

Vedecká rada Fakulty elektrotechniky a informatiky
Slovenskej technickej univerzity v Bratislave

Mgr. Michaela Valeriánová

autoreferát dizertačnej práce

*Preparation and properties of the mercury based thin films
of very high T_c superconductors
and their possible application in cryoelectronics*

*Príprava a vlastnosti tenkých vrstiev vysokoteplotných supravodičov na
báze ortuti a ich možná aplikácia v kryoelektronike*

Na získanie vedecko-akademickej hodnosti philosophiae doctor
v odbore 26-35-9 Elektrotechnológia a materiály

Bratislava

marec 2007

Dizertačná práca bola vypracovaná v rámci dennej formy doktorandského štúdia na Elektrotechnickom ústave SAV Bratislava a v Inštitúte Néel CNRS Grenoble.

Predkladateľ: Mgr. Michaela Valeriánová
Elektrotechnický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava
Inštitút Néel, CNRS, 25 av. Des Martyrs, 380 42 Grenoble

Školiteľ: Ing. Štefan Chromik, DrSc.
Elektrotechnický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

Dr. Philippe Odier
Inštitút Néel, CNRS, 25 av. Des Martyrs, 380 42 Grenoble

Oponenti: Prof. Philippe Galez
LAIMAN-EISA, BP 806, 740 16 Annecy

RNDr. Alexander Cigáň, CSc.
Ústav merania SAV, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

Ing. Matej Jergel, DrSc.
Fyzikálny ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava

Autoreferát bol rozoslaný dňa:

Obhajoba dizertačnej práce sa koná dňa:..... ohodine
v zasadačke Elektrotechnického ústavu SAV v Bratislave pred komisiou pre obhajoby
dizertačných prác v odbore doktorandského štúdia v odbore 26-35-9 "**Elektrotechnológia a
materiály**".

Predseda spoločnej odborovej komisie: Prof. Ing. Juraj Banský, PhD.
FEI TU, Park Komenského č. 2
040 01 Košice

1. Súčasný stav problematiky

Vysokoteplotné supravodiče na báze ortuti (Hg-Ba-Ca-Cu-O, HgBCCO) patriace do homologického radu $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 1, 2, 3\dots$) sú intenzívne skúmané už od ich objavenia v roku 1993 [1]. Supravodič s $n = 3$ (Hg-1223) z tohto homologického radu má najvyššiu hodnotu kritickej teploty $T_C = 135$ K pri normálnom tlaku [2] a pri zvýšenom tlaku (okolo 30 GPa) dosahuje hodnotu T_C až 160 K [3]. Tieto materiály vykazujú kritické prúdové hustoty rádovo 10^6 Acm^{-2} pri 77 K a 10^5 Acm^{-2} pri 110 K a 1 T [4]. Pole irreversibility H_{irr} môže mať hodnotu až 5 T pri teplote 100 K [5]. Tieto materiály majú veľký potenciál aj pre použitie v kryoelektronike.

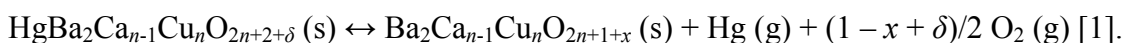
Syntéza vysokoteplotných supravodičov na báze ortuti je veľmi komplikovaný proces kvôli vysokému parciálnemu tlaku ortuti potrebnému pre prípravu týchto zlúčenín. Navyše oxid ortuťnatý, ktorý sa využíva pri syntéze sa rozkladá na kovovú ortuť a kyslík pri relatívne nízkych teplotách (~ 460 °C). Aby sa zabránilo úniku ortuti a zachovala sa požadovaná stechiometria, reakcia musí prebiehať v uzavretom systéme. Keramické vzorky sú zvyčajne pripravované vysokotlakovými syntézami (0.1-7.5 GPa) alebo v zatavených kremenných trubiciach (< 5 MPa). Ortuť v štruktúre je v oxidačnom stupni 2+, čo znamená že obsadenie kyslíka je iba čiastočné. Tento nedostatok kyslíka spôsobuje nestabilitu týchto zlúčením. Čiastočnou substitúciou ortuti vhodnými dopantmi vo vyššom oxidačnom stupni (napr. Re, Pb, Bi alebo Cr) sa zvyšuje stabilita HgBCCO materiálov a uľahčuje sa ich príprava.

Príprava vrstiev (tenkých alebo hrubých) zvyčajne pozostáva z dvoch krokov: a) depozícia prekursorovej vrstvy a b) merkuračný proces využívajúci zdroj ortuti umiestnený spolu s prekursorovou vrstvou v zatavej kremennej trubici.

V prvom kroku sa na substrát naniesie prekursorová $\text{Ba}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_x$ vrstva. Na depozíciu môžu byť použité viaceré depozičné techniky, napr. laserová ablácia, RF naprašovanie, sprayová pyrolýza, sol-gelové metódy a pod. [6-9]. Prekursorová vrstva je v druhom kroku žíhaná v prítomnosti zdroja ortuti v uzavretej kremennej trubici. Zdroj ortuti (merkuračná peleta) je nezreagovaná peleta so zložením $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$, ktorá sa pripravuje zmiešaním oxidu ortuťnatého so zmesným oxidom $\text{Ba}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_x$ prekursorom. Peleta spolu s prekursorovou vrstvou je zvyčajne zabalená do zlatej alebo striebornej fólie, aby sa zabránilo reakcii medzi kremennou trubicou a zlúčeninami bária.

Pokusy o prípravu HgBCCO tenkých vrstiev začali už krátko po ich objavení. Prvé $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ (Hg-1212) vrstvy boli pripravené v roku 1995 [4]. Tenké vrstvy rôznej kvality obsahujúce Hg-1212 a Hg-1223 supravodivú fázu boli pripravené na rôznych substrátoch napr. SrTiO_3 (STO), LaAlO_3 (LAO), MgO , NdGaO_3 a $\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ (YSZ).

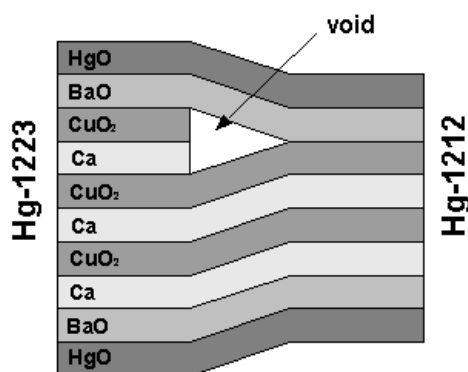
Syntéza ortuťových supravodičov môže byť popísaná všeobecnou reakciou, v ktorej zlúčenina $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1+x}$ môže byť zmesou rôznych zlúčenín:



Z termodynamického hľadiska Hg-Ba-Ca-Cu-O systém zdieľa s okolitou atmosférou dva komponenty, a to ortuť a kyslík. Vznik jednotlivých supravodivých fáz závisí od parciálneho tlaku ortuti a kyslíka (p_{Hg} , p_{O_2}) ako aj od reakčnej teploty. Teplotné závislosti $p_{\text{Hg}}/p_{\text{O}_2}$ pre prípravu jednofázových vzoriek boli publikované viacerými skupinami [10-15]. Avšak v jednotlivých publikáciách sa tieto závislosti značne líšia takže tieto výsledky nemôžu byť použité ako všeobecná metóda prípravy jednofázových supravodičov. Napriek tomu môžeme predpokladať, že na dosiahnutie vyššej supravodivej fázy homologického radu musíme zvýšiť parciálny tlak ortuti. Výskum teplotnej závislosti parciálnych tlakov ortuti a kyslíka bol vykonaný iba na objemových vzorkách. V prípade tenkých vrstiev môžu mať na tvorbu supravodivej fázy vplyv aj iné faktory ako napríklad substrát alebo bufferova vrstva, avšak systematický výskum v tejto oblasti nebol vykonaný.

Mechanizmus rastu tenkých vrstiev ortuťovej supravodivej fázy nie je dobre známy. Hg-1212 rastie relatívne rýchlo, rast Hg-1223 fázy je komplikovanejší. De Barros *et al.* [8] zistili, že substrát môže mať značný vplyv na výsledné fázové zloženie tenkých vrstiev HgBCCO supravodičov. Na LAO substráte, ktorý má malé mriežkové neprispôsobenie s ortuťovými fázami, prednostne rástla Hg-1212 fáza, zatiaľ čo na MgO substráte (väčšie mriežkové neprispôsobenie s HgBCCO fázami) rástla Hg-1223 fáza. Predpokladajú, že je to spojené s podmienkami nukleačného rastu a s reakčnou cestou v ktorej tvorba Hg-1223 vyžaduje Hg-1212 ako prechodnú fázu. Hg-1212 rastie na LAO epitaxne, pretože prístup (Ca, Cu, O) materiálu je v smere osi c obmedzený a prechod na vyššiu fázu je kineticky veľmi nevýhodný. Na MgO sú vďaka väčšiemu mriežkovému neprispôsobeniu a medzipovrchovým podmienkam lepšie podmienky na konverziu Hg-1212 na Hg-1223 fázu.

Tieto tvrdenia sú v súlade s prácou Redera *et al.* [16]. Podľa výsledkov svojich štúdií navrhujú nasledujúci model tvorby Hg-1223 fázy: Už počas zahrievania prekursoru po rozklade HgO dochádza k tvorbe zárodokov Hg-1201. Tieto zárodoky súťažia so súčasne sa tvoriacim CaHgO_2 o voľnú ortuť. Dopäcia réniom dostatočne redukuje tvorbu CaHgO_2 a Hg-1201 rastie prednostne. Okrem rovinného rastu zrn Hg-1201 niekedy dochádza aj k špirálovitému rastu.



Obr. 1 Transformácia Hg-1212 na Hg-1223 fázu.

Nakoniec je všetka ortuť spotrebovaná na tvorbu Hg-1201 zŕn a začína sa interkalácia Ca, Cu a O a Hg-1201 sa transformuje na Hg-1212. Ďalšou interkaláciou dochádza k transformácii Hg-1212 na Hg-1223. Interkalačný proces prebieha rýchlo ak je dostatok Ca, Cu a O (Obr. 1). V prípade nehomogénnej distribúcie Ca-Cu-O fáz dochádza k nehomogénnej distribúcii transformovaných zŕn na začiatku transformácie. K transformácii Hg-1212 na Hg-1223 nedôjde ak Ca-Cu-O fázy nie sú k dispozícii a reakcia končí vznikom Hg-1212.

Predpokladaný model rastu Hg-1223 fázy podporujú aj práce Yuna *et al.* [6]. Tejto skupine sa podarilo pripraviť *c*-orientovanú Hg-1223 fázu na STO v roku 1995. Prekursor bez dopantov bol nanosený na STO substrát pomocou RF naprašovania a na povrch prekursorovej vrstvy bola následne nanosená vrstva HgO. Po následnom žíhaní bola získaná Hg-1223 fáza s kritickými teplotami T_{ON} 130-132 K.

HgO povrchovú vrstvu využíva aj Moriwaki *et al.* [9, 17]. Réniom dopovaná Hg-1223 fáza bola pripravená na STO substráte pomocou dvojkrokovej metódy zahŕňajúcej laserovú abláciu a následné žíhanie v prítomnosti ortuťových pár. Použitím HgO/Re_xBa₂Ca₂Cu₃O_y ($x=0, 0.1$) multivrstvového prekursora pokrytého HgO vrstvou sa podarilo pripraviť vrstvy obsahujúce viac ako 75 % Hg-1223 fázy s kritickou teplotou $T_{C0} = 127.5$ K.

Merkurácia s využitím HgO povrchovej vrstvy sa zdá byť veľmi efektívnou pri príprave tenkých vrstiev obsahujúcich Hg-1223 fázu, avšak depozícia HgO je nebezpečná a spôsobuje kontamináciu celej depozičnej aparatury ortuťou.

Ďalšia metóda prípravy tenkých vrstiev obsahujúcich Hg-1223 fázu bola publikovaná Kangom *et al.* [18, 19]. Podarilo sa im pripraviť vysokokvalitné vrstvy obsahujúce *c*-orientovanú Hg-1223 fázu pomocou stabilného réniom dopovaného prekursora. Prekursorové vrstvy boli pripravené laserovou abláciou. Po dodatočnom prežíhaní v kyslíku mali pripravené vrstvy kritickú teplotu T_{C0} okolo 131 K.

2. Ciele dizertačnej práce

Elektrotechnický ústav Slovenskej akadémie vied (ELÚ SAV) v Bratislave a Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) v Grenobli spolupracujú už niekoľko rokov. Cieľom tejto spolupráce je príprava supravodičov s veľmi vysokými kritickými teplotami ako sú HgBCCO a TlBCCO supravodivé materiály a hľadanie možností ich využitia v modernej elektronike.

Na základe súčasného stavu danej problematiky a technického a experimentálneho vybavenia oboch pracovísk sme ciele dizertačnej práce stanovili nasledovne:

1. Zvládnutie sol-gelového procesu a jeho aplikácia pri príprave naprašovacích targetov a merkuračných peliet.

2. Príprava tenkých supravodivých vrstiev na báze ortuti na R-zařirovej podložke s bufferovou vrstvou CeO_2 a na ďalších substrátoch pomocou RF magnetronového naprašovania a *ex situ* merkurácie. Charakterizácia pripravených vrstiev.
3. Optimalizácia merkuračného procesu pričom boli sledované dva hlavné parametre:
 - Štúdium vplyvu konfigurácie merkurácie na štrukturálne a elektrické vlastnosti pripravených vrstiev.
 - Optimalizácia fázového zloženia vrstiev s cieľom pripraviť Hg-1223 fázu s najlepšimi elektrickými vlastnosťami.
4. Príprava ortuťových supravodivých štruktúr rôznymi tvarovacími metódami s cieľom nájsť najvhodnejšiu metódu tvarovania. Štúdium vlastností pripravených štruktúr, hľadanie možností ich praktického využitia.

3. Zvolené metódy spracovania

Štúdium vlastností pripravených vzoriek

Na vyšetovanie kryštalickej štruktúry vrstiev sme využívali difrakciu RTG žiarenia XRD (X-ray diffraction). Pri meraniach sa používalo Bragg-Brentanovo usporiadanie, pri ktorom žiarenie difraktuje na rovinách rovnobežných s povrchom substrátu. Pri dopade monochromatického žiarenia vlnovej dĺžky λ na kryštalickú látku pod uhlom θ vzhľadom na určitú rovinu, resp. sústavu rovín, ktorých vzájomná vzdialenosť je d , je difrakčné maximum vyjadrené podmienkou $n\lambda = 2d\sin\theta$, kde n je celé číslo vyjadrujúce rád reflexie. Táto konfigurácia však nedáva dostatočnú informáciu o miere usporiadanosti, napr. o odklone osi c od normály k povrchu substrátu v jednotlivých kryštalitoch. Preto sme použili aj meranie v ω geometrii, kedy túto informáciu získame z ω -krivky a mierou usporiadanosti vrstvy v smere kolmom na substrát je šírka ω -krivky ($\Delta\omega$) v polovičnej výške maximálnej intenzity, tzv. polšírka.

Na komplexné vyšetovanie štruktúry pripravených vrstiev bola použitá aj Schultzova konfigurácia umožňujúca zmenu naklonenia vzorky χ a rotačný uhol ϕ . Táto konfigurácia nám umožnila meranie orientácie vrstiev v rovine a - b (ϕ -scan) ako aj meranie pólových obrázkov, ktoré nám dávajú komplexnú informáciu o štruktúre vrstvy. Pólové obrázky sú merané pri fixnom Braggovom uhle a súčasnej zmene uhlov χ a ϕ .

Morfológiu vrstiev sme sledovali rastrovacím elektrónovým mikroskopom SEM (Scanning Electron Microscopy). Zloženie vrstiev bolo kontrolované pomocou metódy EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis).

Transportné elektrické merania [$R(T)$ závislosti, I - V charakteristiky, $I_c(T)$ závislosti] boli merané štvorbodovou metódou použitím indiových kontaktov. Vzorky boli umiestnené na špeciálnej meracej hlavici so zabudovaným okalibrovaným termometrom. Meracia hlavica so

vzorkou sa vkladala do Dewarovej nádoby s kvapalným He a merané závislosti boli zaznamenávané automatickým meracím systémom.

Magnetické merania boli uskutočnené bezkontaktnou metódou pomocou Hallovej sondy. Táto metóda umožňuje určovanie J - E charakteristík, kritického prúdu, jeho závislosti na vonkajšom magnetickom poli a jeho uniformitu vo vzorke.

Vysokofrekvenčné meranie elektrických vlastností supravodivých vrstiev bolo vyhodnocované meraním odrazu vlny od dutinového rezonátora, ktorého súčasťou bola supravodivá vrstva. Kruhový dutinový rezonátor s výplňou zafiru $\epsilon_r = 10$ využíva rezonančné módy TE_{011} a TM_{111} pri rezonančnej frekvencii $f \sim 8.87$ GHz.

Hrúbka vrstiev bola meraná pomocou Hobsonovho Talystepu.

Príprava študovaných experimentálnych vzoriek

Prekursorové prášky (Re-Ba-Ca-Cu-O) na prípravu naprašovacích terčov a merkuračných peliet boli pripravené sol-gelovou metódou. Na prípravu nanočastíc sme použili akryamidovú gelifikáciu.

Na prípravu CeO_2 bufferových vrstiev a (Re-Ba-Ca-Cu-O) prekursorových vrstiev sme použili vákuové zariadenie Leybold-Heraus Vacuumatic 2PS.

CeO_2 bufferove vrstvy na R-zafire sme pripravili RF magnetronovým naprašovaním pri teplote substrátu $T_s = 830$ °C. Na zlepšenie povrchových vlastností boli vrstvy následne žíhané pri 1000 °C / 3 hod na vzduchu.

Na pripravené bufferove vrstvy sme RF magnetronovým naprašovaním deponovali prekursorové vrstvy so zložením $Re_{0.25}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ a $Re_{0.15}Ba_2Ca_2Cu_2O_x$ zo stechiometrických terčov rovnakého zloženia. Vrstvy boli naprašované v argónovej atmosfére.

Merkurácia prekursorových vrstiev bola uskutočnená v zatavenej kremennej ampuly s použitím externého zdroja ortuti. Zdrojom ortuti bola nezreagovaná peleta so zložením $Hg_{0.15}Re_{0.15}Ba_2Ca_2Cu_2O_x$, ktorá bola pripravená zmiešaním prekursorového prášku s HgO . Zdrojová peleta bola spolu s prekursorovou vrstvou zabalená do zlatej fólie, ktorá zabraňuje reakcii zlúčenín bária s kremeňom a potom zatavená do kremennej vyvákuovanej ampuly (1 Pa). Do reakčnej trubice bolo pridané aj malé množstvo ortuti, ktoré slúži na počiatočné zvýšenie parciálneho tlaku ortuti počas žihania ako aj na homogénnu distribúciu ortuťových pár. Teplota merkurácie bola v intervale 800-830 °C a čas 2-24 hod.

4. Hlavné výsledky dizertačnej práce

Hlavným cieľom dizertačnej práce bola optimalizácia prípravy tenkých vrstiev vysokoteplotných supravodičov na báze ortuti pripravených na R-zafire s bufferovou vrstvou CeO_2 .

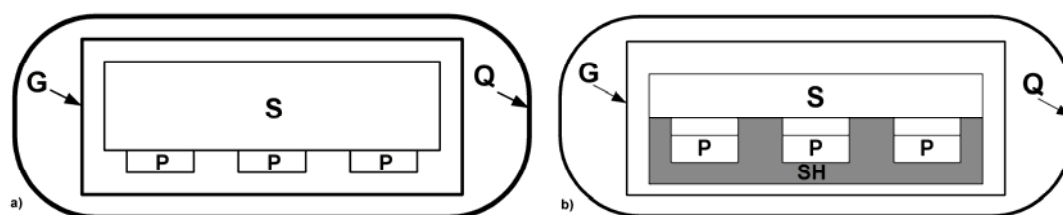
Práce boli zamerané na riešenie nasledujúcich problémov:

I. Bezkontaktná merkurácia

Sledovali sme vplyv konfigurácie merkurácie na vlastnosti HgBCCO supravodivých vrstiev. Na merkuráciu prekursorových vrstiev sme použili dve metódy. V prípade metódy I bola prekursorová vrstva umiestnená v priamom kontakte s merkuračnou peletou (Obr. 2a). V metóde II bolo kontaktu medzi prekursorovou vrstvou a peletou zabránené vďaka špeciálnemu držiaku vyrobenému z porézneho Al_2O_3 (Obr. 2b).

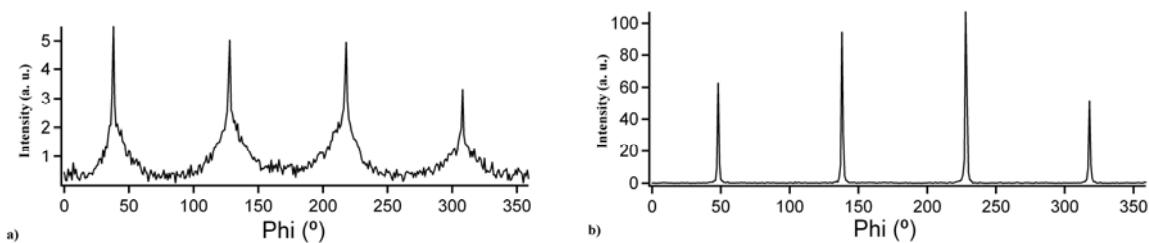
V oboch prípadoch sme použili rovnaké podmienky merkurácie ($800\text{ }^\circ\text{C}$ / 5 hod) a porovnávali sme vlastnosti vrstiev pripravených pomocou metódy I a II.

Vrstvy pripravené oboma metódami boli supravodivé. Získali sme tri typy vrstiev: a) vrstvy pripravené oboma metódami boli vo všeobecnosti čierne ale v prípade metódy I boli často nepravidelné a obsahovali nepokryté časti, b) vrstvy pripravené metódou II boli homogénne bez viditeľných povrchových defektov, c) v niektorých prípadoch boli časti vrstiev (metóda I) priehľadné, čo naznačuje veľmi malú hrúbku, ale napriek tomu supravodivé. Predpokladáme, že to mohlo byť spôsobené prilepením vrstvy na povrch merkuračnej pelety počas merkurácie.



Obr. 2 Schéma metódy I (a) a II (b) merkurácie prekursorovej vrstvy v zatavenej kremennej ampule. P – prekursorová vrstva, S – merkuračná peleta, G – zlatá fólia, Q – kremenná trubica, SH – držiak vzorky.

Pomocou RTG difrakčnej analýzy sme v oboch prípadoch merkurácie vo vrstvách identifikovali *c*-orientovanú Hg-1212 fázu. Vrstvy boli orientované aj v *a-b* rovine, čo nám potvrdili ϕ -scany a štruktúrna charakterizácia pomocou pólových obrázkov. Tieto analýzy však nepotvrdili výrazný rozdiel v štruktúre vrstiev pripravených pomocou metód I a II. Preto sme sa pokúsili o komplexnejší pohľad pomocou výpočtu priemernej hodnoty intenzity v intervale $38^\circ < \chi < 55^\circ$ a dáta sme znázornili v závislosti od ϕ (Obr. 3).



Obr. 3 Priemerný ϕ -scan v danej oblasti tenkých HgBCCO vrstiev pripravených metódou I (a) a metódou II (b).

Z týchto obrázkov vidíme značný rozdiel medzi vrstvami pripravenými metódou I a II. Vrstvy pripravené metódou II majú úzke píky indikujúce malú mosaicitu v rovine a - b . Vrstvy pripravené kontaktnou merkuráciou (metóda I) boli rozšírené pri päte píkov, čo naznačuje prítomnosť sekundárnej populácie zŕn s väčšou rozorientáciou zŕn v a - b rovine. Predpokladáme, že táto sekundárna populácia zŕn môže pochádzať zo zdroja ortuti, ktorý pravdepodobne slúži ako zdroj sekundárnych nukleačných centier na povrchu vrstvy súťažiaci s primárnym zdrojom nukleácie na povrchu substrátu.

Merania $R(T)$ závislostí potvrdili prítomnosť supravodivej fázy v oboch prípadoch. Vrstvy pripravené metódami I a II vykazovali porovnateľné hodnoty kritických teplôt ($T_{C0} = 100$ - 115 K). Napriek porovnateľným hodnotám T_C syntéza vrstiev pomocou metódy II bola omnoho reprodukovateľnejšia ako syntéza pomocou metódy I.

Študovali sme aj magnetické vlastnosti vrstiev pripravených pomocou metód I a II. Použitím Hallovej sondy v statickom režime (perzistentný magnetizačný prúd) sme určili kritickú prúdovú hustotu vrstiev vo vlastnom poli. Vrstva pripravená kontaktnou merkuráciou (metóda I) mala $J_C = 2.1 \times 10^5$ Acm⁻² a pre vrstvu pripravenú kontaktnou merkuráciou (metóda II) bolo $J_C = 6.75 \times 10^4$ Acm⁻². Hodnoty J_C boli vyššie v prípade kontaktnej merkurácie, avšak vrstvy pripravené bezkontaktnou metódou vykazovali vyššiu homogenitu.

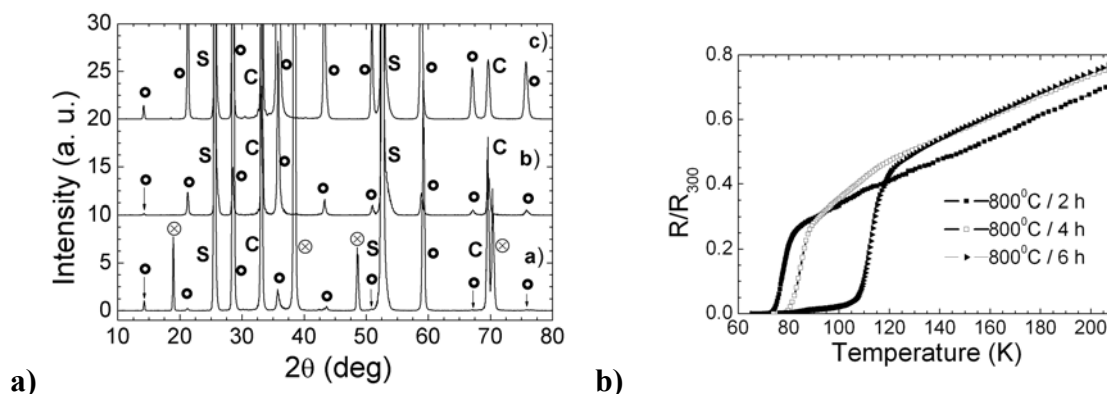
Sledovali sme vplyv konfigurácie merkurácie na štruktúrne a elektrické vlastnosti pripravených HgBCCO vrstiev. Vrstvy pripravené bezkontaktnou metódou obsahovali dvojosovo orientovanú Hg-1212 fázu, čo je dôkazom toho, že ortuť sa do prekursorovej vrstvy zabudováva prostredníctvom plynnej fázy. V prípade vrstiev pripravených pomocou kontaktnej merkurácie sme získali takisto dvojosovo orientovanú Hg-1212 fázu, avšak v daných vzorkách došlo k rastu sekundárnej populácie zŕn, čo naznačuje prítomnosť sekundárnych nukleačných centier počas rastu vrstvy. Kritické teploty vrstiev sú v oboch prípadoch veľmi podobné (110-115 K), ale bezkontaktná metóda sa ukázala byť omnoho reprodukovateľnejšou a je teda vhodnejšou metódou na prípravu tenkých vrstiev vysokoteplotných supravodičov na báze ortuti pre kryoelektronické aplikácie.

II. Vplyv parciálneho tlaku ortuti na syntézu tenkých HgBCCO vrstiev pri bezkontaktnnej merkurácii

Keďže parciálny tlak ortuti počas syntézy vysokoteplotných supravodičov na báze ortuti významne ovplyvňuje vznik týchto materiálov, sledovali sme jeho vplyv na štrukturálne a elektrické vlastnosti tenkých HgBCCO vrstiev pripravených bezkontaktnou merkuráciou s cieľom nájsť optimálne podmienky syntézy HgBCCO vrstiev v danej konfigurácii merkurácie. Parciálny tlak ortuti sme menili prídavkom kvapalnej ortuti, pričom parciálny tlak kyslíka bol konštantný (rovnaký obsah HgO v merkuračnej pelete).

Najskôr sme uskutočnili experimenty pri nízkom obsahu ortuti ($\sim 0.001 \text{ mol/cm}^3$) v reakčnom systéme, teda experimenty pri nižšom parciálnom tlaku ortuti. Teplota merkurácie bola 800, 820 a 830 °C / 2, 4 a 6 hod.

Pri 800 °C sme získali Hg-1212 *c*-orientovanú fázu (Obr. 4a). V difrakčných záznamoch sme pozorovali aj difrakcie parazitickéj fázy. Predpokladáme, že ide o $\text{Re}_{2-x}\text{Ba}_4\text{Ca}_{1+y}\text{O}_{12}$ fázu s monoklinickou štruktúrou ($a = 5.771 \text{ nm}$, $c = 28.0 \text{ nm}$) [20]. V difrakčnom zázname vidíme iba (00 l) difrakcie čo znamená, že táto fáza je takisto *c*-orientovaná a jej obsah klesá s predlžujúcim sa časom merkurácie.



Obr. 4 a) Difrakčný záznam HgBCCO vrstiev pripravených pri 800 °C pri nižšom obsahu Hg. Hg-1212 fáza (●), Re-fáza (⊗), zafír (S), CeO₂ bufferova vrstva (C).

b) $R(T)$ závislosti HgBCCO vrstiev pripravených pri 800 °C pri nižšom obsahu Hg.

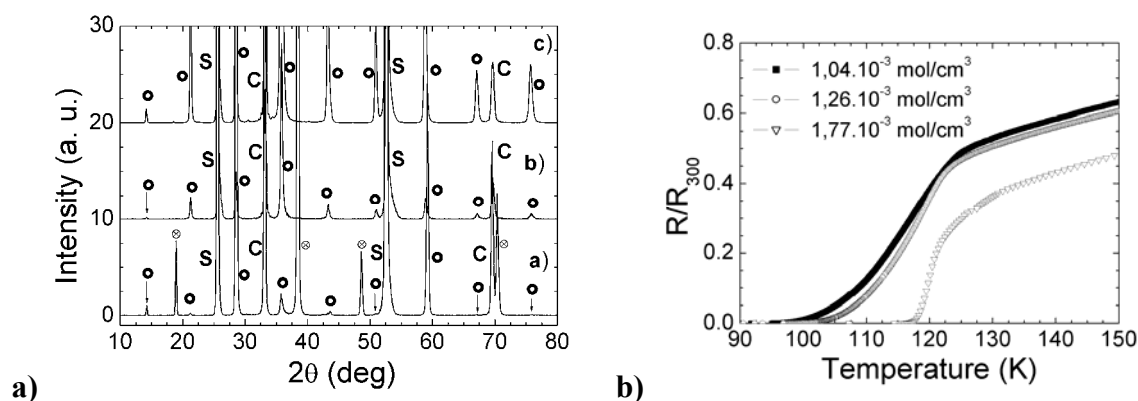
Merania $R(T)$ závislostí pripravených vrstiev potvrdili prítomnosť supravodivej fázy (Obr. 4b) avšak v prípade kratšieho žihacieho času (2 a 4 hod) sú hodnoty kritických teplôt znížené pravdepodobne v dôsledku nedostatočnej kryštalizácie Hg-1212 a prítomnosti $\text{Re}_{2-x}\text{Ba}_4\text{Ca}_{1+y}\text{O}_{12}$ fázy. Nárast kritických teplôt je spojený s predlžujúcou sa teplotou merkurácie v dôsledku nárastu obsahu kyslíka v supravodivej fáze [21].

Pri teplote merkurácie 820 °C s nižším obsahom ortuti v reakčnom systéme sme získali podobné výsledky ako pri teplote 800 °C. Po dlhšom žíhaní bola Hg-1212 lepšie kryštalizovaná a obsah Re-fázy klesal. Po 6 hod merkurácie už táto fáza nebola vo vrstvách prítomná. Hodnoty

kritických teplôt boli vyššie ako v prípade merkurácie pri 800 °C ($T_{ON} = 126$ K, $T_{C0} = 107$ K), čo potvrdzuje rast vrstiev s lepšími vnútrozrnovými a medzizrnovými vlastnosťami.

Pri merkuračnej teplote 830 °C sme už po dvoch hodinách žihania získali čistú Hg-1212 fázu. Tieto výsledky naznačujú, že pri použití nižšieho obsahu ortuti v reakčnom systéme (0.001 mol/cm³) môžeme tvorbe parazitnej $\text{Re}_{2-x}\text{Ba}_4\text{Ca}_{1+y}\text{O}_{12}$ fázy zabrániť použitím vyšších teplôt alebo dlhších merkuračných časov.

Potom sme začali experimenty pri vyššom obsahu ortuti v reakčnom systéme. Merkuračná teplota bola 800 °C, pretože pri vyšších teplotách hrozí riziko expózie kremennej trubice. Na Obr. 5a vidíme difrakčné záznamy vrstiev pripravených pri 800 °C / 5 hod pri rôznych obsahoch ortuti v reakčnom systéme ($1.04 \times 10^{-3} - 1.77 \times 10^{-3}$ mol/cm³). Z difrakčných záznamov vidíme, že zvýšený obsah ortuti v reakčnom systéme pomáha rastu Hg-1212 a ovplyvňuje obsah Re-fázy. Toto naznačuje, že zvýšený obsah ortuti v reakčnom systéme podporuje kinetiku rastu supravodivej fázy ako aj jej reakciu s Re-fázou. Vo všetkých prípadoch boli vrstvy aj dvojsovo orientované. Hodnoty kritických teplôt vzrástli až na $T_{C0} = 115$ K (Obr. 5b).



Obr. 5 a) Difrakčný záznam HgBCCO vrstiev pripravených pri 800 °C pri rôznom obsahu Hg. Hg-1212 fáza (●), Re-fáza (⊗), zafír (S), CeO₂ bufferova vrstva (C).

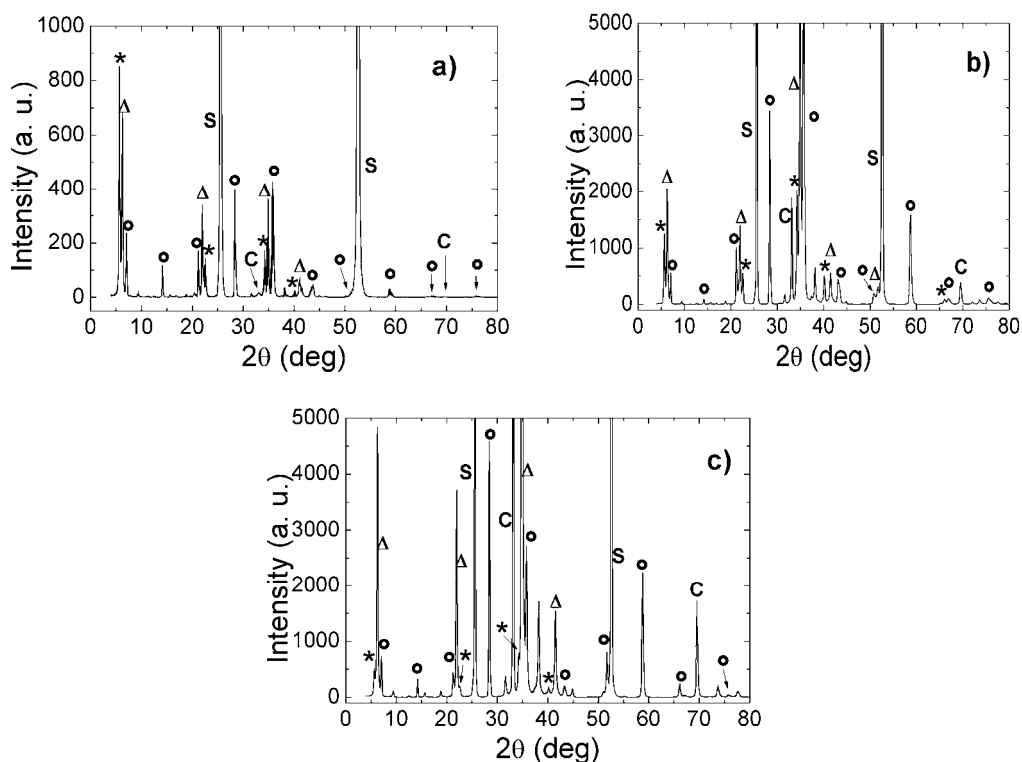
b) $R(T)$ závislosti HgBCCO vrstiev pripravených pri 800 °C pri rôznom obsahu Hg.

Sledovali sme vplyv parciálneho tlaku ortuti (množstva ortuti) v reakčnom systéme na štruktúrne a elektrické vlastnosti tenkých vrstiev vysokoteplotných supravodičov na báze ortuti. Pri teplote 800 °C a nízkom obsahu ortuti došlo k tvorbe parazitnej orientovanej $\text{Re}_{2-x}\text{Ba}_4\text{Ca}_{1+y}\text{O}_{12}$ fázy. Obsah tejto fázy klesal s predlžujúcim sa merkuračným časom a so zvyšujúcou sa teplotou merkurácie. Použitie vyššieho obsahu ortuti zabránilo tvorbe tejto parazitnej fázy a podporilo rast Hg-1212 supravodivej fázy a takisto viedlo k zvýšeniu kritických teplôt. Zvýšenie obsahu ortuti však nevedlo k vzniku vyššej supravodivej Hg-1223 fázy vo vrstvách pripravených na R-zafíre s bufferovou vrstvou CeO₂ v našich experimentálnych podmienkach.

III. Vplyv CeO₂ bufferovej vrstvy na vlastnosti tenkých HgBCCO vrstiev

V našich experimentoch sme ako substrát použili R-zafír s bufferovou vrstvou CeO₂. Mriežkové neprispôsobenie medzi HgBCCO fázami a CeO₂ je veľmi malé (~ 0.3 %). Hoci použité prekursorové vrstvy mali zloženie Ba:Ca:Cu = 2:2:3, podarilo sa nám pripraviť iba Hg-1212 fázu (Ba:Ca:Cu = 2:1:2), čo je v súlade s prácou De Barrosa *et al.* [8], ktorí zistili, že ak sú mriežkové parametre ortuťovej fázy blízke mriežkovým parametrom podložky, prednostne dochádza k 2D rastu a vzniká epitaxná Hg-1212 fáza. Keďže naša bufferova vrstva nemá vo svojej štruktúre poruchy, materiál potrebný pre tvorbu Hg-1223 (Ca, Cu, O) je počas reakcie vylúčený na povrch vrstvy a nedochádza k tvorbe vyššej supravodivej fázy. Predpokladáme, že kvalita bufferovej vrstvy môže výrazne ovplyvňovať vlastnosti výsledných vrstiev.

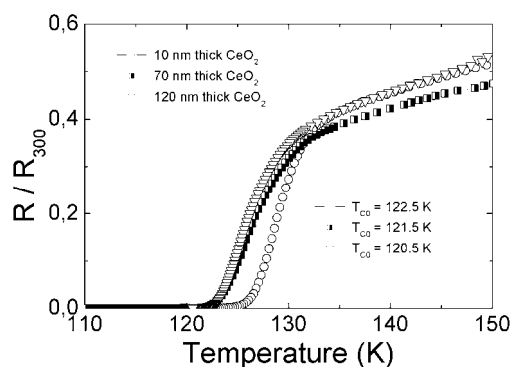
Pripravili sme CeO₂ bufferove vrstvy s rôznou hrúbkou (10, 70 a 120 nm), na ktoré sme naniesli prekursorové vrstvy so zložením Re_{0.15}Ba₂Ca₂Cu₂O_x. Prekursorové vrstvy boli merkurované pri 800 °C / 3 hod s obsahom ortuti ~ 1.7×10⁻³ mol/cm³. Vo všetkých prípadoch sme získali zmes Hg-1212, Hg-1223 a zmiešanej Hg-1212+Hg-1223 fázy (Obr. 6), avšak pomer medzi jednotlivými fázami bol rozdielny. Pri použití prekursorovej vrstvy pripravenej na najtenšom CeO₂ bola Hg-1223 väčšinou fázou. Obsah Hg-1223 fázy klesal so zväčšujúcou sa hrúbkou bufferovej vrstvy.



Obr. 6 Difrakčný záznam vrstiev pripravených pri 800 °C / 3 hod s 10 nm (a), 70 nm (b) a 120 nm (c) hrubým CeO₂. ● Hg-1212 fáza, ★ Hg-1223 fáza, Δ zmiešaná fáza, S-substrát, C-CeO₂.

Výsledky difrakčných analýz naznačujú, že veľmi tenká CeO_2 vrstva (~ 10 nm) je vhodná pre vznik Hg-1223 fázy. Veľmi tenká CeO_2 vrstva je značne napätá (nie je relaxovaná) a umožňuje vznik Hg-1223 fázy v dôsledku difúzie (interkalácie) Ca-Cu-O dislokácií do zŕn Hg-1212 fázy a ich následnú transformáciu na Hg-1223 fázu [16]. Hrúbšie CeO_2 vrstvy (70, 120 nm) sú relaxované a Ca-Cu-O materiál je počas reakcie vylúčený na povrch vrstvy, nemá prístup Hg-1212 zŕnám a preto nedochádza k vzniku Hg-1223 fázy.

Kritické teploty týchto vrstiev boli veľmi blízke (Obr. 7), najvyššiu hodnotu ($T_{C0} = 122.5$ K) mala vrstva s najvyšším obsahom Hg-1223 fázy pripravená na najtenšom CeO_2 , čo potvrdzujú výsledky difrakčných analýz.



Obr. 7 $R(T)$ závislosti vrstiev pripravených pri 800 °C / 3 hod s 10 nm, 70 nm a 120 nm hrúbym CeO_2 .

Na týchto vzorkách boli pomocou magnetických meraní s využitím Hallevej sondy určené aj hodnoty kritických prúdových hustôt. Hodnoty J_C jednotlivých vzoriek boli porovnateľné ($1.72 - 4.18 \times 10^5$ Acm^{-2}). Najvyššia J_C bola dosiahnutá na vrstve pripravenej na 120 nm bufferovej vrstve čo naznačuje, že tieto vrstvy boli najkompaktnejšie a najhomogénnejšie a takisto, že nečistoty na povrchu vrstvy nemajú vplyv na supravodivé vlastnosti finálnych vrstiev.

Tieto experimenty sme urobili aj pri dlhšom merkuračnom čase (5 hod). Vrstva pripravená na najtenšom CeO_2 obsahovala iba slabo vyvinutú Hg-1212 fázu čo mohlo byť spôsobené degradáciou bufferovej vrstvy počas dlhšej merkurácie. V prípade vrstiev pripravených na hrubších CeO_2 pri použití dlhšieho merkuračného došlo k nárastu obsahu Hg-1212 fázy. Dlhší čas merkurácie znížil obsah Hg-1223 fázy vo vrstvách. V dôsledku dlhšieho merkuračného času došlo aj k poklesu hodnôt kritických teplôt, čo je pravdepodobne spôsobené nižším obsahom Hg-1223 fázy. Vrstva pripravená na 10 nm CeO_2 nebola supravodivá.

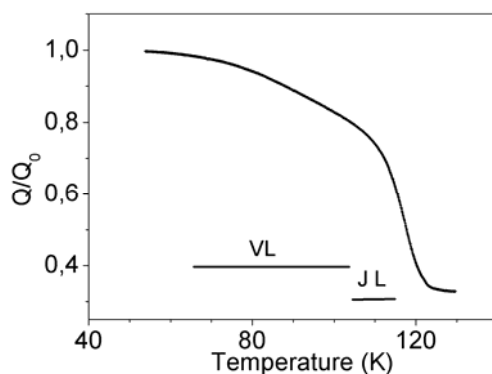
Zistili sme, že fázové zloženie tenkých HgBCCO vrstiev môžeme ovplyvniť zmenou hrúbky CeO_2 bufferovej vrstvy. Pri použití R-zafíru s veľmi tenkou vrstvou CeO_2 (~ 10 nm) môžeme pripraviť Hg-1223 fázu vďaka difúzii (interkalácii) Ca-Cu-O dislokácií do zŕn Hg-1212 fázy a ich následnú transformáciu na Hg-1223 fázu.

IV. Supravodivé štruktúry

Na získanie komplexnej informácie o vlastnostiach tenkých HgBCCO vrstiev vhodných pre kryoelektronické aplikácie sme použili metódu teplotnej závislosti mikrovlnných strát (MMMA). Touto metódou dokážeme určiť prítomnosť Josephsonových strát, ktoré môžu ovplyvniť správanie supravodivej štruktúry v dôsledku nárastu šumov. Pri meraní je supravodivá vrstva umiestnená v dutine rezonátora so zafírovou výplňou. Mikrovlnné straty spôsobené prítomnosťou slabých väzieb a dynamických vírov boli analyzované pomocou magneticky modulovanej mikrovlnnej absorpcie.

Postupný nárast kvality rezonátora so znižujúcou sa teplotou vo vrchnej časti krivky (80-110 K) (Obr. 8) potvrdzuje prítomnosť väzobných strát medzi zrnami pravdepodobne v dôsledku existencie nestechiometrického materiálu, ktorý je vo vrstvách prítomný kvôli použitiu neoptimálneho pomeru Ba:Ca:Cu = 2:2:3 v prekurzore pre prípravu Hg-1212 vrstiev.

MMMA metóda poukazuje na existenciu Josephsonových strát (Josephson losses JL) v medzizrnnom slaboväzobnom prostredí v blízkosti prechodu do supravodivého stavu, zatiaľ čo vírové straty (vortex losses) sa nachádzajú pod teplotou 105 K. Toto umožňuje použitie našich tenkých HgBCCO vrstiev pri pracovnej teplote 77 K bez strát spôsobených existenciou slabých väzieb v medzizrnnom prostredí.



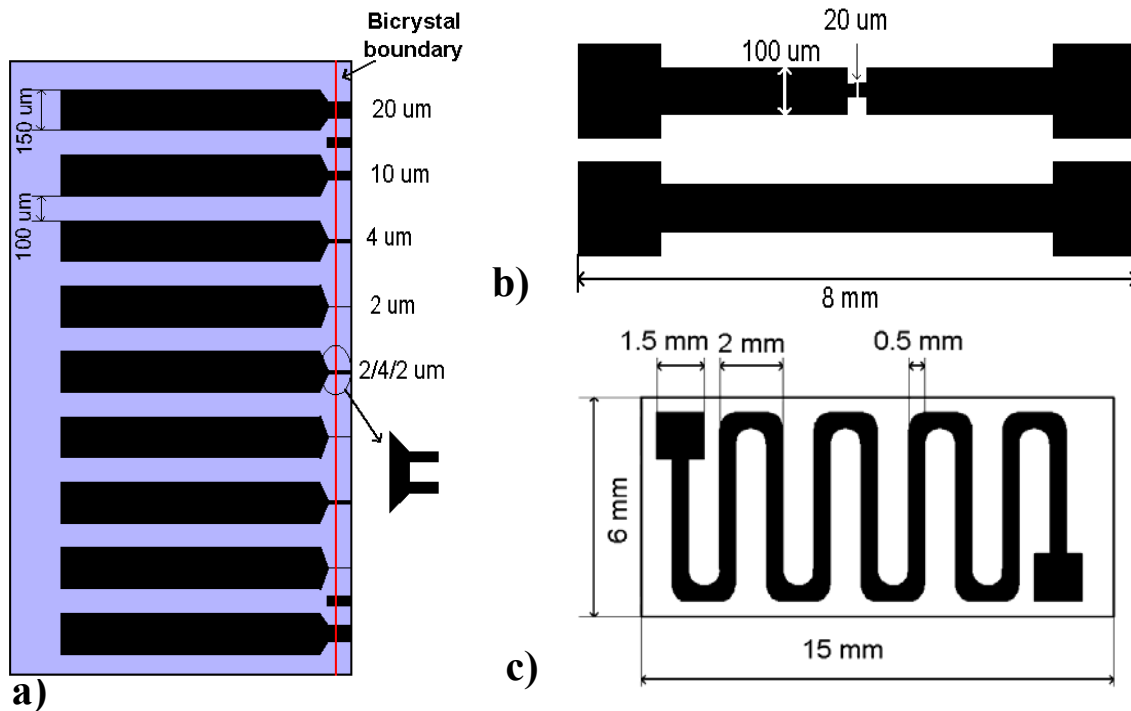
Obr. 8 Teplotná závislosť mikrovlnnej kvality tenkej HgBCCO vrstvy.

Príprava HgBCCO supravodivých štruktúr je veľmi zložitý proces, pri ktorom je potrebné vyriešiť mnoho problémov. Jedným z nich je citlivosť ortuťových supravodičov na vodu a vodu obsahujúce roztoky. Napriek tomu sme sa pokúsili o tvarovanie prekurzorovej a HgBCCO vrstvy pomocou fotolitografie a iónového leptania. Tieto experimenty však neboli úspešné, pretože sa nám nepodarilo odstrániť celú vrstvu až k substrátu. Preto sme na prípravu supravodivých štruktúr rozhodli použiť lift-off tvarovací proces, ktorý je založený na tvarovaní rezistu a následnej depozícii prekurzorovej vrstvy.

Re-Ba-Ca-Cu-O vrstvy boli pripravené na R-zafíre s bufferovou vrstvou CeO_2 a na LAO substrátoch. Najskôr sme na substrát naniesli tvarovaný rezist, na ktorý bola potom nanesená

prekursorová vrstva (200-600 nm hrubá). Na vytvorenie finálnej štruktúry sme vzorku namočili do acetónu, aby sme z nej odstránili zvyšky rezistu.

Pripravili sme niekoľko typov štruktúr: koplanárne štruktúry, limitéry a mikromostíky (Obr. 9). Tieto štruktúry môžu byť použité pre rozličné aplikácie. Prekursorové vrstvy boli merkurované pri teplote 800 °C 1-5 hod. Bola použitá kontaktná aj bezkontaktná merkurácia.

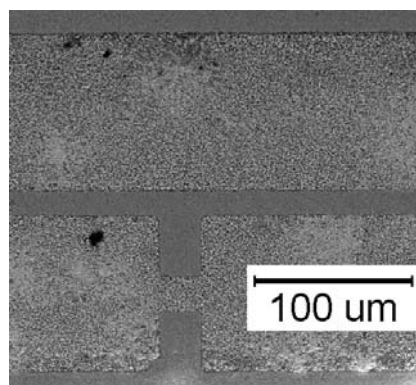


Obr. 9 Náčrt mikropásikov na bikryštalickom rozhraní (a), koplanára (b) a limitéra (c).

V prvých experimentoch sme použili kontaktnú merkuráciu, pri ktorej je prekursorová vrstva v priamom kontakte s merkuračnou peletou. Ako sme už spomínali, tento typ merkurácie so sebou prináša niekoľko problémov ako sú napr. vysoká nereprodukovateľnosť experimentov, prilepovanie sa vrstvy na merkuračnú peletu, vystreľovanie častíc z merkuračnej pelety na povrch vzorky a následný vznik skratov medzi páskami v supravodivej štruktúre. Tieto problémy sa nám podarilo vyriešiť použitím bezkontaktnéj merkurácie.

Použitím RTG difrakčnej analýzy sme v štruktúrach identifikovali *c*-orientovanú Hg-1212 fázu. ϕ -scany potvrdili aj orientáciu tejto fázy v rovine *a-b*.

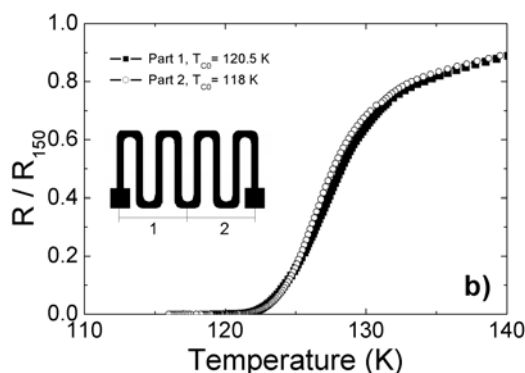
Použitie bezkontaktnéj merkurácie bolo veľmi užitočné hlavne pri príprave koplanárnych štruktúr, ktoré môžu byť využité ako fotodetektory (Obr. 10). Tieto štruktúry pozostávajú z dvoch 8 mm dlhých a 10 alebo 20 μ m širokých pásov. Pomocou bezkontaktnéj merkurácie sa nám podarilo výrazne znížiť počet častíc pochádzajúcich z merkuračnej pelety a tým aj množstvo skratov medzi jednotlivými páskami, ktoré sú od seba vzdialené približne 20 μ m. Takto pripravené štruktúry dosahovali hodnoty kritických teplôt $T_{C0} = 110$ K.



Obr. 10 SEM obrázok detailu mostíka na koplanárnej štruktúre.

Prednedávnom bolo dokázané, že v prípade vysokoteplotných supravodičov na báze ortuti dynamika Cooperových párov nie je obmedzená tzv. bottleneck efektom, čo robí tieto materiály veľmi atraktívnymi pre využitie vo veľmi rýchlej optoelektronike [22]. Dôležitým krokom pri príprave optoelektronických aplikácií je príprava mikromostíkov na pásičkách koplanárnej štruktúry, aby bolo možné pozorovať signál prechodného napätia, ktorý je tvorený v mostíku vystavenom femtoskundovým laserovým excitáciám. Takéto typy štruktúr sa nám podarilo pripraviť na LaAlO_3 substráte pomocou bezkontaktnej merkurácie. Na týchto štruktúrach boli uskutočnené rôzne optoelektronické merania a ich výsledky boli akceptované do currentovaného časopisu [a4].

Ďalej sa nám podarilo pripraviť modelové štruktúry prúdového limitéra na LAO a R-zafíre s CeO_2 bufferovou vrstvou. Na ich prípravu sme použili bezkontaktnú merkuráciu. Na oboch substrátoch sme získali *c*-orientovanú Hg-1212 fázu. Kritické teploty boli merané na jednotlivých úsekoch limitéra, aby bolo možné porovnať supravodivé vlastnosti v jeho rozličných častiach (Obr. 11). Štruktúry boli homogénne s veľmi blízkymi hodnotami kritických teplôt v jednotlivých častiach štruktúry.



Obr. 11 $R(T)$ závislosti rôznych častí limitéra pripraveného na R-zafíre s bufferovou vrstvou CeO_2 .

Našou ďalšou aktivitou bola pokúsiť sa o prípravu mikropásikov cez 24° bikryštálové rozhranie na R-zafirovom bikryštály s CeO_2 buffereovou vrstvou. Pásiky s hrúbkou $4 \mu\text{m}$ mali $T_{CO} = 110 \text{ K}$, avšak $I-V$ charakteristiky nezodpovedali RSJ (resistive shunted junction) modelu.

Použitím lift-off tvarovania prekursorových vrstiev s bezkontaktnou merkuráciou sa nám podarilo pripraviť rôzne HgBCCO štruktúry (koplanárne, mikromostíky, limitéry) vhodné pre využitie v oblasti kryoelektroniky. Vysoké hodnoty kritických teplôt (110 K pre koplanárny a mikromostíky, 120 K pre limitéry) zabezpečujú stabilitu supravodivých vlastností pri pracovnej teplote supravodiča (77 K). Podarilo sa nám pripraviť modelovú štruktúru limitéra (~ 40 mm dlhý) bez defektov ako aj koplanárne štruktúry, na ktorých bola pozorovaná rýchla, ~ 90 ps kineticko-induktívna odozva spojená s rozpárovaním Cooperových párov a rekombináciou kvázičastíc. Tieto výsledky naznačujú, že vysokoteplotné supravodiče na báze ortuti môžu v budúcnosti nájsť uplatnenie na poli kryoelektroniky.

5. Závery pre prax a ďalší rozvoj vednej disciplíny

Vysokoteplotné supravodiče na báze ortuti majú najvyššie hodnoty kritických teplôt zo všetkých známych supravodičov. Ich použitie v kryoelektronike je však obmedzené v dôsledku problémov pri ich výrobe. Optimalizácia metód ich prípravy otvorí veľké možnosti ich využitia pre kryoelektronické aplikácie.

V rámci mojej dizertačnej práce sme sa snažili optimalizovať parametre syntézy tenkých vrstiev vysokoteplotných supravodičov na báze ortuti. Vyvinutie bezkontaktnou metódou merkurácie potvrdilo vznik vrstiev prostredníctvom ortuťových pár, čo umožní vyvinutie aparatúry na merkuráciu väčších vzoriek (niekoľko cm). Lift-off metóda použitá na tvarovanie prekursorových vrstiev zamedzilo kontaminácii vzoriek vodou a tak ich degradáciu. Bezkontaktná merkurácia takisto umožnilo prípravu HgBCCO supravodivých štruktúr s minimálnym rizikom vzniku skratov medzi jednotlivými časťami štruktúry. Vznik Hg-1223 fázy znížil množstvo nečistôt na povrchu vrstiev čo umožní takisto aj prípravu Josephsonových spojov.

Pripravené koplanárne sú vhodné na použitie v ultrarýchlych detektoroch. Štruktúry obsahujúce mikromostíky môžu slúžiť na štúdium supravodivosti mikrometrovom a submikrometrovom rozsahu ako aj na prípravu Josephsonových spojov týchto rozmerov. Príprava modelovej štruktúry prúdového limitéra bola prvým krokom k výrobe skutočnej štruktúry prúdového limitéra a bude použitá na štúdium supravodivých vlastností na danom type štruktúry. Použitie zafirového substrátu umožní aplikáciu HgBCCO supravodivých štruktúr pre mikrovlnné aplikácie.

Všetky štruktúry vykazovali vysoké hodnoty kritických teplôt T_{CO} (až do 110 K pre koplanárne pásy, do 120 K pre limitéry), čo zabezpečuje stabilitu supravodivých vlastností a parametrov pri pracovnej teplote supravodiča (77 K).

V budúcnosti by sme chceli pokračovať v optimalizácii merkuráčného procesu s cieľom zlepšiť povrchové vlastnosti tenkých HgBCCO vrstiev a ich následné použitie na prípravu rôznych

typov štruktúr, hlavne intrizických Josephsonových spojov. Znižovaním hrúbky vrstiev budeme schopní pripraviť štruktúry vhodné pre rôzne aplikácie, napr. ako bolometre.

6. Literatúra

- [1] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, M. Marezio, *Nature* **362** (1993) 226.
- [2] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott, *Nature* **363** (1993) 56.
- [3] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Xue, *Nature* **365** (1993) 323.
- [4] L. Krusin-Elbaum, C. C. Tsuei, A. Gupta, *Nature* **373** (1995) 679.
- [5] L. Krusin-Elbaum, G. Blatter, J. R. Thompson, D. K. Petrov, R. Wheeler, J. Ullmann, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 3948.
- [6] S. H. Yun, J. Z. Wu, B. W. Kang, A. N. Ray, A. Gadup, Y. Yang, R. Farr, G. F. Sun, S. H. Yoo, Y. Xin, W. S. He, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2866.
- [7] Y. Moriwaki, T. Sugano, C. Gasser, A. Fukuoka, K. Nakanishi, S. Adachi, K. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 3423.
- [8] D. De Barros, L. Ortega, Ch. Peroz, F. Weiss, P. Odier, *Physica C* **440** (2006) 45.
- [9] Y. Moriwaki, T. Sugano, A. Tsukamoto, C. Gasser, K. Nakanishi, S. Adachi, K. Tanabe, *Physica C* **303** (1998) 65.
- [10] V. A. Alyoshin, D. A. Mikhailova, E. V. Antipov, *Physica C* **271** (1996) 197.
- [11] K. Knížek, E. Pollert, D. Sedmidubský, I. Bryntse, *Physica C* **371** (2002) 111.
- [12] Y. Y. Xue, R. L. Meng, Q. M. Lin, B. Hickley, Y. Y. Sun, C. W. Chu, *Physica C* **281** (1997) 11.
- [13] T. Tsuchiya, K. Fueki, *Physica C* **288** (1997) 47.
- [14] T. Tsuchiya, K. Fueki, T. Koyama, *Physica C* **298** (1998) 49.
- [15] V. A. Alyoshin, D. A. Mikhailova, E. B. Rudnyi, E. V. Antipov, *Physica C* **383** (2002) 59.
- [16] M. Reder, L. Schmidt, J. Wiesmann, H. C. Freyhardt, *Physica C* **339** (2000) 53.
- [17] Y. Moriwaki, T. Sugano, S. Adachi, K. Tanabe, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9** (1998) 2390.
- [18] W. N. Kang, R. L. Meng, C. W. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 381.
- [19] W. N. Kang, S. Lee, C. W. Chu, *Physica C* **315** (1999) 223.
- [20] D. De Barros, *DSc. Thesis*, INPG, Grenoble France, April 2004.
- [21] A. Fukuoka, A. Tokiwa-Yamamoto, M. Itoh, R. Usami, S. Adachi, K. Tanabe, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 6612.
- [22] X. Li, Y. Xu, Š. Chromik, V. Štrbík, P. Odier, D. De Barros, R. Sobolewski: *IEEE Trans. Applied Supercond.* **15** (2005) 622-625.
- [23] Th. Stelzner, H. Schneidewind, *Physica C* **398** (2003) 37.
- [24] H. Schneidewind, Th. Stelzner, E. Gaganidze, J. Halbritter, *Physica C* **411** (2004) 152.

7. Publikačná činnosť dizertanta

- a1. Valeriánová, M.**, Chromik, Š., Štrbík, V., Plesch, G., Matkovičová, Z.: Rhenium doped Tl-based superconductors prepared on CeO₂ buffered sapphire, *Acta Physica Slovaca* **56** (2006) 35-39.
- a2. Valeriánová, M.**, Odier, P., Pairis, S., and Štrbík, V.: Do mercury superconducting films grown by vapour phase or by bulk mass transfer?, *Physica C* **435** (2006) 31-36.
- a3.** Polák, M., Kvitkovič, J., **Valeriánová, M.**, Chromik, Š., Mozola, P., Odier, P.: Contactless testing of mercury based thin films, *Physica C* **435** (2006) 41-45.
- a4.** Dujavová, A., **Valeriánová, M.**, Štrbík, V., Matkovičová, Z., Plesch, G.: The influence of the reaction conditions on the formation of Tl(Re)-Ba-Ca-Cu-O superconducting thin films by thallination in open system, *Central European J. Phys.* **5** (2007) 229-235.
- a5.** Matkovičová, Z., Štrbík, V., Plesch, G., **Valeriánová, M.**, and Chromik, Š.: Tl-based superconducting films prepared by aerosol spray deposition and thallinated in an open system, *Central European J. Phys.* (2007).
- a6.** Chromik, Š., **Valeriánová, M.**, Štrbík, V., Gaži, Š., Odier, P., Li, X., Xu, Y., Sobolewski, R., Hanič, F., Plesch, G., Beňačka, Š.: Hg-based cuprate superconducting films patterned into structures for ultrafast photodetectors, accepted to *Applied Surface Science*.
- a7. Valeriánová, M.**, Chromik, Š., Odier, P., Štrbík, V.: Role of the mercury pressure during reaction synthesis of Hg(Re)-based superconducting films, accepted to *Central European J. Phys.*
- a8.** Li, X., Khafizov, M., Chromik, Š., **Valeriánová, M.**, Štrbík, V., Odier, P., Sobolewski, R.: Ultrafast photoresponse dynamics of current-biased Hg-Ba-Ca-Cu-O superconducting microbridges, accepted to *IEEE Transaction on Applied Superconductivity*.

Summary

In the frame of my dissertation thesis we studied the conditions of the mercuration process with the aim of the improvement of the structural and the superconducting properties of the final films and the synthesis of the Hg-1223 phase possessing the highest critical temperature T_{C0} from all known superconducting materials.

For the fabrication of our thin films of the Hg-based superconductors we used a two step process including an RF magnetron sputtering of the amorphous precursor (Re-Ba-Ca-Cu-O) and an *ex situ* mercuration in a sealed quartz tube. R-plane sapphire with the CeO₂ buffer layer was used as a substrate in the majority of experiments.

The experiments were focused on the solution of these main difficulties:

- The increase of the reproducibility of the mercuration process studying the influence of the configuration of the mercuration on the structural and electrical properties of the prepared films. Optimization of the mercuration process.
- Study of the influence of the substrate and the buffer layer on the phase composition of the final films. Optimization of the phase composition of the films to obtain Hg-1223 phase with the best electrical properties.
- Patterning of the precursor films using lift-off process and the consequent mercuration of the patterned structure, the study of the prepared structures to find some practical applications.

New knowledge obtained during my work on the dissertation thesis:

1. Non-contact mercuration

The main difficulty in the fabrication of the thin Hg-based superconducting films is that in some cases, parts of the films were translucent indicating very small thickness. We suppose that this was caused by sticking of the films to the surface of the mercury source during the mercuration process and the contact between the precursor film and the source of the mercury makes the mercuration very unreproducible with a small recovery.

We developed a *new method for the mercuration* of the precursor films. We used a sample holder with the special shape made of porous alumina which provided no contact between the precursor film and the Hg source.

We studied the influence of the mercuration process on the structural and electrical properties of the films. The films prepared without contact between the precursor film and the source of the mercury were bi-axially textured Hg-1212 phase which is the evidence that the mercury is incorporated in the precursor film through the mercury vapour. When the films were prepared with a contact between the precursor films and the source of mercury, a dominating bi-axially Hg-1212 phase is also formed but another populations of grains is detected, suggesting that the contact caused the secondary nucleation centres. The critical temperatures in both methods were comparable in the range of 100-115 K. However, the non-contact mercuration is more reproducible thus more suitable for the preparation of thin superconducting films based on mercury for cryoelectronic applications.

We studied magnetic properties of the samples prepared by contact and non-contact mercuration. Using the Hall probe method in the static regime (persistent magnetization currents) we determined the critical current density in the self field $J_C = 2.1 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ and $J_C = 6.75 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$ for the samples 1 (contact mercuration) and 2 (non- contact mercuration), respectively. The J_C value was higher in the case of the film prepared by the contact mercuration

(sample 1); however the film prepared by non-contact mercuration (sample 2) was more homogenous than those prepared with the contact.

There is no report in the literature about the critical current densities of the Hg-based thin films prepared on the CeO₂ buffered R-plane sapphire. Only Stelzner and Schneidewind [23, 24] published the fabrication of the Hg-1212 phase on the R-plane sapphire with the CeO₂ using Tl-Hg cation exchange process. They used Tl-2212 films as the precursor films and the final films showed the critical current densities up to 6 MAcm² at 77 K in the self field. Our results are slightly lower but comparable to those obtained using Tl-Hg cation exchange process.

2. Study of the influence of the partial mercury pressure on the properties of the thin superconducting films based on mercury using non-contact mercuration

The partial pressure of the mercury is very important parameter influencing the synthesis of the Hg-based compounds. It depends on the total amount of the mercury in the reaction system and on the synthesis temperature. We tried to keep the partial pressure of oxygen constant by using the same amount of the HgO in the pellet source in every experiment so the partial mercury pressure was changed by the different amount of the liquid mercury in the sealed quartz tube. We studied the influence of the amount of the mercury in the reaction system on properties of the final films to find out the best conditions for the non-contact mercuration of our films. At 800 °C using low amount of the mercury (lower pHg) the textured parasitic phase Re_{2-x}Ba₄Ca_{1+y}O₁₂ is formed. The amount of this phase decreased with longer time of the mercuration and higher annealing temperature. The use of the higher amount of the mercury inhibited the creation of this phase even at lower synthesis temperature (800 °C) and also advanced the formation of the superconducting phase and improved the critical temperatures in the prepared films; however, higher amount of the mercury (higher pHg) did not provide the formation of the Hg-1223 phase on the CeO₂ buffered R-plane sapphire in our experimental conditions.

3. Influence of the CeO₂ buffer layer on the properties of the thin superconducting films based on mercury

The lattice mismatch ε between the film and the substrate (buffer layer) is one of the most important factors influencing the growth of the epitaxial films. The CeO₂ buffered R-plane sapphire substrate was used in our experiments. The lattice mismatch between the Hg-phase and CeO₂ is only 0.3 %. We found out that using high quality epitaxial buffer layer (60 nm thick) we can obtain only *c*-axis oriented Hg-1212 phase. We wanted to find out the influence of the thickness of the CeO₂ buffer layer on the structural and electrical properties of the Hg-based superconducting films. After the experiments with the CeO₂ films on the sapphire of different thickness (10, 70 and 120 nm) we found out that we can change the phase composition of the final Hg-based films varying the thickness of the CeO₂ buffer layer. Using very thin CeO₂ film (~ 10 nm) we can prepare Hg-1223

phase on the R-plane sapphire due to the diffusion (intercalation) of the Ca-Cu-O dislocations into the grains of the Hg-1212 and consequent transformation to the Hg-1223. In the case of the thicker buffer layers the amount of the Hg-1223 decrease because the buffer layers are relaxed thus the Ca-Cu-O material is excluded on the top of the film during the formation of the Hg-1212 phase and does not have access to the Hg-1212 grains to form Hg-1223 phase.

4. Superconducting structures

The combination of the Hg-based superconducting film with the sapphire substrate is highly desirable for cryoelectronic microwave applications. An important step at the fabrication of cryoelectronic structures on the mercury cuprates is the patterning technique. Hg-1212 films are susceptible to water or water-based chemicals used in the standard photolithography process making fabrication of Hg-1212 devices difficult.

To overcome these difficulties a lift off process based on the patterning of the (Re-Ba-Ca-Cu-O) precursor films was used. Other difficulties in the fabrication of the superconducting structures were high irreproducibility of the experiments, sticking of the films on the source pellet, ejection of some particles from the mercury source pellet to the surface of mercurated precursor structure and subsequent short-circuiting between the strips of the superconducting structures.

These problems were solved by the use of the non-contact mercuration. This method decreases considerably the amount of the particles originated from the source pellet and avoids stucked residua. Using this method we prepared HgBCCO superconducting structures suitable for coplanar structures usable as possible photodetectors and for microbridges where the direct patterning on Hg-1212 was avoided by patterning of the (Re-Ba-Ca-Cu-O) precursor film using a lift off technique.

High values of the critical temperatures (up to 110 K for the coplanar strips and microbridges, up to 120 K for limiter model structures) provide the stability of the superconducting properties and parameters (coherent length, energy gap, etc.) at the working temperature of the superconductor (77 K). We fabricated the coplanar structures where the the fast, ~ 90 -ps (system-limited), kinetic-inductive response, associated with the Cooper-pair breaking and quasiparticle recombination processes was observed as well as the model structures of the fault current limiters (~ 40 mm longs) without defects. The observed fast kinetic-inductive relaxation dynamics in our Hg-Ba-Ca-Cu-O devices make this material very promising for ultrafast photodetector applications. Obtained results suggest that the thin Hg-based superconducting films can find applications in the field of cryoelectronics.