

# Optimalizace depozičních parametrů tenkých vrstev vysokoteplotních supravodičů GdBCO připravených pomocí IJD

Michal Jůza<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze  
juzamich@fjfi.cvut.cz

## Abstrakt

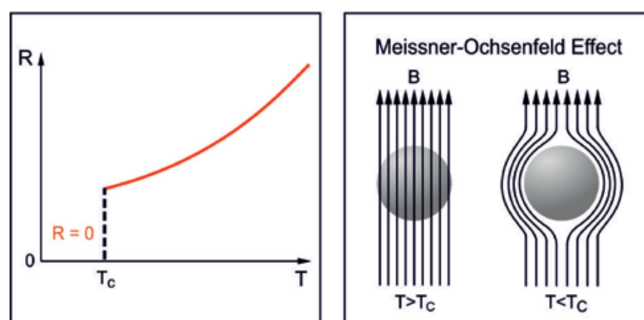
Hlavním cílem práce byla optimalizace depozičních parametrů pro přípravu vysokoteplotních supravodičů GdBCO pomocí metody IJD s přihlédnutím k využití v průmyslu. V teoretické části jsou vysvětleny základní principy samotné depoziční metody a analytických metod využitých pro studium nanosených vrstev. V rámci experimentu bylo připraveno 6 různých vzorků ve dvou sériích. V každé sérii byly vzorky připraveny za třech různých teplot substrátu. Jednotlivé série se od sebe lišily dalšími zkoumanými parametry, konkrétně urychlovacím napětím a složením terčiku. Následně byla provedena analýza vzorků pomocí Skenovacího elektronového mikroskopu s Elektronově disperzní spektroskopií a pomocí rentgenové difrakce. Kvalitativní fázová analýza přítomnosti supravodivé fáze v žádném ze vzorků neodhalila. Výsledky získané v rámci této práce mohou být využity pro budoucí výzkum zabývající se touto problematikou.

**Klíčová slova:** Vysokoteplotní supravodiče, tenké vrstvy, IJD.

## Úvod

Hlavním cílem práce byla optimalizace přípravy tenkých vrstev vysokoteplotních supravodičů (HTS) na bázi GdBaCuO pomocí metody Ionized jet deposition (IJD), což je jedna z metod fyzikální depozice z plynné fáze (Physical vapor deposition, PVD). Tato optimalizace je zásadní pro využití potenciálu metody IJD v průmyslových aplikacích, kde je důležité zefektivnit a zlevnit výrobu. GdBCO je výhodné oproti jiným vysokoteplotním supravodičům, neboť má vysoký kritický proud a je tak technologicky zajímavější pro přípravu supravodivých pásků [1]. Protože jsou vysokoteplotní supravodiče keramické materiály, je nutné pro výrobu délkových vodičů používat tenké vrstvy, kde je výhodná metoda IJD kvůli snadnější škálovatelnosti než například metody využívající laserového pulzu.

Supravodiče jsou materiály, které při ochlazení pod určitou kritickou teplotu  $T_C$  skokově a zcela ztrácejí svůj elektrický odpor a zároveň ze svého objemu vytěsní vnější magnetické pole [2]. To je označováno jako Meissner-Ochsenfeldův efekt [3]. Obě tyto vlastnosti jsou ilustrovány na obrázku 1.



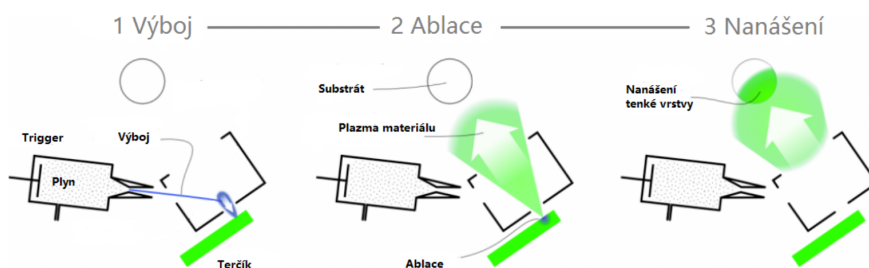
Obrázek 1: Supravodiče [2]

Za vysokoteplotní supravodiče jsou dnes zpravidla považovány ty, které mají kritickou teplotu nad bodem varu kapalného dusíku, tj. zhruba  $77\text{ K}$ , což je stěžejní pro jejich rozsáhlejší průmyslové využití, kdy již není zapotřebí nákladného kapalného hélia k jejich chlazení. Supravodiče dnes mají mnohá využití, od magnetické levitace u MagLev vlaků a ložisek, kde se využívá právě Meissnerova efektu, až po elektrické vlastnosti spojené s nulovým elektrickým odporem využitelné v energetice.

## Experiment

Pro analýzu vzorků byly využity následující analytické přístroje: Difraktometr na Katedře inženýrství pevných látek FJFI ČVUT. Zde měření probíhalo při dopadovém úhlu  $2^\circ$  za použití kobaltové rentgenky s vlnovou délkou  $\alpha = 0,179\text{ nm}$  na zařízení X'Pert PRO MPD od společnosti PANalytical s X'Cellerator detektorem. Pro analýzu povrchu vzorků byl použit Skenovací elektronový mikroskop s EDS LYRA3 od společnosti TESCAN na VŠCHT Praha při energii  $10\text{ keV}$ .

Pro přípravu vzorků byla využita metoda Ionized jet deposition (IJD), což je jedna z metod fyzikální depozice z plynné fáze (Physical vapor deposition, PVD). Při této metodě je pro depozici terčiku využita pulzní elektronové ablace. Ablace je proces, při kterém dochází k dynamické ionizaci materiálu terčiku a vytvoření oblaku plazmatu daného materiálu. Tento materiál poté putuje k substrátu, zde dochází k jeho depozici a růstu tenké vrstvy. Princip metody IJD je znázorněn na obrázku 2. [4]



Obrázek 2: Princip metody IJD [5]

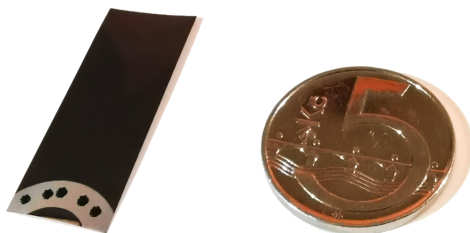
V rámci samotného experimentu bylo vypracováno celkem šest vzorků ve dvou sériích.

Tyto dvě série se lišily použitým urychlovacím napětím pro IJD (14  $kV$  u první, resp. 17  $kV$  u druhé série) a také složením terčiku ( $Gd_1Ba_{1,3}Cu_{3,3}$  pro první, resp.  $Gd_1Ba_2Cu_3$  v případě druhé série). V každé sérii byly připraveny tři vzorky, každý za jiné teploty substrátu, konkrétně 740°C, 790°C a 840°C. Všechny depoziční parametry pro jednotlivé vzorky jsou zapsány v tabulce 1.

Tabulka 1: Přehled depozičních parametrů pro jednotlivé vzorky

Vzorek číslo	1	2	3	4	5	6
napětí [ $kV$ ]	14	14	14	17	17	17
doba depozice [ $min$ ]	7	10	10	10	10	10
frekvence [ $Hz$ ]	40	40	40	20	20	20
teplota substrátu [ $^{\circ}C$ ]	740	840	790	790	840	740
terčik	$Gd_1Ba_{1,3}Cu_{3,3}$			$Gd_1Ba_2Cu_3$		
tlak počáteční [ $10^{-4}mbar$ ]	0,7	1,9	1,0	1,4	1,4	1,2
tlak pracovní [ $10^{-4}mbar$ ]	4,2	4,0	8,1	6,0	6,0	7,0

Na obrázku 3 je vyfotografován jeden ze vzorků a pro lepší představu o jeho velikosti je zde porovnán s pětikorunou. Takovýchto vzorků bylo tedy připraveno celkem šest.



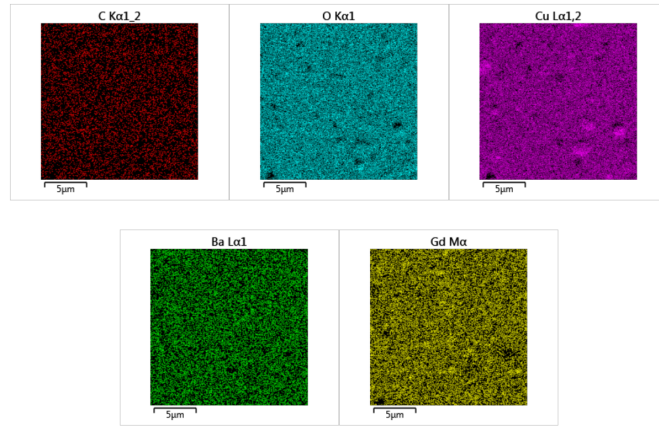
Obrázek 3: Fotografie jednoho ze vzorků a jeho porovnání s pětikorunou

## Výsledky

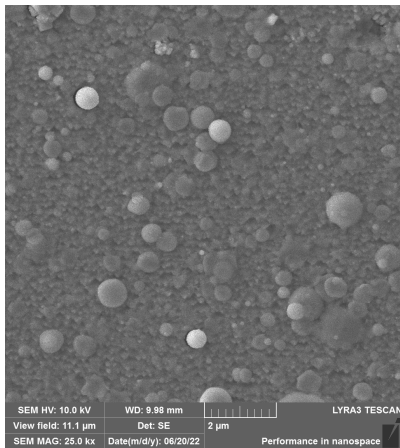
U všech vzorků byla provedena analýza povrchu pomocí Elektronově disperzní spektroskopie (EDS), která byla poté využita k určení homogenity povrchu a kvantitativnímu prvkovému složení. Snímek 4 znázorňuje rozložení prvků na povrchu vzorku 1 a ukazuje velmi dobrou homogenitu jeho povrchu. Nedochází tedy k přílišné segregaci jednotlivých prvků, což je důležité pro vznik supravodivé fáze.

Zároveň byl pro všechny vzorky pořízen snímek ze Skenovacího elektronového mikroskopu a difrakční záznam z rentgenové difrakce ke kvalitativní fázové analýze. Pro vzorek 1 je na obrázku 5a snímek ze SEM a na obrázku 5b difrakční záznam. Takovéto snímky byly vypracovány i pro všechny ostatní vzorky.

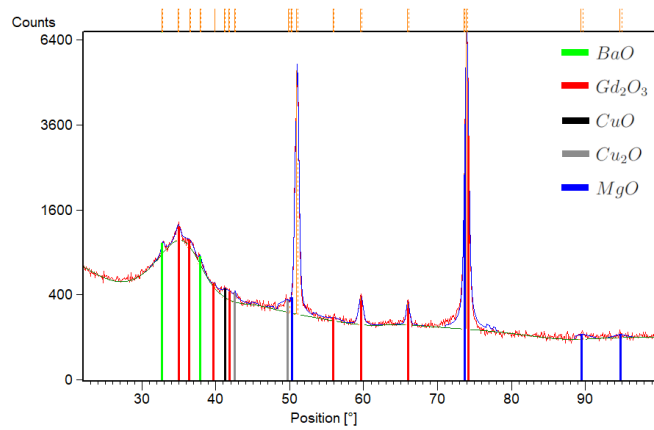
V tabulce 2 je znázorněno látkové množství jednotlivých prvků, získaného přepočtem z EDS, normované na množství gadolinia pro snadnější určení poměrů jednotlivých prvků.



Obrázek 4: Rozložení prvků na povrchu vzorku 1 z EDS



(a) Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu



(b) Záznam z rentgenové difrakce

Obrázek 5: Analýza vzorku 1

Tabulka 2: Poměry látkových množství jednotlivých prvků u každého ze vzorků, normované na množství  $Gd$

x/n(Gd)	Gd	Ba	Cu	O
Vzorek 1	1	1,01	1,90	4,29
Vzorek 2	1	0,83	1,72	9,59
Vzorek 3	1	0,97	1,83	4,38
Vzorek 4	1	1,39	1,55	4,38
Vzorek 5	1	2,01	2,45	5,44
Vzorek 6	1	1,53	1,89	4,81

Tabulka 3: Výsledky kvalitativní fázové analýzy vzorků z rentgenové difrakce

vzorek	kvalitativní fázová analýza
Vzorek 1	$BaO$ , $CuO$ , $Cu_2O$ , $Gd_2O_3$
Vzorek 2	$CuO$ , $Gd_2O_3$ , $BaCO_3$
Vzorek 3	$Gd_2O_3$ , $BaCO_3$ , $BaCu_2O_2$
Vzorek 4	$BaCuO_2$ , $Gd_2BaCuO_5$
Vzorek 5	$CuO$ , $Cu_2O$ , $Gd_2O_3$ , $BaCO_3$ , $BaCu_2O_2$
Vzorek 6	$Gd_2O_3$ , $BaCO_3$ , $BaCuO_2$

Zde je patrný vysoký obsah gadolinia na úkor baria (především u první série) a mědi. Rozdílu mezi jednotlivými sériemi je zapříčiněn zejména změnou složení terčíku, ale nezanedbatelný vliv může mít i změna urychlovacího napětí.

V tabulce 3 jsou zaneseny všechny nalezené fáze pomocí rentgenové difrakce pro jednotlivé vzorky. Zde je vidět, že vzorek 4 jako jediný obsahuje zajímavější čtyřprvkovou fázi  $Gd_2BaCuO_5$ , která má však jiný stechiometrický poměr než kýžená supravodivá fáze  $Gd_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ . Té by se dalo dosáhnout vhodnou změnou složení terčíku.

## Závěr

Smyslem této práce bylo optimalizovat depoziční parametry výroby vysokoteplotních supravodičů GdBCO pomocí IJD. Experiment byl zaměřen na optimalizaci tří stěžejních parametrů: teplota substrátu, urychlovací napětí IJD a složení terčíku. Všechny tyto parametry přímo ovlivňují možnost vzniku supravodivé fáze  $Gd_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ , které bylo za cíl dosáhnout. Takto bylo vytvořeno celkem šest vzorků ve dvou sériích. Kvalitativní fázová analýza rentgenové difrakce přítomnost této fáze nepotvrdila u žádného z vytvořených vzorků. Nicméně i tak lze vypozařovat některé trendy, jejichž rozvinutím by v budoucím výzkumu mohlo být vytvoření supravodivé fáze dosaženo.

Všechny vzorky vykazují poměrně vysokou homogenitu povrchu patrnou z EDS. Pokud jde o teplotu substrátu, dle kvalitativní fázové analýzy lze za ideální označit teplotu kolem  $790^\circ C$ . Zároveň je ve všech vzorcích patrný nevhodný poměr jednotlivých prvků, viz tabulka 2, který by se dal zlepšit snížením obsahu gadolinia a zvýšením obsahu mědi v terčíku.

## Reference

- [1] V I Dediu and Q D Jiang and F C Maticcotta and P Scardi and M Lazzarino and G Nieva and L Civale. Deposition of  $MBa_2Cu_3O_{7-x}$ . *Superconductor Science and Technology* **8**(3): 160-164, 1995.
- [2] Annette Bussmann-Holder and Hugo Keller. High-temperature superconductors: underlying physics and applications. *Zeitschrift für Naturforschung B* **75**(1-2): 3-14, 2020.
- [3] Bardeen, J. Theory of the Meissner Effect in Superconductors. *Phys. Rev.* **97**(6): 1724-1725, 1955.
- [4] Skočdopole, Jakub. Preparation of thin layers by IJD method and characterization of their physical-chemical. *Bakalářská práce FJFI ČVUT v Praze*, 2015.
- [5] Nekvinda, Štěpán. Příprava a analýza tenkých vrstev slitin s vysokou entropií nanesených metodou Ionized Jet Deposition. *Bakalářská práce FJFI ČVUT v Praze*, 2019.