voidaan määrittää näytteen koostumus ja kiderakenne.

Kuvassa 5 on esitetty kaaviokuva röntgendiffraktiolaitteistosta. Röntgensäteet ohjataan röntgenlähteestä näytteelle, josta sironneet säteet havaitaan detektorilla. Taustakohinan ja kulmadispersion vähentämiseksi sekä röntgenlähteeltä tulevat säteet että detektorille saapuvat säteet kulkevat Soller-aukon läpi [18]. Lisäksi Soller-aukon käyttö detektoripuolella parantaa resoluutiota [18]. Sekä röntgenlähteen että detektorin asemaa suhteessa näytteeseen on mahdollista muuttaa (kuvassa 5 kulmat



Kuva 5. Kaaviokuva röntgendiffraktiolaitteistosta.

ω ja 2θ). Lisäksi näytteen asentoa voidaan muuttaa kääntämällä näytettä akselinsa suhteen (kuvassa 5 kulma ϕ) ja/tai kallistamalla näytettä (kuvassa 5 kulma ψ) [18, 24].

Tutkittaessa jauhemaista näytettä röntgendiffraktiolla havaitaan diffraktiomaksimit kaikissa mahdollisissa kidesuunnissa, vaikka jotkin piikit havaitaan heikompiina kuin toiset. Näin ei kuitenkaan ole ohutkalvojen tapauksessa, sillä niissä kaikkia kidesuuntia ei voida havaita interferenssiehdon täyttävinä samanaikaisesti. Tästä syystä ohutkalvoja tutkittaessa myös näytteen asennolla on merkitystä. [24]

3.3.1 CeO_2 :lle ja YBCO:lle tehdyt XRD-mittaukset

Kaikille näytteille mitattiin röntgendiffraktiolla yleinen 2θ -pyyhkäisy, joka muodostaa näytteiden XRD-diffraktogrammit. Diffraktogrammi antaa tietoa näytteen koostumuksesta, puhtaudesta ja kidesuunnista.

Ensimmäisen vaiheen CeO_2 -näytteille tehtiin lisäksi (111)-piikin tekstuurimitaus, joka kertoo onko näytteen alkeiskopit kasvaneet substraatille yhdensuuntaisesti, sekä (111)-piikin 2θ - ϕ -mittaus, josta saadaan määritettyä parametrit $\Delta 2\theta$ ja $\Delta \phi$. CeO_2 -alkeiskopin hilavakio a määritettiin diffraktogrammin avulla (200)-piikin paikasta.

YBCO-näytteille mitattiin 2θ -pyyhkäisyyn lisäksi (102)-hilatason piikki eri orientaatioissa ja (212)/(122)-piikkijoukko. (102a)-mittaus ($2\theta = 27,8^\circ$, $\psi = 31^\circ$, $\phi = 0^\circ$)

kertoo kuinka paljon näytteessä on a -orientoituneita YBCO-alkeiskoppeja, eli alkeiskoppeja, joiden a -akseli on kohtisuorassa substraatin tasoa vastaan [16]. (102c)-mittaus ($2\theta = 27,8^\circ$, $\psi = 56^\circ$, $\phi = 0^\circ$) antaa vastaavan tiedon c -orientoituneista alkeiskopeista [16].

Piikkijoukkoa (212)/(122) ($2\theta = 55,5^\circ$, $\psi = 73^\circ$, $\phi = 27^\circ$) käytettiin hilavakioiden a ja b määrittämiseen. Hilavakio c määritettiin YBCO:n (005)-piikin paikasta diffraktogrammissa.

YBCO:n happipitoisuus voidaan laskea diffraktogrammista saatavien (004)- ja (005)-piikkien intensiteeteistä. Näytteen happipitoisuus on $\geq 6,8$ ($\delta \leq 0,2$) kun intensiteettisuhde $I(005)/I(004) < 20$. Tällöin YBCO:n kriittinen lämpötila $\Delta T_c \approx 90$ K. Intensiteettisuhteen kasvaessa YBCO:n happipitoisuus sekä kriittinen lämpötila laskevat. [28]

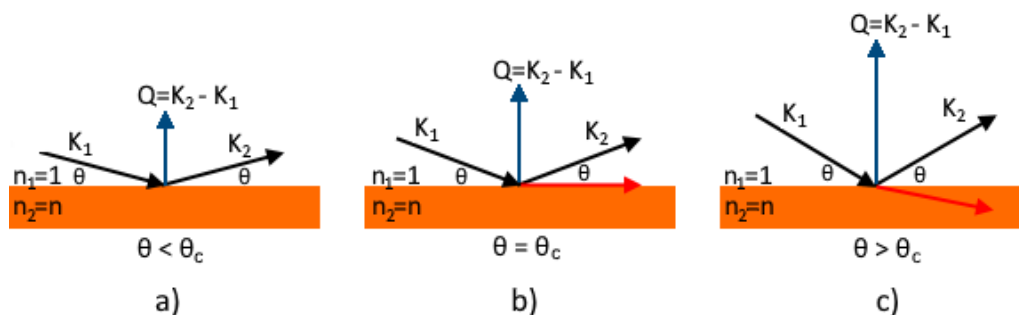
3.4 Röntgenheijastus

Röntgenheijastus (engl. x-ray reflectivity, XRR) on menetelmä, jolla voidaan saada tietoa ohutkalvojen paksuudesta, (elektroni)tiheydestä, pintojen karkeudesta sekä mahdollisten rajapintojen ominaisuuksista [40, 41]. Menetelmä perustuu siihen, että röntgensäteen osuessa näytteen pintaan osa siitä heijastuu näytteen pinnalta ja osa taittuu näytteeseen [40]. Se kuinka suuri osa tulevasta säteestä heijastuu ja/tai taittuu, riippuu röntgensäteen tulokulmasta θ .

Kun tulevan säteen tulokulma on pienempi kuin kulma θ_c , jota kutsutaan kriittiseksi kulmaksi, tuleva säde heijastuu kokonaisuudessaan (Kuva 6a). Röntgensäteilyn tapauksessa kriittiseksi kulmaksi θ_c saadaan

$$\theta_c = \arcsin(1/n), \quad \theta_c = \lambda\sqrt{\rho/\pi}, \quad (4)$$

joissa n on näytteen taitekerroin, λ on käytetyn röntgensäteilyn allonpituus ja ρ on näytteen elektroni tiheys. Tulokulman saavuttaessa kriittisen kulman θ_c osa röntgensäteestä taittuu näytteen pinnalle (kuva 6b) ja jos tulokulmaa edelleen kasvatetaan



Kuva 6. XRR:n toimintaperiaate. a) Tulokulman θ ollessa kulmaa θ_c pienempi röntgensäde heijastuu kokonaisuudessaan. b) Tulokulman ollessa yhtäsuuri kuin θ_c osa säteestä taittuu näytteen pinnalle. c) Tulokulman θ ollessa kulmaa θ_c suurempi osa röntgensäteestä taittuu näytteeseen.

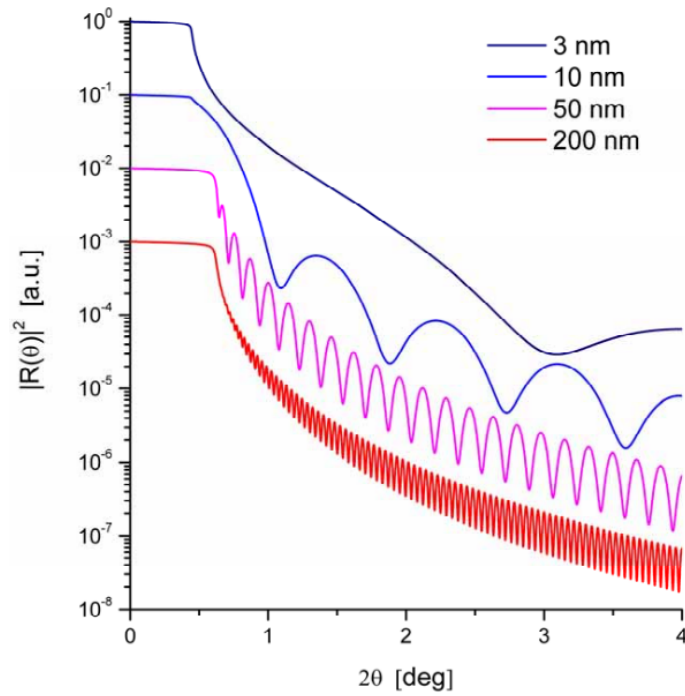
($\theta > \theta_c$), röntgensäde taittuu osittain näytteen sisälle (kuva 6c). [40]

Menetelmässä mitataankin heijastuneen röntgensäteen intensiteettiä kulman 2θ funktiona. Heijastuneen säteen intensiteetin muutosta voidaan kuvata aaltovektorin $Q = K_2 - K_1 = (0, 0, q_z)$ avulla (ks. kuva 6), jossa vektorin z-komponentti saa arvon $q_z = 2k \sin \theta$, missä $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ on käytetyn röntgensäteilyn aaltoluku. [41]

Röntgenheijastuksessa ideaalisen tasaiselta pinnalta heijastuneen säteen intensiteetti laskee suunnilleen kertoimella Q^{-4} tulokulman ollessa kriittistä kulmaa suurempi [40]. Ohutkalvojen tapauksessa on kuitenkin kyse kerrosrakenteista, jolloin eri rajapinnoilta heijastuneiden säteiden interferenssi aiheuttaa havaittuun signaaliin oskillaatiota [41]. Kuvasta 7 – jossa on kuvattu ohutkalvon paksuuden vaikutusta havaittuun signaaliin – voidaan havaita, että oskillaatio on sitä tiheämpää, mitä paksummasta kalvosta on kyse. Oskillaatiojaksot noudattavatkin yhtälöä

$$\Delta q_z = \frac{2\pi}{d}, \quad (5)$$

jossa d on ohutkalvon paksuus [41]. Näin ollen ohutkalvon paksuus voidaan määrittää kaavasta (5) mittaamalla intensiteettimaksimien (tai -minimien) etäisyys.

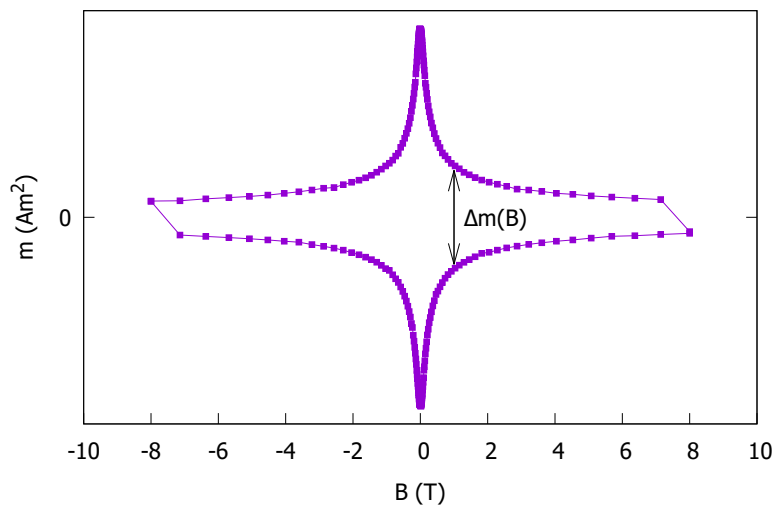


Kuva 7. Ohutkalvon paksuuden vaikutus havaittuun röntgenheijastussignaaliin. [41]

3.5 PPMS-magnetometri

Magnetometria on menetelmä, jolla voidaan määrittää näytteen magneettinen momentti induktiivisesti [24]. PPMS-magnetometrin (engl. physical property measurement system) avulla voidaan määrittää mm. suprajohdeohutkalvojen kriittinen lämpötila T_c ja kriittinen virtatiheys J_c käyttämällä laitteiston AC-mittausjärjestelmää (AC Measurement System, ACMS) [18].

AC-mittausjärjestelmässä on kaksi mittausmoodia: DC ja AC [18, 24]. DC-moodissa laitteiston muodostama ulkoinen magneettikenttä ohjataan ensin näytteeseen, jolloin se indusoi näytteeseen magneettisen momentin [18]. Tämän jälkeen näyte saateetaan värähtelemään pick up -käämien sisällä, jolloin näyte indusoi käämeihin Lenzin lain mukaisen jännitteen, joka on verrannollinen magneettivuon muutokseen käämin sisällä [18, 24]. Magneettivuon muutos on taas verrannollinen näytteen magneettiseen momenttiin [24]. DC-moodissa laite toimii siis värähtelevänä näytemagnetometrinä, jolla voidaan mitata näytteen DC-magnetisaatio [18].



Kuva 8. DC-magnetisaation hystereesisilmukka. Kuvaan on merkitty hystereesisilmukan aukeama, jota käytetään Beanin mallissa.

AC-moodissa näyte pidetään paikallaan ja viritetään käyttämällä AC-magneettikenttää, jolloin voidaan mitata AC-magnetisaatio. Moodissa AC-signaali indusoi muutoksia näytteen magneettiseen momenttiin, joka taas indusoi jännitteen pick up -käämiin. Näin saatu mittaussignaali on verrannollinen derivaattaan

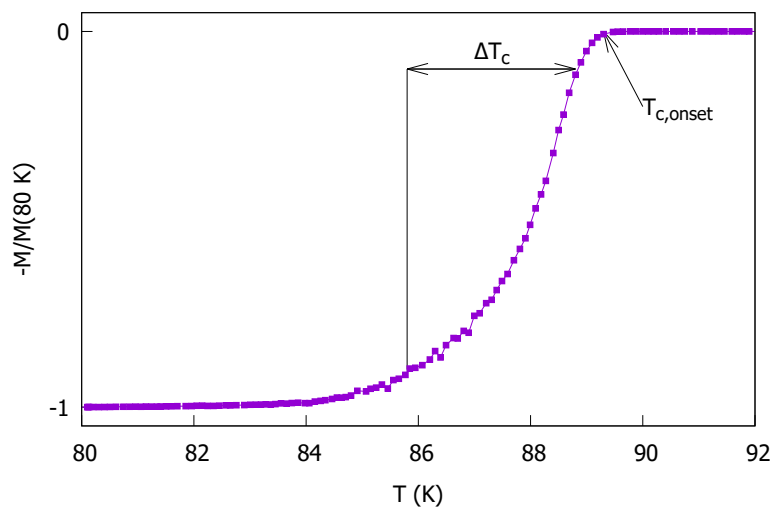
$$dM/dH, \quad (6)$$

jossa M on magnetisaatio ja H on virityskenttä. [18, 24]

Ohutkalvojen kriittinen virtatiheys J_c voidaan määrittää DC-magnetisaation hystereesisilmukoista, jotka mitataan muuttamalla magneettikentän voimakkuutta vakioämpötilassa esimerkiksi arvosta -8 T arvoon 8 T ja takaisin. Esimerkki tällaisesta hystereesisilmukasta on esitetty kuvassa 8. Tällöin kriittinen virtatiheys J_c voidaan määrittää magneettikentän funktiona hyödyntämällä Beanin mallia

$$J_c(B) = 2\Delta m(B)/[a(1 - a/3b)V], \quad (7)$$

missä a on ohutkalvon leveys ja b pituus ($b \geq a$), V ohutkalvon tilavuus ja $\Delta m(B) = m_-(B) - m_+(B)$ on hystereesisilmukan aukeama (ks. kuva 8). Edellä alaindeksi + viittaa kasvavaan magneettikenttään ja - pienenevään magneettikenttään. Mallin



Kuva 9. Normoitu AC-magnetisaatio lämpötilan funktiona. Kuvaan on merkitty kohdat, joista määritetään suprajohteen kriittinen lämpötila $T_{c,onset}$ ja transition leveys ΔT_C .

käyttö edellyttää, että ohutkalvo on suorakulmainen, ja että hystereesisilmukka on mitattu ulkoisessa magneettikentässä, joka on kohtisuorassa näytteen tasoa vasten. Lisäksi malli olettaa, että näytteessä kulkeva virta on aina joko J_c tai nolla. [18]

Kriittinen lämpötila T_c määritetään AC-magnetisaation lämpötilariippuvuudesta. Kuvassa 9 on esitetty esimerkki tällaisesta mittauksesta. Kriittinen lämpötila saadaan niin kutsutusta onset-pisteestä, jossa näytteen magnetisaatio erkaantuu nollost. Tämän lisäksi mittauksesta voidaan määrittää transition leveys ΔT_c , joka on lämpötilaero pisteen, jossa transitiosta on tapahtunut 10 prosenttia, ja pisteen, jossa transitiosta on tapahtunut 90 prosenttia, välillä. [24]

4 Monikerrosrakenteen optimointi ja tulokset

Tämän tutkielman tavoitteena on selvittää YBCO-monikerrosrakenteen optimaalinen rakenne ja kasvatusolosuhteet. Välikerroksissa käytettäväksi oksidiksi on valittu CeO_2 , jonka kiderakenne on lähes täydellisesti yhteensopiva YBCO:n kiderakenteen kanssa, mikä mahdollistaa YBCO:n epitaksiaalisen kasvun CeO_2 n pinnalle [9]. YBCO:n ja CeO_2 :n hilan yhteensopimattomuus on YBCO:n a -akselin suunnassa 0,16 % ja b -akselin suunnassa 1,7 % [42]. Lisäksi CeO_2 on termisesti ja kemiallisesti stabiilia olosuhteissa, joissa YBCO:a tavallisesti käsitellään [9].

Tämän tutkielman kokeellinen osuus jakautuu kolmeen vaiheeseen. Ensimmäiset kaksi vaihetta keskittyvät CeO_2 -kerroksen optimoimiseen: ensimmäisessä vaiheessa selvitetään optimaalinen kasvatuslämpötila CeO_2 :lle ja toisessa vaiheessa selvitetään optimaalisin CeO_2 -kerroksen paksuus monikerrosrakenteiden valmistukseen. YBCO:n optimaalisen kasvatuslämpötilan tiedetään olevan 750 °C STO-substraattia käytettäessä [43].

Kolmannessa vaiheessa valmistetaan kaksi erilaista monikerrosrakennetta, joissa YBCO- ja CeO_2 -kerrokset vuorottelevat. Näytteissä varioidaan YBCO-kerrosten lukumäärää ja paksuutta. Näytteitä vertaillaan keskenään sekä yksikerroksiseen YBCO-vertailunäytteeseen.

4.1 CeO_2 kasvatuslämpötilan optimointi

CeO_2 :n kasvatuslämpötilan optimoimiseksi PLD:llä valmistettiin kolme CeO_2 -ohutkalvoa SrTiO_3 - eli STO-substraateille eri kasvatuslämpötiloissa T_g . Käytetyt lämpötilat olivat 600 °C, 700 °C ja 750 °C. Näytteiden valmistus aloitettiin lämmitämällä STO-substraatti kasvatuslämpötilaan nopeudella 25 °C/min, jonka jälkeen suoritettiin CeO_2 :n höyrystys ja jälkikäsitely. Valmis näyte jäädytettiin takaisin huoneenlämpötilaan nopeudella 25 °C/min. Vakiona pidetyt höyrystysparametrit on esitetty taulukossa I. Valmistuksen jälkeen näytteille tehtiin XRD-, XRR, ja AFM-

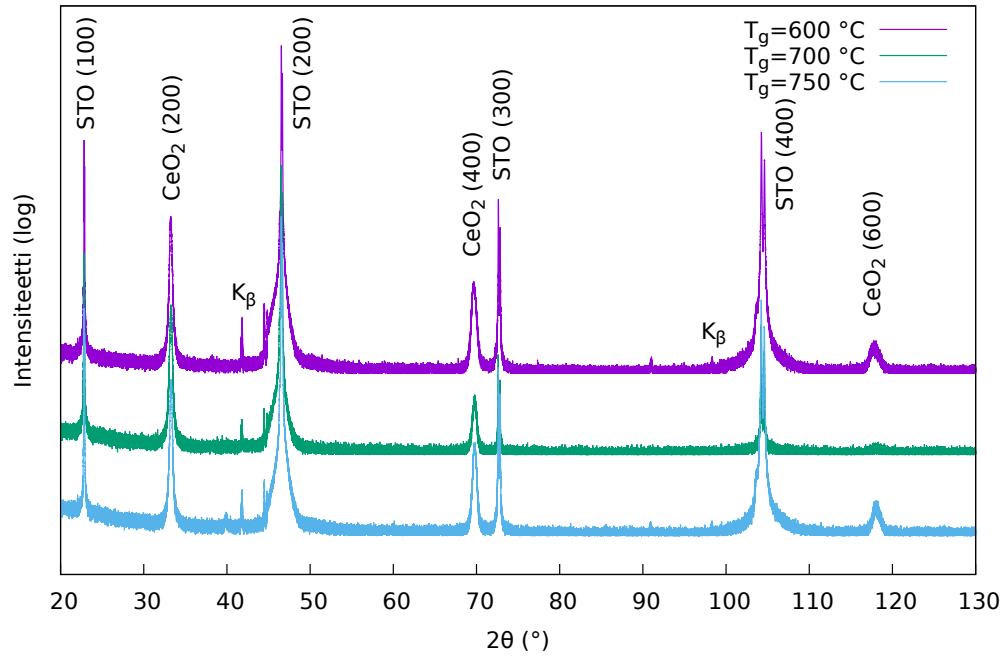
Taulukko I. CeO₂-ohutkalvojen valmistamisessa käytetyt höyrystysparametrit.

Laserin energia	64 mJ
Laserin pulssitaajuus	5 Hz
Pulssien lukumäärä	500
Höyrystyspaine	175 mTorr
Jälkikäsitteily T_g :ssä	750 Torr O ₂ , 10 min

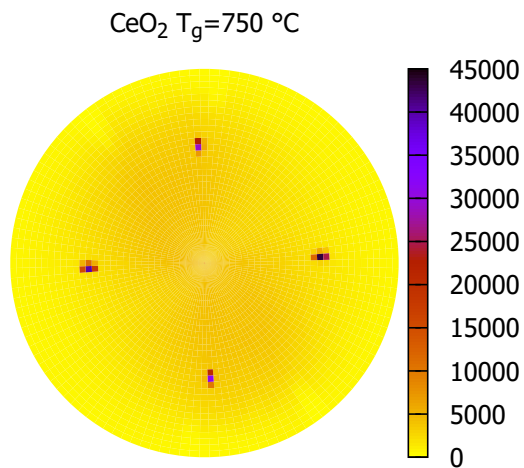
mittaukset.

Näytteille määritettiin XRD:llä XRD-diffraktogrammit sekä CeO₂:n (111)-piikin tekstuurimittaukset, jotka yhdessä vahvistavat CeO₂:n epitaksiaalisen kasvun STO-substraatille sekä näytteen puhtauden. Näytteiden XRD-diffraktogrammit on esitetty kuvassa 10. Jokaisella kolmella näytteellä havaitaan diffraktogrammissa STO-substraatin ($h00$)-piikkien lisäksi ainoastaan CeO₂:n ($h00$)-piikit. Näytteisiin ei siis ole muodostunut muita yhdisteitä tai epäpuhtauksia, sillä ne havaittaisiin diffraktogrammissa ylimääräisinä piikkeinä. Lisäksi se että CeO₂:lle havaitaan vain ($h00$)-piikkejä takooittaa sitä, että CeO₂ on kasvanut substraatille niin, että CeO₂:n kuutiollisten alkeiskoppien muodostamat tasot ovat yhdensuuntaisia STO:n kuutiollisten alkeiskoppien muodostamien tasojen kanssa. (111)-piikin tekstuurimittaukset taas vahvistavat sen, että CeO₂ on kasvanut substraatille epitaksiaalisesti – 45° kulmassa STO:n alkeiskoppeihin nähden – kaikissa testatuissa kasvulämpötiloissa, sillä mittauksissa havaitaan (111)-piikit 90° välein alkaen nollakulmasta. Kuvassa 11 on esitetty kasvatuslämpötilassa $T_g = 750^\circ\text{C}$ valmistetun näytteen tekstuurimittaus, kahden muun näytteen tekstuurimittauksen tulokset ovat täysin vastaavat.

Taulukossa II on esitetty XRD-mittauksista määritetyt hilaparametrit a , (111)-piikin puoliarvoveydet sekä ($h00$)-piikkien puoliarvoveyden keskiarvo eri kasvatuslämpötiloissa valmistetuille CeO₂-ohutkalvoille. Näytteille määritetyt CeO₂:n hilaparametrit a ovat välillä 5,38 Å – 5,39 Å. Kaikissa näytteissä hilaparametri on siis melko lähellä kirjallisuusarvoa (5,411 Å [42]), mutta kuitenkin hieman pienem-



Kuva 10. Eri lämpötiloissa kasvatettujen CeO₂-ohutkalvojen XRD-diffraktogrammit. Selvyyden vuoksi eri näytteiden päällekkäiset käyrät on erotettu toisistaan.



Kuva 11. 750 °C:ssa kasvatetun CeO₂-ohutkalvon tekstuurimittaus (111)-piikistä.

Taulukko II. Eri lämpötiloissa kasvatettujen CeO₂-ohutkalvojen rakenteellisia parametrejä XRD-mittauksista.

T_g [°C]	Hilaparametri a [Å]	$\Delta 2\theta$ [°]	$\Delta\phi$ [°]	$\Delta 2\theta$ [°]
		CeO ₂ (111)	CeO ₂ (111)	CeO ₂ ($h00$) (ka.)
600	5,39	0,82	2,37	0,50
700	5,38	0,81	2,29	0,46
750	5,38	0,80	2,27	0,43

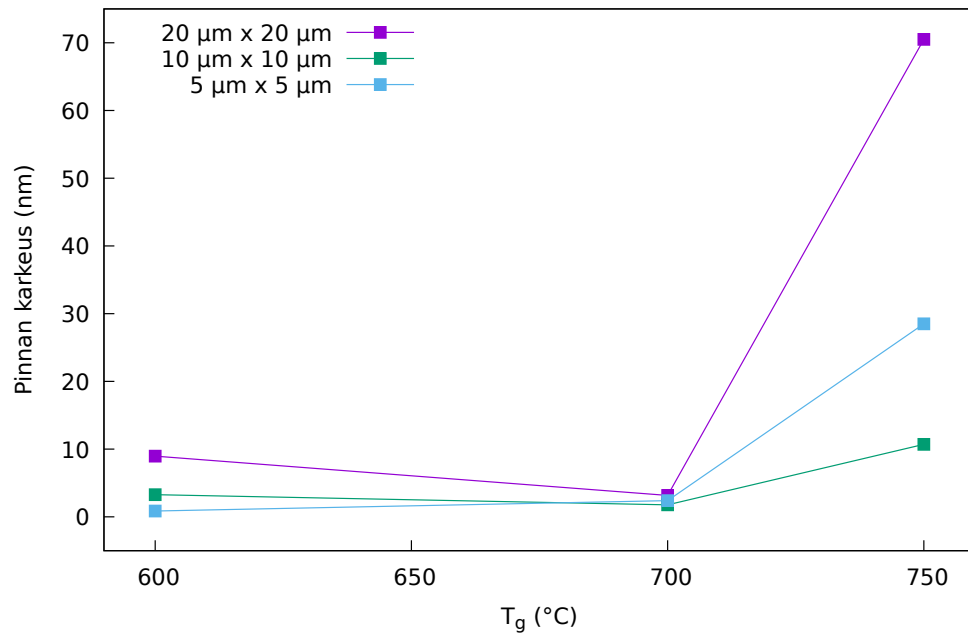
pi. Eri näytteiden välillä ei kuitenkaan havaita eroja. Hilaparametrin a vaihtelua kuvaava CeO₂:n (111)-piikin puoliarvoveveys $\Delta 2\theta \approx 0,80^\circ$ kaikille näytteille, kun taas ($h00$)-piikkien puoliarvoveveys $\Delta 2\theta$, joka kuvaa myös hilaparametrin a vaihtelua, vaihtelee välillä $0,43^\circ - 0,50^\circ$. Erot eri näytteiden välillä ovat kuitenkin hyvin pieniä. Sekä CeO₂:n (111)-piikki että ($h00$)-piikit ovat siis selvästi leveämpiä kuin STO-substraatin ($h00$)-piikkien keskimääräinen puoliarvoveveys $\Delta 2\theta \approx 0,05^\circ$. Piikkien levenemisen voi aiheuttaa hilan pieni raekoko tai epähomogeeninen jännitys hilassa [44, s. 288]. (111)-piikin kohdalla levenemistä aiheuttaa kuitenkin myös mitausgeometria. Kasvatustilanteen ei kuitenkaan havaita vaikuttavan merkittävästi CeO₂:n alkeiskopin tilavuuteen (a^3) eikä myöskään sen vaihteluun, sillä eroja eri näytteiden välillä ei juurikaan havaita.

Taulukossa II on esitetty myös CeO₂:n (111)-piikin ϕ -suuntainen puoliarvoveveys $\Delta\phi$, joka kuvaa pienikulmaisten raerajojen kulman suuruutta. Raerajat ovat kidevirheitä, joiden yhteydessä esiintyy aina dislokaatioita [45]. Näytteillä $\Delta\phi$ on välillä $2,27^\circ - 2,37^\circ$, joka vastaa noin 1° vaihtelua toivotusta taso-orientaatiosta. Eri näytteiden välillä havaitut erot ovat kuitenkin hyvin pieniä, joten kasvatustilanteen ei vaikuta merkittävästi myöskään taso-orientaatioon.

CeO₂-ohutkalvojen paksuudet määritettiin XRR-mittauksella. Saadut tulokset on esitetty taulukossa III. Tuloksista nähdään, että kasvatustilanteen $T_g = 600^\circ\text{C}$ 500 pulssia tuottaa noin 10 nm paksun ohutkalvon kuin kasvatustilanteen

Taulukko III. Eri lämpötiloissa kasvatettujen CeO₂-ohutkalvojen paksuudet.

T_g [°C]	Paksuus [pulsia]	Paksuus [nm]
600	500	60,4
700	500	50,0
750	500	50,2

Kuva 12. Eri lämpötiloissa kasvatettujen CeO₂-ohutkalvojen karkeudet eri kuvakoissa.

ollessa 700 °C tai 750 °C.

AFM:llä määritettiin näytteiden pinnan karkeus kuvakoissa 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$, 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ja 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. Tulokset on esitetty kuvassa 12. Kasvatustemperatuurissa 750 °C valmistetun näytteen pinta on huomattavasti karkeampi kuin muiden näytteiden kun taas 700 °C:ssa valmistettu näyte on selvästi tasaisin.

4.1.1 Lopputulokset

XRD-mittaukset osoittivat, että CeO_2 :n kasvatuslämpötilalla ei ole merkittäviä vaikutuksia CeO_2 -ohutkalvon mikrorakenteeseen. Eroja näytteiden välillä havaittiin ainoastaan pinnan karkeudessa ja kalvon paksuudessa. Optimaaliseksi kasvatuslämpötilaksi valitaan $T_g = 700\text{ °C}$, sillä kyseisen näytteen pinta todettiin AFM-mittauksilla tasaisimmaksi.

Toisen vaiheen näytteissä CeO_2 -kerrokset kasvatettiin siis 700 °C lämpötilassa. Kolmannen vaiheen monikerrosrakenteita valmistettaessa siirtyminen CeO_2 :n optimaalisesta kasvatuslämpötilasta (700 °C) YBCO:n optimaaliseen kasvatuslämpötilaan (750 °C [43]) kerrosten välillä todettiin kuitenkin epäkäytännölliseksi. Koska CeO_2 -kiderakenne ei merkittävästi muuttunut kasvatuslämpötilan muuttuessa, lopulliset YBCO/ CeO_2 -monikerrosrakennenäytteet päätettiin valmistaa kokonaisuudessaan YBCO:n optimaalisessa kasvatuslämpötilassa $T_g = 750\text{ °C}$.

XRR-mittausten perusteella kasvatuslämpötiloissa $T_g = 700\text{ °C}$ ja $T_g = 750\text{ °C}$ 500 pulssia tuotti noin 50 nm paksun ohutkalvon. Tämän perusteella jatkossa oletetaan, että CeO_2 kasvunopeus kummassakin kasvatuslämpötilassa on n. 0,1 nm/pulssi.

4.2 CeO_2 -kerroksen paksuuden optimointi

CeO_2 -kerroksen paksuuden optimoimiseksi valmistettiin viisi erilaista $\text{CeO}_2 + \text{YBCO}$ -ohutkalvonäytettä. Näytteet valmistettiin PLD:llä STO-substraatille CeO_2 -kerroksen paksuutta varioiden. Lisäksi valmistettiin yksi YBCO-vertailunäyte.

Näytteitä valmistettaessa STO-substraatti lämmitettiin ensimmäiseksi CeO_2 :n kasvatuslämpötilaan nopeudella 25 °C/min , jonka jälkeen suoritettiin CeO_2 :n höyrystys. Tämän jälkeen lämpötila nostettiin YBCO:n kasvatuslämpötilaan ja suoritettiin YBCO:n höyrystys. Taulukossa IV on esitetty yhteenveto näytteiden valmistuksessa käytetyistä pulssimääristä ja lasketuista kerrospaksuuksista. CeO_2 :n kasvunopeudeksi oletettiin ensimmäisen vaiheen perusteella 0,1 nm/pulssi. Myös YBCO:n

Taulukko IV. CeO₂+YBCO-ohutkalvojen valmistamisessa käytetyt pulssimäärät ja lasketut kerrosten paksuudet. Paksuudet on laskettu olettamalla CeO₂:n ja YBCO:n kasvunopeudeksi 0,1 nm/pulssi.

Pulssien lukumäärä		Paksuus [nm]	
CeO ₂	YBCO	CeO ₂	YBCO
0	500	0	50
100	500	10	50
200	50	20	500
300	500	30	50
400	500	40	50
500	500	50	50

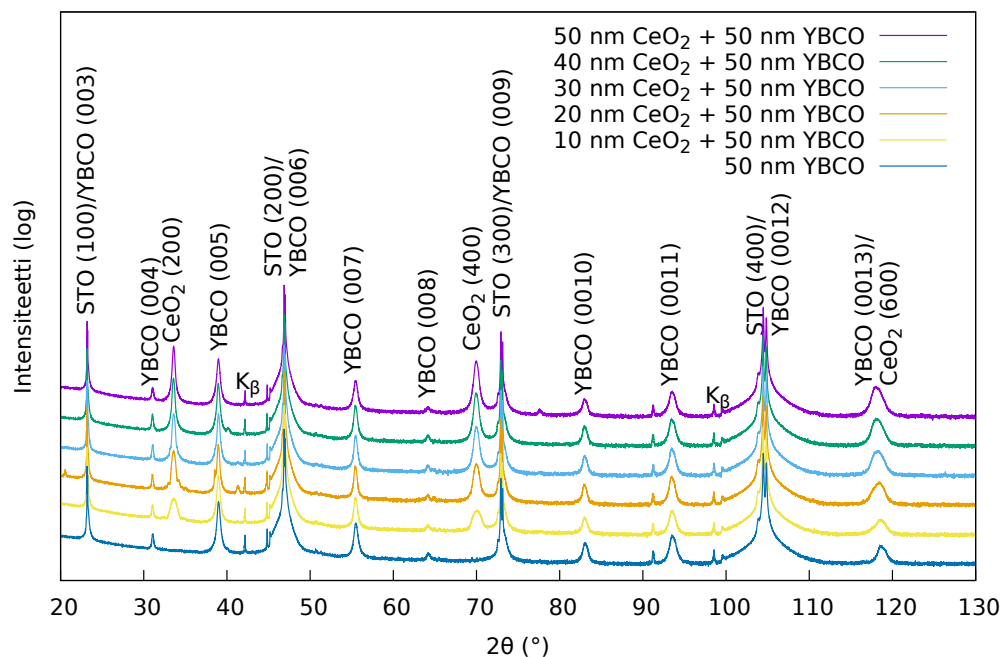
Taulukko V. CeO₂+YBCO-ohutkalvojen valmistamisessa käytetyt höyrystysparametrit.

Laserin energia	64 mJ
Laserin pulssitaajuus	5 Hz
Höyrystyspaine	175 mTorr
$T_g(\text{CeO}_2)$	700 °C
$T_g(\text{YBCO})$	750 °C
Jälkikäsitteily	725 °C, 750 Torr O ₂ , 10 min

kasvunopeus on optimaalisissa olosuhteissa noin 0,1 nm/pulssi [46].

YBCO:n höyrystyksen jälkeen lämpötila laskettiin 725 °C, jossa suoritettiin jälkikäsitteily. Lopuksi näyte jäädytettiin huoneenlämpötilaan nopeudella 25 °C/min. Taulukossa V on esitetty vakiona pidetyt höyrystysparametrit. Valmiille näytteille suoritettiin XRD- ja PPMS-mittaukset.

XRD-mittauksilla selvitettiin näytteiden puhtaus ja kiderakenne. Kuvassa 13 on esitetty näytteiden XRD-diffraktogrammit. Diffraktogrammeissa havaitaan vain STO:n ja CeO₂:n ($h00$)-piikit sekä YBCO:n ($00l$)-piikit. Tämä tarkoittaa sitä, että



Kuva 13. CeO₂+YBCO-ohutkalvojen XRD-diffraktogrammit. Selvyyden vuoksi eri näytteiden päällekkäiset käyrät on erotettu toisistaan.

näytteissä sekä CeO₂:n että YBCO:n alkeiskoppien muodostamat tasot ovat yhden-suuntaisia substraatin STO-alkeiskoppien muodostamien tasojen kanssa. Diffraktogrammeissa ei myöskään havaita epäpuhtauksien aiheuttamia ylimääräisiä piikkejä, joten näytteet ovat puhtaita.

Koska XRD-diffraktogrammeissa havaitaan YBCO:lle ainoastaan (00*l*)-piikit, sen alkeiskoppien *c*-akseli on kohtisuorassa STO-substraatin tasoa vasten – YBCO on siis *c*-orientoitunut. YBCO:n orientaatio ja epitaksiaalinen kasvu varmennettiin lisäksi (102)-hilatason mittauksilla. (102a)-mittauksissa ei havaittu piikkejä, joten *a*-orientoituneita alueita näytteissä ei ole. (102c)-mittauksissa taas havaittiin piikit 90° välein nollakulmasta lähtien. Tämä tarkoittaa sitä, että YBCO on kasvanut substraatille epitaksiaalisesti CeO₂-kerroksesta ja sen paksuudesta riippumatta eikä 45°-kääntyneitä alkeiskoppeja ole.

XRD-mittauksista määritettiin lisäksi YBCO:n hilaparametrit *a*, *b* ja *c*. Piikki-joukon (212)/(122) mittauksessa havaittiin vain yksi piikki, joten *a*:lle ja *b*:lle saatiin

Taulukko VI. Eri paksuisten CeO₂-kerrosten päälle kasvatettujen YBCO-kerrosten rakenteellisia parametrejä.

Paksuus [nm]	Hilaparametrit [Å]		$\Delta 2\theta$ [°]	$\Delta\phi$ [°]
CeO ₂	a/b	c	YBCO(005)	YBCO(102c)
0	3,86	11,55	0,20	1,01
10	3,81	11,55	0,22	1,55
20	3,81	11,56	0,23	1,22
30	3,81	11,55	0,20	1,40
40	3,82	11,56	0,21	2,28
50	3,80	11,55	0,26	1,44

erillisten arvojen sijaan määritettyä ainoastaan niiden keskiarvoa kuvaava hilaparametri a/b . Näytteille määritetyt hilaparametrit a/b ja c on esitetty taulukossa VI.

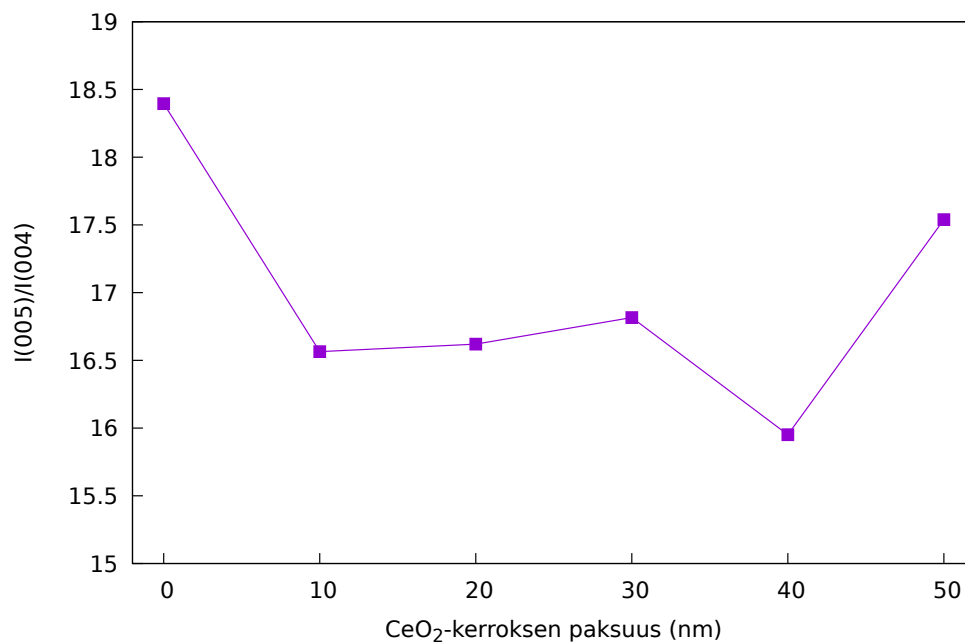
Vertailunäytteen hilaparametri $a/b = 3,86$ Å on erittäin lähellä kirjallisuusarvoa ($a = 3,83$ Å; $b = 3,88$ Å; keskiarvo = $3,855$ Å [14]), mutta CeO₂-kerroksen päälle kasvatetuilla YBCO-kerroksilla a/b vaihtelee välillä $3,80$ Å – $3,82$ Å, joten niillä a/b on kirjallisuusarvoa pienempi. Hilaparametri c taas saa joko arvon $11,55$ Å tai $11,56$ Å kaikissa näytteissä. Kyseiset arvot ovat selvästi kirjallisuusarvoa ($c = 11,68$ Å [14]) pienempiä. Myös hilaparametrin c vaihtelua kuvaavat YBCO:n (005)-piikin puoliarvoveveydet $\Delta 2\theta$ on esitetty taulukossa VI. $\Delta 2\theta$ on kaikilla näytteillä noin $0,20^\circ$, joten hilaparametrin c vaihtelu on melko pientä, eikä merkittäviä eroja näytteiden välillä ole. CeO₂-kerroksen voidaan siis todeta hieman pienentävän YBCO:n alkeiskopin ab -tasojen pinta-alaa ja näin ollen myös alkeiskopin tilavuutta. Litis-tyminen c -suunnassa havaitaan kuitenkin myös vertailunäytteessä, joten se ei voi olla seurausta CeO₂-kerroksesta. Hilaparametrien a/b ja c pieneneminen tarkoittaa kuitenkin sitä, että ohutkalvoissa esiintyy homogeenistä jännitystä sekä ab -tasossa (lukuunottamatta vertailunäytettä) että c -akselin suunnassa [44, s. 287]. Selkeitä eroja eri CeO₂+YBCO-ohutkalvojen välillä ei kuitenkaan havaita.

Lisäksi taulukossa VI on esitetty YBCO:on muodostuvien, dislokaatioita aiheuttavien, pienikulmaisten raerajojen kulman suuruutta kuvaava YBCO:n (102c)-piikin ϕ -suuntainen puoliarvoväyryys $\Delta\phi$. Vertailunäytteessä $\Delta\phi = 1,01^\circ$, joka on selvästi pienempi kuin CeO₂-kerroksen päälle kasvatetuilla YBCO-kerroksilla. CeO₂+YBCO-ohutkalvoilla $\Delta\phi$ vaihtelee välillä $1,22^\circ - 2,28^\circ$, mutta selkeää riippuvuutta CeO₂-kerroksen paksuudesta ei havaita. Lähimpänä vertailunäytettä on 20 nm CeO₂-kerroksen näyte, jonka $\Delta\phi = 1,22^\circ$.

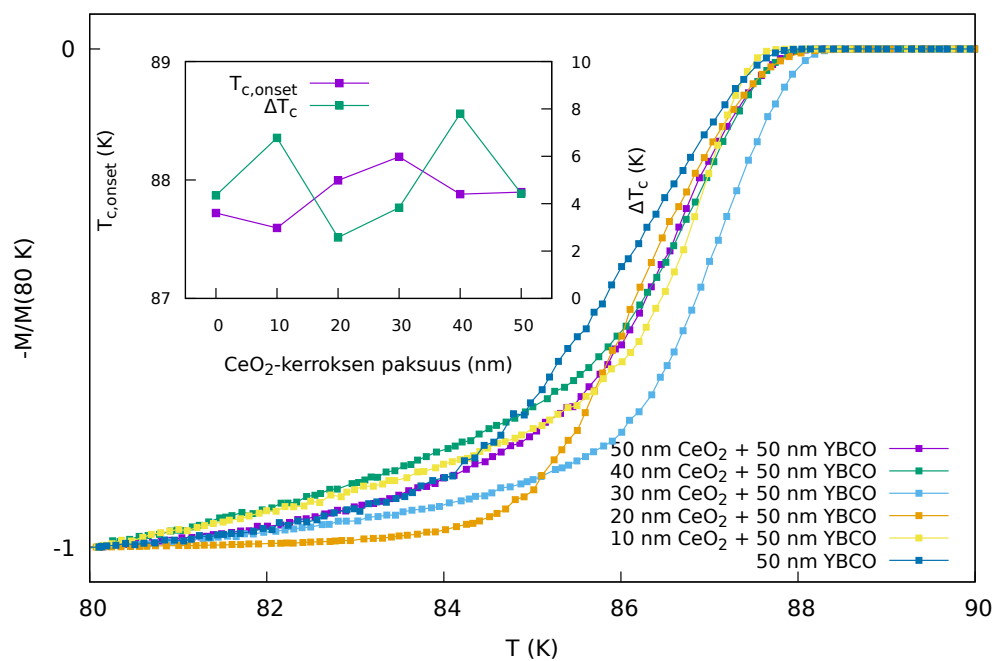
YBCO:n happipitoisuutta kuvaava intensiteettisuhde $I(005)/I(004)$ määritettiin XRD-diffraktogrammien avulla. Kyseinen intensiteettisuhde on esitetty kuvassa 14 CeO₂-kerroksen paksuuden funktiona. $I(005)/I(004)$ vaihtelee näytteillä välillä 16 – 18,5, joten näytteiden välillä on pieniä eroja. Intensiteettisuhde $I(005)/I(004)$ on kuitenkin kaikilla näytteillä < 20 , joten $\delta < 0,2$ [28]. Tällöin näytteiden kriittisen lämpötilan T_c pitäisi olla likimain 90 K [28]. Näytteiden suprajohtavuusominaisuudet määritettiin kuitenkin tarkemmin magnetometrisillä mittauksilla PPMS-laitteistolla.

Kuvassa 15 on esitetty magnetometrisellä mittauksella määritetyt CeO₂+YBCO-ohutkalvojen normoidut AC-magnetisaatiot lämpötilan funktiona ja sisäkuvaajassa niistä määritetyt näytteiden kriittiset lämpötilat $T_{c,onset}$ ja transition leveydet ΔT_c CeO₂-kerroksen paksuuden funktiona. Kriittinen lämpötila $T_{c,onset}$ vaihtelee hieman, mutta on likimain 88 K kaikilla näytteillä, mikä vastaa hyvin myös intensiteettisuhteen $I(005)/I(004)$ perusteella tehtyä arviota. Transition leveyden suhteen näytteiden välillä on kuitenkin selkeitä eroja, sillä ΔT_c vaihtelee välillä 2,6 K – 7,8 K. Kapein transitio on näytteellä, jossa CeO₂-kerroksen paksuus on 20 nm.

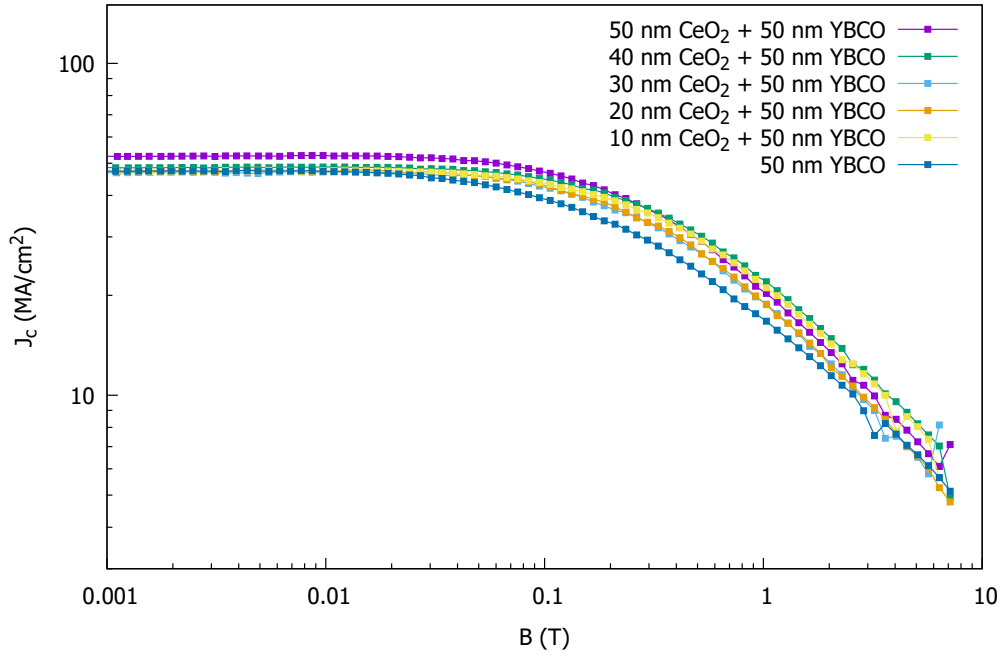
Näytteille määritettiin magnetometrisillä mittauksilla myös DC-magnetisaation hystereesisilmukat, joista määritettiin näytteiden kriittisen virtatiheydet J_c ulkoisen magneettikentän funktiona Beanin mallista (kaava (7)). Saadut J_c -käyrät on esitetty kuvassa 16. Nollakentän kriittinen virtatiheys $J_{c,0} \approx 50 \text{ MA/cm}^2$ kaikilla näytteil-



Kuva 14. YBCO:n happipitoisuutta kuvaava intensiteettisuhde $I(005)/I(004)$ CeO_2 -kerroksen paksuuden funktiona.



Kuva 15. CeO_2 +YBCO-ohutkalvojen normoidut AC-magnetisaatiot lämpötilan funktiona. Sisäkuvaajassa CeO_2 +YBCO-ohutkalvojen kriittiset lämpötilat ($T_{c,onset}$) ja transition leveydet (ΔT_c) CeO_2 -kerroksen paksuuden funktiona.



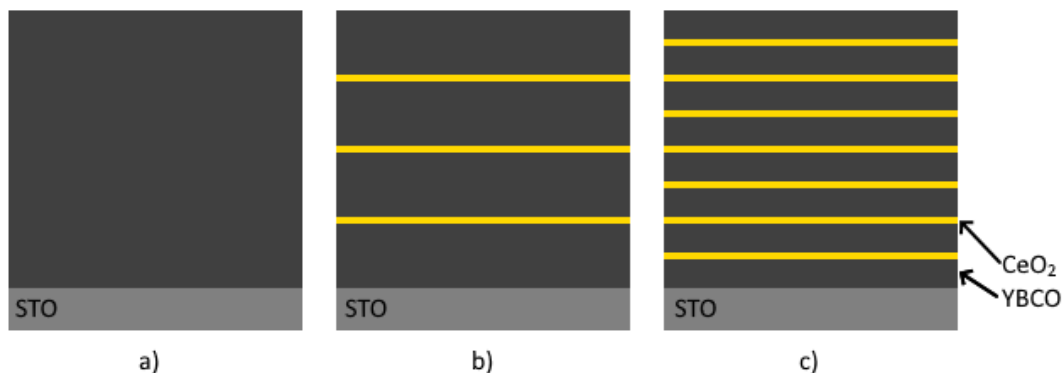
Kuva 16. CeO₂+YBCO-ohutkalvojen kriittiset virtatiheydet ulkoisen magneettikentän funktiona. Mittaukset tehtiin 10 K lämpötilassa.

lä. CeO₂-kerroksen paksuuden ei siis havaita vaikuttavan merkittävästi nollakentän kriittiseen virtaan.

4.2.1 Lopputulokset

Näytteiden välillä havaitut erot ovat hyvin pieniä ja suurimmaksi osaksi merkityksettömiä. Näytteellä, jossa CeO₂-kerroksen paksuus on 20 nm, havaittiin kuitenkin pienin YBCO(102c)-piikin $\Delta\phi$ sekä kapein transition leveys ΔT_c .

Kapeaa transition leveyttä ΔT_c pidetään kiderakenteen hyvyyden ja puhtauden merkinä [14, s. 37]. Tästä syystä optimaalisimmaksi CeO₂-kerroksen paksuudeksi valitaan 20 nm. 20 nm:n oksidikerroksen on myös todettu aiemmin riittävän parantamaan YBCO:n kiderakennetta ja suprajohtavuusominaisuuksia [13].



Kuva 17. Havainnollistavat kuvat näytteiden rakenteista. YBCO:n yhteispaksuus on kaikissa näytteissä 200 nm (2000 pulssia). a) YBCO-vertailunäyte: 200 nm YBCO:a. b) Neljä 50 nm YBCO-kerrosta, joita erottaa 20 nm CeO_2 -kerrokset. c) Kahdeksan 25 nm YBCO-kerrosta, joita erottaa 20 nm CeO_2 -kerros. Kerrosten paksuudet on laskettu olettamalla CeO_2 :n ja YBCO:n kasvunopeudeksi 0,1 nm/pulssi.

4.3 YBCO/ CeO_2 -monikerrosrakenteet

YBCO/ CeO_2 -monikerrosrakenteen testaamiseksi valmistettiin kolme näytettä: 200 nm YBCO-ohutkalvo vertailunäytteeksi sekä kaksi YBCO/ CeO_2 -monikerrosrakennetta, joista toisessa on neljä 50 nm YBCO-kerrosta ja toisessa kahdeksan 25 nm YBCO-kerrosta. Molemmissa monikerrosrakenteissa YBCO-kerroksia erottaa 20 nm CeO_2 -kerrokset. Kuvassa 17 on esitetty havainnollistavat kuvat näytteiden rakenteista. Kaikissa näytteissä YBCO:n yhteispaksuus on 200 nm (2000 pulssia).

Näytteet valmistettiin PLD:llä STO-substraatille kasvatuslämpötilassa $T_g = 750$ °C. Substraatin lämpötila nostettiin kasvatuslämpötilaan nopeudella 25 °C/min, jonka jälkeen suoritettiin YBCO:n ja CeO_2 :n höyrystykset. Tämän jälkeen lämpötila laskettiin 725 °C:seen, jossa suoritettiin jälkikäsittely. Takaisin huoneenlämpötilaan näyte laskettiin nopeudella 25 °C/min. Vakiona pidetyt höyrystysparametrit on esitetty taulukossa VII. Valmiille näytteille tehtiin XRD- ja PPMS-mittaukset.

Kuvassa 18 on esitetty näytteiden XRD-diffraktogrammit. Diffraktogrammeissa havaitaan vain STO:n ja CeO_2 :n ($h00$)-piikit sekä YBCO:n ($00l$)-piikit, mikä tar-

Taulukko VII. YBCO/CeO₂-ohutkalvojen valmistamisessa käytetyt höyrystysparametrit.

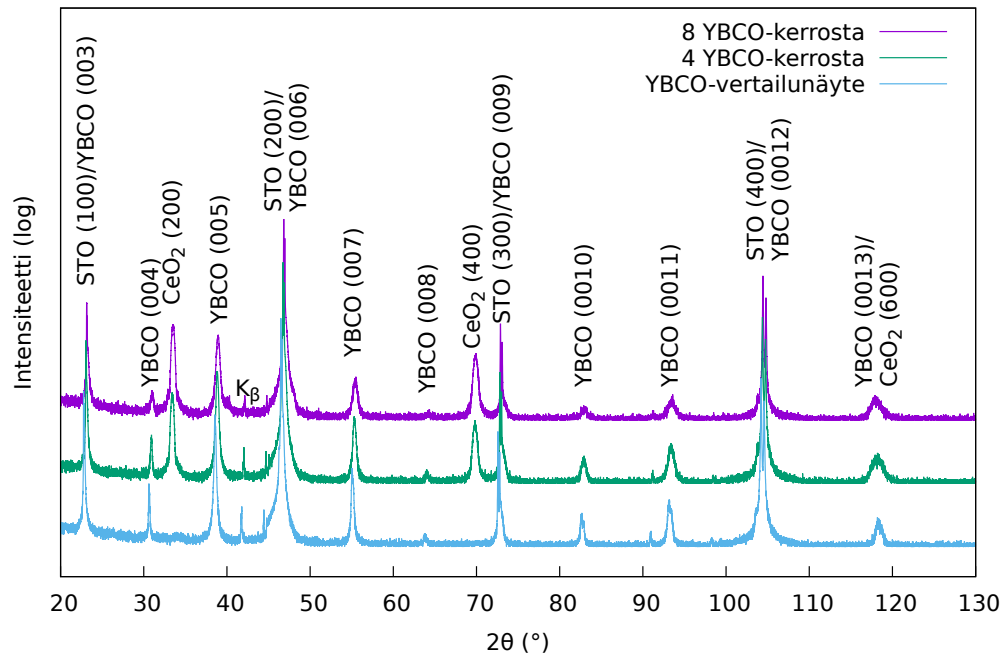
Laserin energia	64 mJ
Laserin pulssitaajuus	5 Hz
Höyrystyspaine	175 mTorr
T_g	750 °C
Jälkikäsitely	725 °C, 750 Torr O ₂ , 10 min

koittaa sitä, että näytteissä sekä CeO₂:n että YBCO:n alkeiskoppien muodostamat tasot ovat yhdensuuntaisia substraatin STO-alkeiskoppien muodostamien tasojen kanssa. Epäpuhtauksien aiheuttamia ylimääräisiä piikkejä ei myöskään havaita.

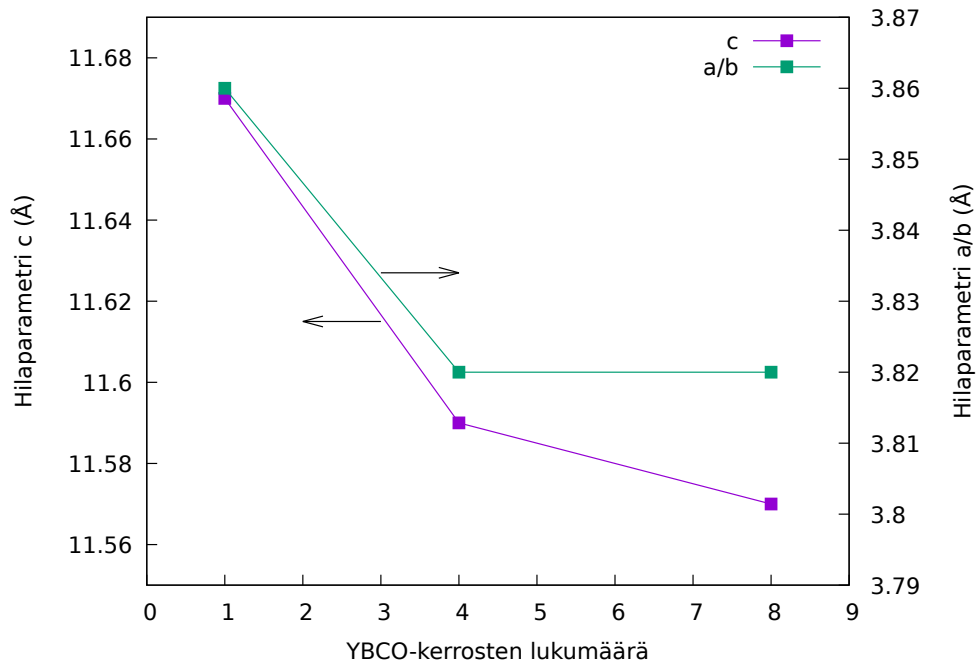
Koska YBCO:lle havaitaan ainoastaan (00*l*)-piikkejä, YBCO on näytteissä *c*-orientoitunutta eli YBCO:n alkeiskoppien *c*-akseli on kohtisuorassa STO-substraatin tasoa vasten. YBCO:n orientaatio ja epitaksiaalinen kasvu varmennettiin kuitenkin lisäksi (102)-hilatason mittauksilla. (102a)-mittauksissa ei havaittu piikkejä, joten *a*-orientoituneita alueita näytteissä ei havaita. Lisäksi (102c)-mittauksissa havaittiin piikit 90° välein nollakulmasta lähtien. Tämä tarkoittaa sitä, että YBCO on kasvanut epitaksiaalisesti *c*-orientoituneena eikä 45°-kääntyneitä alkeiskoppeja ole.

XRD-mittauksista määritettiin myös YBCO:n hilaparametrit *a*, *b* ja *c*. Kuten CeO₂-kerroksen paksuutta optimoidessa, YBCO:n piikkijoukon (212)/(122) mittauksessa havaittiin vain yksi piikki, joten hilaparametreille *a* ja *b* saatiin määritettyä ainoastaan niiden keskiarvoa kuvaava hilaparametri *a/b*. Näytteille määritetyt hilaparametrit *a/b* ja *c* on esitetty kuvassa 19.

Kuten kuvasta 19 nähdään, vertailunäytteen hilaparametri $a/b = 3,86 \text{ \AA}$, joka on erittäin lähellä kirjallisuusarvoa ($a = 3,83 \text{ \AA}$; $b = 3,88 \text{ \AA}$; keskiarvo = $3,855 \text{ \AA}$ [14]). Monikerrosrakenteilla hilaparametri *a/b* saa kuitenkin pienemmän arvon $3,82 \text{ \AA}$. Täysin vastaava muutos havaittiin myös CeO₂-kerroksen paksuutta optimoidessa vertailunäytteen ja muiden näytteiden välillä. On siis selvää, että CeO₂-kerrokset



Kuva 18. YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteiden ja YBCO-vertailunäytteen XRD-diffraktogrammit. Selvyyden vuoksi eri näytteiden päällekkäiset käyrät on erotettu toisistaan.



Kuva 19. YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteiden ja YBCO-vertailunäytteen hilaparametrit c ja a/b YBCO-kerrosten lukumäärän funktiona.

Taulukko VIII. YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteiden ja YBCO-vertailunäytteen rakenteellisia parametrejä.

YBCO-kerrosten lukumäärä	$\Delta 2\theta$ YBCO(005) [°]	$\Delta\phi$ YBCO(102c) [°]
1	0,12	1,38
4	0,23	0,94
8	0,37	1,31

pienentävät hilaparametrejä a ja b . Keskinäistä eroa hilaparametrin a/b suhteen ei kuitenkaan havaita YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteiden välillä. Hilaparametrien a ja b pieneneminen tarkoittaa kuitenkin sitä, että monikerrosrakenteissa esiintyy homogeenistä jännitystä ab -tasossa [44, s. 287].

Myös hilaparametrin c kohdalla havaitaan samankaltainen muutos. Vertailunäytteellä $c = 11,67$ Å (kirjallisuusarvo $11,68$ Å [14]), kun taas monikerrosrakenteilla $c_{4 \text{ kerrosta}} = 11,59$ Å ja $c_{8 \text{ kerrosta}} = 11,57$ Å. YBCO:n alkeiskoppi on siis monikerrosrakenteissa litistynyt myös c -akselin suunnassa. CeO₂-kerroksen paksuutta optimoidessa c -akselin suuntainen litistymisen havaittiin kuitenkin myös vertailunäytteellä, joten litistymisen ei voi olla seurausta CeO₂-kerroksista. Tulokset antavatkin viitteitä siitä, että litistymisen on seurausta YBCO:n kerrospaksuudesta, sillä litistymisen havaitaan kaikissa näytteissä, joissa yksittäisten YBCO-kerrosten paksuus on 50 nm tai 25 nm. Riippumatta litistymisen syystä hilaparametrin c pieneneminen tarkoittaa joka tapauksessa sitä, että monikerrosrakenteissa esiintyy homogeenistä jännitystä myös c -akselin suunnassa [44, s. 287].

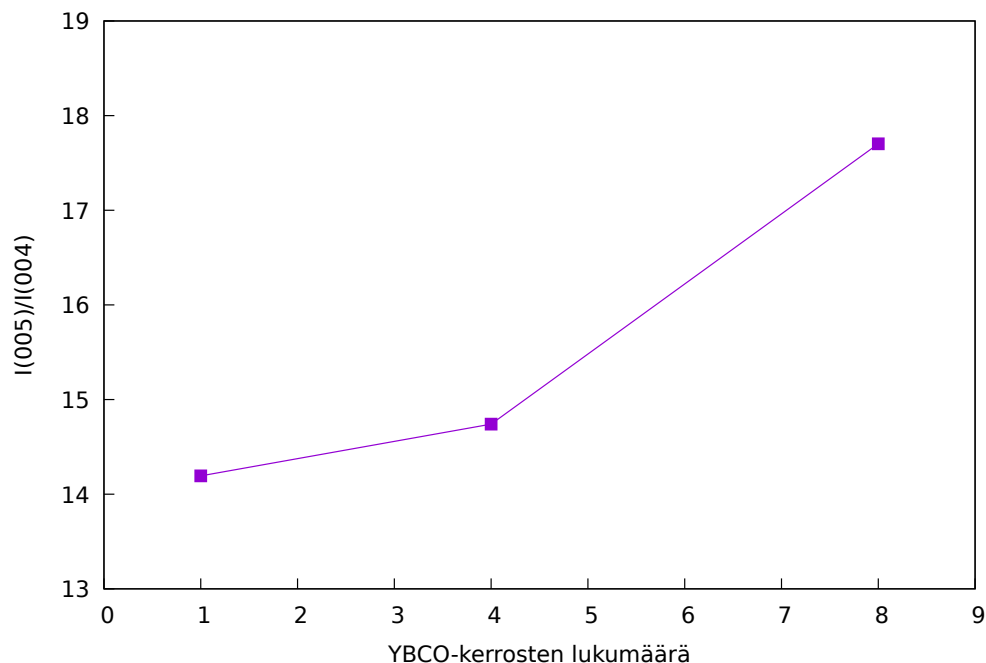
Hilaparametrien lisäksi XRD-mittauksista määritettiin näytteille hilaparametrin c vaihtelua kuvaava YBCO:n (005)-piikin puoliarvoveveys $\Delta 2\theta$ ja pienikulmaisten raerajojen kulman suuruutta kuvaava YBCO:n (102c)-piikin puoliarvoveveys $\Delta\phi$. Määritetyt arvot on esitetty taulukossa VIII. Vertailunäytteelle saadut arvot $\Delta 2\theta = 0,12^\circ$ ja $\Delta\phi = 1,38^\circ$ vastaavat hyvin aiemmassa tutkimuksessa vastaavalle YBCO-ohutkalvolle saatuja arvoja $\Delta 2\theta = 0,14^\circ$ ja $\Delta\phi = 1,37^\circ$ [47].

Monikerrosrakenteilla $\Delta 2\theta$ on kuitenkin vertailunäytettä suurempi ja se kasvaa YBCO-kerrosten määrän lisääntyessä. (005)-piikki on siis monikerrosrakenteilla leveämpi kuin vertailunäytteellä, mikä tarkoittaa sitä, että YBCO:n hilaparametrissa c on enemmän vaihtelua. Vaihtelu voi olla seurausta hilan pienestä partikkelikoosta tai hilassa esiintyvistä epähomogeenisesta jännityksestä [44, s. 288].

$\Delta\phi$ on taas selvästi suurin vertailunäytteellä, joskin kahdeksan YBCO-kerroksen näytteellä $\Delta\phi$ on vain vähän pienempi $1,31^\circ$. Neljän YBCO-kerroksen näytteellä $\Delta\phi$ on kuitenkin huomattavasti pienempi $0,94^\circ$. Tämä tarkoittaa sitä, että neljän YBCO-kerroksen näytteessä pienikulmaisten raerajojen, joiden yhteydessä esiintyy dislokaatioita, välinen kulma on selvästi pienempi kuin kahdessa muussa näytteessä. Näin ollen kyseinen näyte on poikkeaa vähiten toivotusta taso-orientaatiosta.

Myös YBCO:n happipitoisuutta kuvaava intensiteettisuhde $I(005)/I(004)$ määritettiin XRD-diffraktogrammien avulla. Kyseinen intensiteettisuhde on esitetty kuvassa 20 YBCO-kerrosten lukumäärän funktiona. Intensiteettisuhde $I(005)/I(004)$ kasvaa YBCO-kerrosten lukumäärän kasvaessa, joten YBCO:n happipitoisuus laskee [28]. Vertailunäytteen ja neljän YBCO-kerroksen näytteen välillä ero on kuitenkin pieni, mutta kahdeksan YBCO-kerroksen näytteellä ero on jo huomattavampi. Intensiteettisuhde $I(005)/I(004)$ on kuitenkin kaikilla näytteillä < 20 , joten $\delta < 0,2$ [28]. Tällöin näytteiden kriittisen lämpötilan T_c pitäisi olla likimain 90 K [28]. Näytteiden suprajohtavuusominaisuudet määritettiin kuitenkin tarkemmin magnetometrisillä mittauksilla PPMS-laitteistolla.

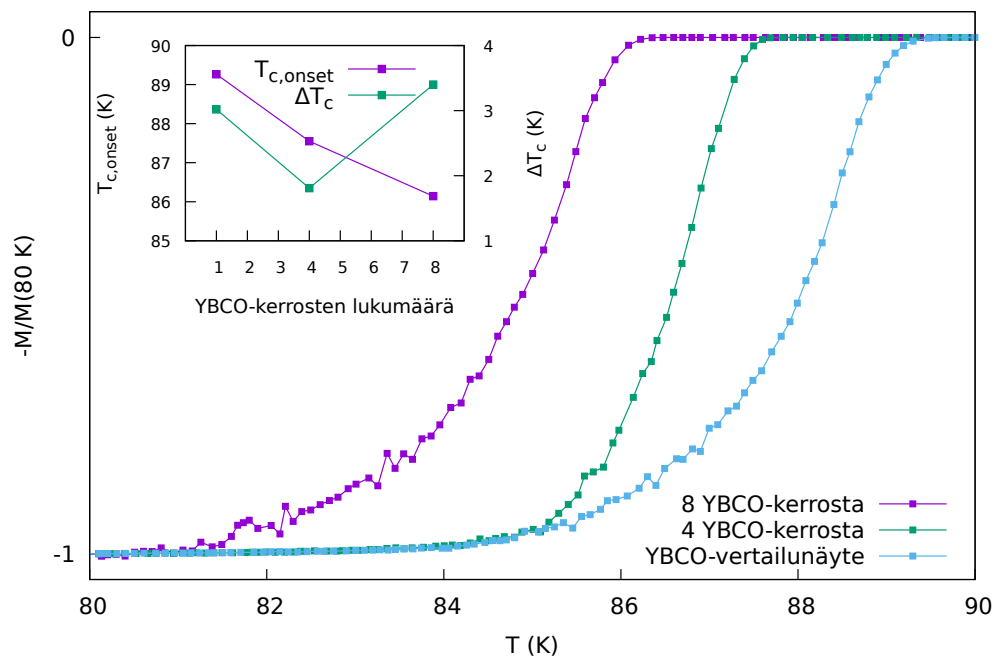
Kuvassa 21 on esitetty magnetometrisellä mittauksella YBCO/CeO₂-ohutkalvoille ja vertailunäytteelle määritetyt normoidut AC-magnetisaatiot lämpötilan funktiona ja sisäkuvaajassa niistä määritetyt näytteiden kriittiset lämpötilat $T_{c,onset}$ ja transition leveydet ΔT_c YBCO-kerrosten lukumäärän funktiona. Vertailunäytteen kriittinen lämpötila $T_{c,onset} \approx 89,3$ K, mikä vastaa hyvin happipitoisuudesta saatua arviota. Monikerrosrakenteilla kriittiset lämpötilat ovat kuitenkin pienempiä – neljän



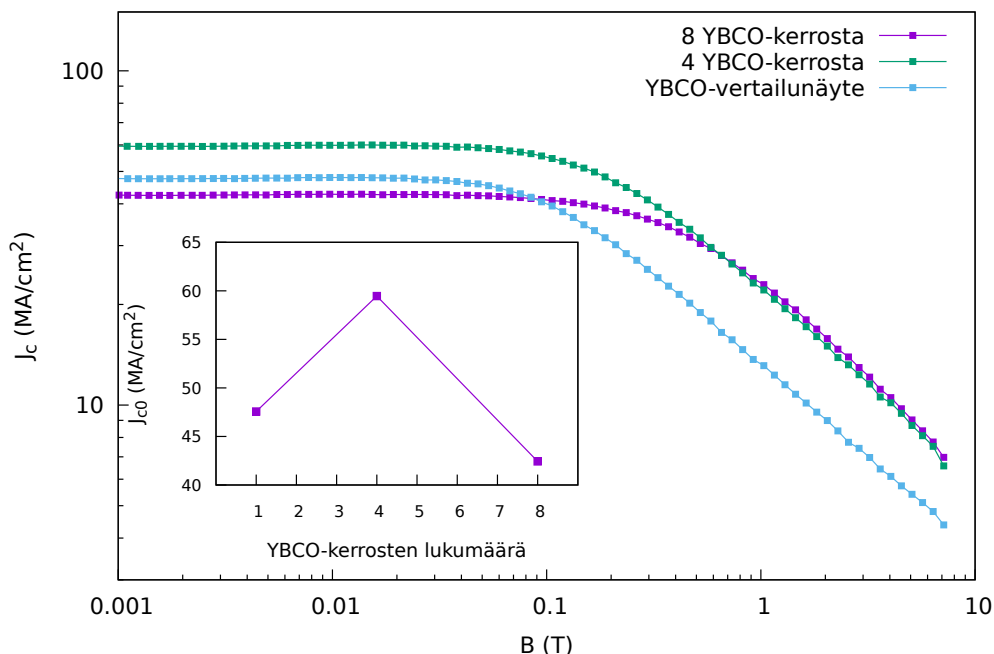
Kuva 20. YBCO:n happipitoisuutta kuvaava intensiteettisuhde $I(005)/I(004)$ YBCO-kerrosten lukumäärän funktiona.

YBCO-kerroksen näytteellä $T_{c,onset} \approx 87,5$ K ja kahdeksan YBCO-kerroksen näytteellä $T_{c,onset} \approx 86,1$ K. Kriittisen lämpötilan havaitaan siis laskevan noin 1,5 K:llä eri näytteiden välillä YBCO-kerroksia lisättäessä, vaikka happipitoisuutta kuvaavan intensiteettisuhteen $I(005)/I(004)$ mukaan T_c :n pitäisi olla noin 90 K kaikilla näytteillä. Kriittisen lämpötilan T_c lasku ei siis selity YBCO:n happipitoisuudella vaan se on seurausta näytteiden YBCO:n kiderakenteen eroista. Transition leveys ΔT_c , jonka kapeus kuvaa kiderakenteen hyvyttä [14, s. 37], on kuitenkin kapein neljän YBCO-kerroksen näytteellä, jonka $\Delta T_c \approx 1,8$ K kun taas vertailunäytteellä $\Delta T_c \approx 3,1$ K ja kahdeksan YBCO-kerroksen näytteellä $\Delta T_c \approx 3,4$ K. Näin ollen sekä vertailunäyte että neljän YBCO-kerroksen näyte on täysin suprajohtavaa samassa lämpötilassa (noin 85 K:ssä), vaikka vertailunäytteellä transitio alkaakin korkeammasta lämpötilasta.

Kriittisen lämpötilan ja transition leveyden lisäksi näytteille määritettiin magnetometrisillä mittauksilla myös DC-magnetisaation hystereesisilmukat, joista saatiin



Kuva 21. YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteiden ja YBCO-vertailunäytteen normalisoidut AC-magnetisaatiot lämpötilan funktiona. Sisäkuvaajassa YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteiden ja YBCO-vertailunäytteen kriittiset lämpötilat ($T_{c,onset}$) ja transition leveydet (ΔT_c) YBCO-kerrosten lukumäärän funktiona.



Kuva 22. YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteiden ja YBCO-vertailunäytteen kriittiset virtatiheydet ulkoisen magneettikentän funktiona. Sisäkuvaajassa YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteiden ja YBCO-vertailunäytteen kriittiset virtatiheydet nollakentässä YBCO-kerrosten lukumäärän funktiona. Mittaukset tehtiin 10 K lämpötilassa.

määritettyä näytteiden kriittiset virtatiheydet J_c ulkoisen magneettikentän funktiona Beanin mallista (kaava (7)). Saadut J_c -käyrät on esitetty kuvassa 22. Lisäksi kuvaajan sisäkuvaajassa on esitetty nollakentän kriittinen virtatiheys $J_{c,0}$ YBCO-kerrosten lukumäärän funktiona. Vertailunäytteelle $J_{c,0} \approx 48 \text{ MA/cm}^2$. YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteella, jossa YBCO-kerroksia on neljä $J_{c,0} \approx 59 \text{ MA/cm}^2$, kun taas kahdeksan YBCO-kerroksen näytteellä $J_{c,0} \approx 42 \text{ MA/cm}^2$. Jakamalla YBCO neljään CeO₂-illa erotettuun kerrokseen on siis saavutettu noin 25 % kasvu $J_{c,0}$:ssa, mutta kahdeksaan kerrokseen jaettuna 10 % lasku.

Kriittisessä lämpötilassa $T_{c,onset}$, transition leveydessä ΔT_c ja nollakentän kriittisessä virtatiheydessä $J_{c,0}$ havaitut eroavaisuudet näytteiden välillä voidaan selittää näytteiden kiderakenteellisilla eroilla, sillä kuten luvussa 1.6 kerrotaan kaikki edellä mainitut suprajohtavuusominaisuudet ovat riippuvaisia suprajohteen kiderakenteen hyvyydestä. Näin ollen saatujen tulosten ymmärtämiseksi on vertailtava XRD- ja

PPMS-mittausten tuloksia.

XRD-mittauksissa lähes kaikki kahdeksan YBCO-kerroksen YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteelle määritetyt parametrit osoittavat näytteen kiderakenteen olevan vertailunäytettä ja nelikerroksista YBCO/CeO₂-monikerrosrakennetta huonompaa. Ainoastaan (102c)-piikin puoliarvoveveys $\Delta\phi$ on hieman vertailunäytettä kapeampi. Lisäksi näytteen happipitoisuus on muita näytteitä pienempi. XRD-mittausten perusteella on siis selvää, että YBCO:n jakaminen kahdeksaan kerrokseen ei tuota haluttua kiderakenteen parantumista, vaan kiderakenne heikkenee selvästi. Näin ollen on myös selvää, miksi näytteen suprajohtavuusominaisuudet ovat muita näytteitä huonompia.

Vertailunäytteen ja neljän YBCO-kerroksen YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteen väliset erot on kuitenkin hieman vaikeampi selittää. ΔT_c on neljän YBCO-kerroksen näytteellä selvästi kapein, mikä indikoi parempaa kiderakennetta. Lisäksi pienenkulman raerajojen kulman suuruutta kuvaava $\Delta\phi$ on näytteessä huomattavasti pienempi kuin vertailunäytteessä eli myös taso-orientaatio on näytteessä paras. Toisaalta hilaparametrien pieneneminen osoittaa näytteessä olevan homogeenista jännitystä ja YBCO:n (005)-piikin $\Delta 2\theta$:n leveneminen vastaavasti epähomogeenista jännitystä. Nollakentän kriittisen virtatiheyden $J_{c,0}$ paraneminen voidaan kuitenkin selittää $\Delta\phi$:n avulla, sillä YBCO-ohutkalvojen $J_{c,0}$:n on havaittu laskevan eksponentiaalisesti $\Delta\phi$:n kasvaessa [45]. Koska näytteiden välillä $\Delta\phi$:ssa havaittava ero on huomattavasti suurempi kuin esimerkiksi $\Delta 2\theta$:ssa, on $\Delta\phi$:n vaikutus todennäköisesti merkittävämpi ja näin ollen neljän YBCO-kerroksen YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteella voidaan saavuttaa 25 % parempi nollakentän kriittinen virta $J_{c,0}$.

Vertailunäytteellä havaitaan kuitenkin korkeampi $T_{c,onset}$ kuin neljän YBCO-kerroksen monikerrosrakenteella. Leveämpi transition leveys ΔT_c viittaa kuitenkin siihen, että vertailunäytteen kiderakenne olisi todellisuudessa neljän YBCO-kerroksen monikerrosrakennetta huonompi. Alentunut T_c voisi olla seurausta c -akselin

suuntaisesta jännityksestä, mutta on myös hyvin mahdollista, että vertailunäyte on jakautunut alueisiin, joissa toisissa kiderakenne tai esimerkiksi happipitoisuus on parempaa kuin toisissa, mutta määritetyissä parametreissa eroa ei havaita. Tulosten perusteella voidaan esimerkiksi ajatella, että vertailunäytteessä ensimmäiset 50 nm vastaavat kiderakenteeltaan neljän YBCO-kerroksen monikerrosrakenteen kerroksia, mutta YBCO:n paksuuntuessa kiderakenteen jännitykset vapautuvat ja kiderakenne paranee. Tällöin näytteen pinnalla olevat laadultaan paremmat alueet, alkavat muuttua suprajohtavaksi korkeammassa lämpötilassa kuin huonommat alueet, jolloin $T_{c,onset}$ on korkeampi, mutta transitio on leveämpi. Neljän YBCO-kerroksen monikerrosrakenteessa kiderakenne on siis todennäköisesti tasalaatuisempaa, jolloin transitio pysyy kapeana, mutta kiderakenne on vähän huonompaa kuin vertailunäytteen parhaimmilla alueilla, joten $T_{c,onset}$ on matalampi. Tulosten perusteella neljän YBCO-kerroksen monikerrosrakenteella on siis kokonaisuutena parempi kiderakenne kuin vertailunäytteellä, vaikka syytä ei voida täysin varmasti tehdä XRD-mittauksilla nimetä.

4.3.1 Lopputulokset

Taulukossa IX on esitetty yhteenvetona magnetometrisillä mittauksilla YBCO-vertailunäytteelle ja YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteille määritetyt suprajohtavuusominaisuudet. Nollakentän kriittistä virtatiheyttä $J_{c,0}$ ja YBCO:n kiderakennetta voidaan parantaa jakamalla YBCO neljään yhtä paksuun CeO₂-kerroksella erotettuun kerrokseen. Vertailunäytteeseen verrattuna $J_{c,0}$ nousi tällöin noin 25 prosentilla. Jakamalla YBCO kahdeksaan kerrokseen ei saavuteta toivottua tulosta, vaan kiderakenne ja nollakentän kriittinen virta on heikentynyt.

Vaikka tässä tutkielmassa keskitytäänkin YBCO:n kriittisen virtatiheyden parantamiseen nollakentässä, kuvasta 22 voidaan havaita, että YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteiden kriittinen virtatiheys on suurissa magneettikentässä yhtä suuri ja ver-

Taulukko IX. Yhteenveto YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteiden ja YBCO-vertailunäytteen suprajohtavuusominaisuuksista.

YBCO-kerrosten lukumäärä	$J_{c,0}$ [MA/cm ²]	T_c [K]	ΔT_c [K]
1	48	89,3	3,1
4	59	87,5	1,8
8	42	86,1	3,4

tailunäytettä suurempi. Monikerrosrakenne parantaa myös siis lukkiutumista, joten siitä voisi olla hyötyä myös kriittisen virtatiheyden parantamisessa magneettikentässä.

5 Yhteenveto

Tutkielmassa määritettiin optimaalinen rakenne YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteelle mahdollisimman korkean kriittisen virtatiheyden $J_{c,0}$ saavuttamiseksi, kun ulkoinen magneettikenttä on nolla. Tutkimus kuitenkin aloitettiin määrittämällä CeO₂-kerroksen optimaalinen kasvatuslämpötila sekä paksuus.

CeO₂:n kasvatuslämpötilalla ei havaittu olevan merkittäviä vaikutuksia CeO₂-ohutkalvon mikrorakenteeseen. AFM-mittaukset kuitenkin osoittivat kasvatuslämpötilassa 700 °C valmistetun näytteen olevan pinnaltaan tasaisin. Tästä syystä optimaaliseksi lämpötilaksi valittiin $T_g = 700$ °C. Myös CeO₂:n paksuutta optimoidessa näytteiden väliset erot olivat suurimmaksi osaksi hyvin pieniä tai jopa merkityksettömiä. 20 nm paksun CeO₂-kerroksen päälle kasvatetulla YBCO:lla havaittiin kuitenkin pienin (102c)-piikin ϕ -suuntainen puoliarvoleveys ja kapein transition leveys ΔT_c . Nämä molemmat indikoivat YBCO:n kiderakenteen hyvyyttä, joten optimaalimmaksi CeO₂-kerroksen paksuudeksi valittiin 20 nm.

YBCO/CeO₂-monikerrosrakenteen testaamiseksi valmistettiin kolme näytettä: 200 nm YBCO-ohutkalvo vertailunäytteeksi sekä kaksi YBCO/CeO₂-monikerrosrakennetta, joista toisessa on neljä 50 nm YBCO-kerrosta ja toisessa kahdeksan 25 nm YBCO-kerrosta, joita erottaa 20 nm CeO₂-kerrokset. Näytteitä valmistettaessa siirtyminen YBCO:n optimaalisen kasvatuslämpötilan (750 °C) ja CeO₂:n optimaalisen kasvatuslämpötilan (700 °C) välillä todettiin epäkäytännölliseksi. Koska kasvatuslämpötila ei vaikuttanut merkittävästi CeO₂:n kasvuun, näytteet päätettiin valmistaa kokonaisuudessaan YBCO:lle optimoidussa lämpötilassa eli 750 °C:ssa.

Kun monikerrosrakenteita verrattiin toisiinsa ja vertailunäytteeseen, kahdeksan YBCO-kerroksen näytteen kiderakenne havaittiin heikoimmaksi lähes kaikkien mitattujen parametrien suhteen. Näin ollen se, että myös näytteen suprajohtavuusominaisuudet todettiin heikoimmiksi ei ollut yllättävää. YBCO:n jakamisella kahdeksaan kerrokseen ei siis saavutettu toivottua nollakentän kriittisen virtatiheyden $J_{c,0}$

kasvua, vaan $J_{c,0}$ itseasiassa laski n. 10 % vertailunäytteeseen verrattuna. Neljän YBCO-kerroksen näytteellä kiderakenne kuitenkin parani ja nollakentän kriittisessä virtatiheydessä havaittiin 25 % nousu verrattuna vertailunäytteeseen.

Tutkimuksen perusteella paras nollakentän kriittinen virta $J_{c,0}$ saavutetaan siis jakamalla YBCO neljään CeO_2 :lla erotettuun kerrokseen. Tämän tutkimuksen perusteella ei voida kuitenkaan sanoa tämän olevan absoluuttisesti optimaalisin YBCO/ CeO_2 -monikerrosrakenne, sillä $J_{c,0}$:n huippu voitaisiin saavuttaa myös esimerkiksi jakamalla YBCO kahteen tai kuuteen erilliseen kerrokseen. Tulokset antavat kuitenkin vahvasti viitteitä siihen, että YBCO-kerrokselle on määritettävissä kriittinen paksuus, jolla saavutetaan paras mahdollinen kiderakenne ja korkein $J_{c,0}$.

Aiemmissä tutkimuksissa (esim. [9, 12, 13]) monikerrosrakenteet on valmistettu metallisille substraateille ja käytetyt kerrospaksuudet ovat olleet selvästi paksumpia, joten ne eivät ole vertailukelpoisia tämän tutkimuksen kanssa. Kyseisissä tutkimuksissa on kuitenkin saavutettu selvä $J_{c,0}$:n kasvu. Näin ollen tätä tutkimusta vastaava tutkimus olisi mielenkiintoista suorittaa myös metallisilla substraateilla. On mahdollista, että YBCO/ CeO_2 -monikerroksella saavutettava $J_{c,0}$:n kasvu olisi metallisilla substraateilla merkittävämpi kuin nyt käytetyllä yksittäiskiteisellä STO-substraatilla, sillä YBCO:n kasvun tiedetään olevan huonompaa metallisilla substraateilla bufferikerroksista huolimatta. Näin ollen myös CeO_2 -kerroksien vaikutus YBCO:n kiderakenteeseen voi olla merkittävämpi. Koska suuressa osassa sovelluksia käytetään juuri metallisille alustoille rakennettuja suprajohteita, voisi tässä työssä esitetyllä monikerrosrakenteella olla suurta mielenkiintoa suprajohdenauhojen teollisessa valmistuksessa.

Viitteet

- [1] C. Yao ja Y. Ma, *iScience* **24**, (2021).
- [2] S. Nishijima, S. Eckroad, A. Marian, K. Choi, W. S. Kim, M. Terai, Z. Deng, J. Zheng, J. Wang, K. Umemoto, J. Du, P. Febvre, S. Keenan, O. Mukhanov, L. D. Cooley, C. P. Foley, W. V. Hassenzahl ja M. Izumi, *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 113001 (2013).
- [3] L. Rossi, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, (2010).
- [4] H.-L. Huang, D. Wu, D. Fan ja X. Zhu, *SCIENCE CHINA Information Sciences* **63**, (2020).
- [5] X. Obradors ja T. Puig, *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 044003:1 (2014).
- [6] S. R. Foltyn, L. Civale, J. L. MacManus-Driscoll, Q. X. Jia, B. Maiorov, H. Wang ja M. Maley, *Nat. Mater.* **6**, 631 (2007).
- [7] A. C. Wulff, A. B. Abrahamsen ja A. Insinga, *Supercond. Sci. Technol.* **34**, 053003:1 (2021).
- [8] P. Paturi ja H. Huhtinen, *Supercond. Sci. Technol.* **35**, 065007:1 (2022).
- [9] Q. X. Jia, S. R. Foltyn, P. N. Arendt ja J. F. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1601 (2002).
- [10] S. R. Foltyn, P. Tiwari, R. C. Dye, M. Q. Le ja X. D. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1848 (1993).
- [11] S. R. Foltyn, Q. X. Jia, P. N. Arendt, L. Kinder, Y. Fan ja J. F. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3692 (1999).
- [12] S. R. Foltyn, H. Wang, L. Civale, Q. X. Jia, P. N. Arendt, B. Maiorov, Y. Li ja M. P. Maley, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 162505:1 (2005).
- [13] Y. Luo, R. A. Hughes, J. S. Preston ja G. A. Botton, *Thin Solid Films* **488**, 217 (2005).
- [14] C. P. Poole Jr., H. A. Farach, R. J. Creswick ja R. Prozorov, *Superconductivity, Second Edition* (Academic Press, 2007).
- [15] B. I. Bleaney ja B. Bleaney, *Electricity and Magnetism* (Oxford Science Publications, 1976).
- [16] J. Rajajärvi, *Suprajohtavien YBCO-ohutkalvojen optimointi puhtaalle ja BaZrO₃-bufferoidulle MgO-substraatille* (Turun yliopisto, 2010).
- [17] G. Sun, K. Wong, B. Xu, Y. Xin ja D. Lu, *Physics Letters A* **192**, 122 (1994).

- [18] M. Z. Khan, *YBCO superconductor on buffered metallic tapes for coated conductor based applications* (Turun yliopisto, 2021).
- [19] P. Paturi, *Kiinteän olomuodon fysiikka I*, 2012.
- [20] J. Sarrao ja W.-K. Kwok, *Basic Research Needs for Superconductivity* (U.S. Department of Energy, 2006).
- [21] M. Peurla, H. Huhtinen, P. Paturi, Y. P. Stepanov, J. Raittila ja R. Laiho, *IEEE T. Appl. Supercond.* **15**, 3050 (2005).
- [22] M. Peurla, H. Huhtinen, M. A. Shakhov, K. Traito, Y. P. Stepanov, M. Saffonchik, P. Paturi, Y. Y. Tse, R. Palai ja R. Laiho, *Phys. Rev. B* **75**, 184524:1 (2007).
- [23] E. Rivasto, T. Hynninen, H. Huhtinen ja P. Paturi, *J. Phys. Cond. Mat.* **35**, 075701:1 (2023).
- [24] M. Malmivirta, *The Role of Dopant Morphology in Superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Films* (Turun Yliopisto, 2017).
- [25] 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).
- [26] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus ja W. K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41**, 1863 (1990).
- [27] R. Liang, D. A. Bonn ja W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **73**, 180505 (2006).
- [28] J. Ye ja K. Nakamura, *Phys. Rev. B* **48**, 7554 (1993).
- [29] B. C. Min, Y. H. Choi, S. H. Moon, S. M. Lee, S. Y. Lee ja B. Oh, *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 543 (2001).
- [30] Z. Trajanovic, L. Senapati, R. P. Sharma ja T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2418 (1995).
- [31] J. K. Chung, R. K. Ko, D. Q. Shi, H. S. Ha, H. Kim, K. J. Song, C. Park, S. H. Moon ja S. I. Yoo, *IEEE T. Appl. Supercond.* **15**, 3020 (2005).
- [32] J. Xiong, Y. Chen, Y. Qiu, B. Tao, W. Qin, X. Cui, J. Tang ja Y. Li, *Supercond. Sci. Technol.* **19**, 1068 (2006).
- [33] Y. Wu, Y. Zhao, X. Han, G. Jiang, J. Shi, P. Liu, M. Z. Khan, H. Huhtinen, J. Zhu, Z. Jin ja Y. Yamada, *Mater. Today Phys.* **18**, 100400:1 (2021).
- [34] Y. L. Cheung, I. P. Jones, J. S. Abell, T. W. Button ja E. F. Maher, *Supercond. Sci. Technol.* **20**, 216 (2007).

- [35] Y. L. Cheung, E. F. Maher, J. S. Abell, I. P. Jones ja Y. Y. Tse, *Supercond. Sci. Technol.* **20**, 511 (2007).
- [36] M. Irjala, *The effect of various doping methods on superconducting properties of pulsed laser deposited YBCO thin films* (Turun yliopisto, 2011).
- [37] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films (Applications-LED Growth of functional materials)* (John Wiley & Sons, 2007).
- [38] H. Palonen, *Microcracks and vortices in superconducting thin films* (Turun yliopisto, 2014).
- [39] J. C. Vickerman ja I. Gilmore, *Surface analysis - The principal techniques 2nd edition* (John Wiley sons, 2009).
- [40] A. Beiranvand, *Low bandwidth manganite (Gd, Ca)MnO₃ for future memristor devices* (Turun yliopisto, 2022), Vol. 9, pp. 309–311.
- [41] P. LaPuma ja M. Zimmermann, GoodDiffraction Practice Webinar Series - X-ray Reflectometry, 21.7.2010 (luettu 24.8.2022).
- [42] X. D. Wu, R. C. Dye, R. E. Muenchausen, S. R. Foltyn, M. Maley, A. D. Rollett, A. R. Garcia ja N. S. Nogar, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2165 (1991).
- [43] H. Huhtinen, M. Irjala, P. Paturi ja M. Falter, *Physica C* **472**, 66 (2012).
- [44] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction, 2nd ed.* (Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978).
- [45] J. G. Wen, T. Takagi ja N. Koshizuka, *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 820 (2000).
- [46] H. Huhtinen, K. Schlesier ja P. Paturi, *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 075019:1 (2009).
- [47] 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).