

Normaalitilan etenemisnopeus suprajohtavissa
YBCO ohutkalvoissa

Pro Gradu
Turun yliopisto
Fysiikka
2024
LuK Samuel Mejia
Tarkastajat:
Prof. Petriina Paturi
FT Hannu Huhtinen

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

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

MEJIA, SAMUEL Normaalitilan etenemisnopeus suprajohtavissa YBCO ohutkalvoissa

Pro Gradu, 53 s., 2 liites.

Fysiikka

Marraskuu 2024

Suprajohteiden löytymisen jälkeen niille on keksitty useita erilaisia käyttökohteita, jotka hyödyntävät niiden ominaisuuksia. Yksi kehityksen alla oleva käyttökohde on fuusioreaktoreiden voimakkaat magneetit. Fuusioreaktori on kuitenkin hyvin raskas ympäristö suprajohtaville materiaaleille, sillä erilaiset häiriöt ympäristössä voivat saada aikaiseksi lämpöä. Jos tämä lämpö kasvattaa suprajohteen lämpötilaa niin suureksi, että suprajohtimen läpi kulkevat virrat ylittävät sen kriittisen virran arvon, muuttuu tämä lämminyt piste normaalitilaan. Tarpeeksi suuri lämpöpulssi luo ketjureaktion, jonka johdosta koko suprajohde muuttuu normaalitilaan, jos läpi kulkevalle virralle ei tehdä mitään. Pahimmassa tapauksessa tällainen siirtymä normaalitilaan voi hajottaa koko magneetin. Normaalitilaan siirtyminen sekä siirtymästä aiheutuvan ketjureaktion nopeus pitää ymmärtää hyvin, jotta tällaisilta tilanteilta voidaan välttyä.

Tässä tutkielmassa valmistettiin suprajohtavia $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ohutkalvoja CeO_2 -bufferoidulle metalliselle substraatille käyttäen laserhöyrystysmenetelmää. Ensin valmistettiin pieniä, $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ kokoisia, ohutkalvoja, joilla pyrittiin löytämään optimaalinen kasvatuslämpötila suurempaa $19\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ näytettä varten. Optimaalinen kasvatuslämpötila todettiin tutkimalla valmistettujen ohutkalvojen rakenteellisia ominaisuuksia röntgendifraktiolla ja suprajohtavia ominaisuuksia magnetometrillä. Samanlaiset tutkimukset suoritettiin myös optimaalisessa lämpötilassa valmistetulle pitkälle näytteelle. Näin saatiin hyvä käsitys pitkän näytteen homogeenisuudesta.

Tutkielmassa suunniteltiin, toteutettiin ja testattiin mittausjärjestelmä, jonka tehtävänä on mitata suprajohteessa kulkevan normaalitilan etenemisnopeus. Testinäytteen valmistuksen jälkeen suoritettiin mittauksia 0 T, 1 T ja 5 T magneettikentissä. Mittauksista saatiin määritettyä, kuinka normaalitila etenee eri virran arvoilla sekä kuinka paljon energiaa tarvitaan normaalitilan syntymiseen. Lisäksi mittaukset kertoivat, miten kyseiset suureet muuttuvat magneettikentässä.

Tämä tutkielma loi perustan normaalitilan etenemisnopeuden mittauksille suprajohtavissa ohutkalvoissa. Tulevissa jatkotutkimuksissa voidaan käyttää erilaisia näytteitä, jolloin saadaan paremmin tietoa normaalitilan etenemisnopeuteen vaikuttavista tekijöistä ja voidaan siten vaikuttaa suprajohteiden kestävyys erilaissa tulevaisuuden sovelluksissa.

Asiasanat: Suprajohtavuus, YBCO, normaalitila, NZPV, MQE

Sisällys

Johdanto	1
1 Suprajohteet	3
1.1 Yleiset ominaisuudet	3
1.2 Suprajohteiden teoria	4
1.2.1 Ginzburg-Landau-teoria	4
1.2.2 BCS-teoria	6
1.3 Suprajohteiden tyypit	7
1.3.1 Tyyppi I	7
1.3.2 Tyyppi II	7
1.4 YBCO	9
1.4.1 Metallisubstraatti	11
1.5 Suprajohteet äärimmäisissä olosuhteissa	12
1.5.1 Normaalitilan etenemisnopeus, NZPV	17
2 Käytetyt kokeelliset menetelmät	19
2.1 Laserhöyrystys	19
2.2 Röntgendiffraktio	21
2.3 Kalvojen kuviointi	22
2.4 Lankabondaus	23
2.5 PPMS	24
2.5.1 Magneettiset mittaukset	24
2.5.2 Resisttiiviset mittaukset	25
3 Laserhöyrystyksen optimointi	26
3.1 Lämpötilan optimointi 5 mm × 5 mm kokoisille kalvoille	26
3.2 19 mm × 10 mm kokoisen kalvon analysointi	31

4	NZPV:n mittaaminen	34
4.1	Mittauslaitteisto	34
4.2	Mittauslaitteiston testaus	36
4.2.1	Mittauksen testinäyte	36
4.2.2	Mittauksen rakenne	38
4.2.3	Mittausten tulokset	43
5	Tulosten tulkinta	44
6	Yhteenveto	48
A	Mittauslaitteiston hallintaa varten suunniteltu	
	LabVIEW-ohjelma	A-1

Johdanto

Suprajohdetutkimus sai alkunsa, kun H. K. Onnes tutki vuonna 1911 kuinka elohopeanäytteen resistanssille käy, jos sitä jäähdyttää nestemäisellä heliumilla. Hän havaitsi, että 4,15 K:n alapuolella elohopean dc-resistanssi putosi mittaustarkkuuden rajoissa nolnaan [1]. Näitä matalan lämpötilan suprajohteita (engl. low temperature superconductor, LTS) tutkittiin yli 70 vuotta. Ensimmäisen korkean lämpötilan suprajohteen (engl. high temperature superconductor, HTS) löytäminen vuonna 1986 oli suuri askel eteenpäin suprajohdetutkimuksessa [2]. Noin 40 vuotta korkean lämpötilan suprajohteiden löytämisen jälkeen ollaan päädytty tilanteeseen, jossa korkean lämpötilan REBCO (engl. rare-earth barium copper oxide) suprajohtimia tuotetaan satoja kilometrejä vuodessa [3].

Koska suprajohteissa kulkevat virrat kulkevat ilman resistanssia, pystytään niistä valmistamaan hyvin voimakkaita magneetteja. Esimerkiksi CERNin hiukkaskiihdytimissä sekä magneettikuvantamisessa hyödynnetään suprajohdemagneetteja. Nämä kuitenkin perustuvat matalan lämpötilan suprajohteisiin NbTi (9 K) ja Nb₃Sn (18 K). Matalan lämpötilan suprajohteiden ongelmana on se, että ne toimivat vain hyvin kapealla lämpötilavälillä eivätkä kestä suuria magneettikenttiä. Lisäksi niiden jäähdyttämiseen joudutaan käyttämään nestemäistä heliumia, jonka hankkiminen on kallista. [4]

Korkean lämpötilan suprajohteita hyödyntävät laitteet toimivat paljon paremmin verrattuna samanlaisiin laitteisiin, jotka hyödyntävät muita materiaaleja. Tämä johtuu siitä, että suprajohteissa on korkeat kriittiset virrantiheydet eikä niissä synny lämpöhäviötä [5]. HTS johtimilla pystytään tuottamaan hyvin korkeita magneettikenttiä suhteellisen pienellä energialla. Tähän mennessä on pystytty kehittämään suprajohtimia, joilla virrantiheys on yli $1000 \frac{\text{A}}{\text{mm}^2}$ 20 K lämpötilassa ja 20 T magneettikentässä. Tällaisia johtimia pystytään hyödyntämään esimerkiksi voimakkaampien magneettien kehityksessä [6]. Esimerkiksi suprajohdemagneetti, joka

pystyy tuottamaan 26,4 T magneettikentän, on onnistuttu rakentamaan [7]. Lisäksi hyödyntämällä muitakin materiaaleja on rakennettu suprajohtava hybridimagneetti, joka pystyy saavuttamaan 45 T magneettikentän [8]. Suprajohteiden tuleviksi sovel-luskohteiksi on suunniteltu esimerkiksi fuusioreaktoreita, hiukkaskiihdyttimiä sekä magneettikuvauslaitteita [9–11]. Korkean lämpötilan suprajohteille nähdään paljon käyttökohteita tulevaisuudessa, mutta niiden ominaisuuksia ei tunneta niin hyvin, että vahingoilta voitaisiin välttyä.

Yksi suurimmista ja tärkeimmistä haasteista HTS magneettien suojelemiseksi on kehittää toimiva järjestelmä, joka havaitsisi suprajohteessa tapahtuvan nopean siir-tymän normaalitilaan (engl. quench). Jotta tämä olisi mahdollista, HTS materiaalien ominaisuudet pitää ymmärtää niin hyvin kuin mahdollista. Näihin ominaisuuksiin kuuluvat esimerkiksi normaalitilan etenemisnopeus (engl. normal zone propagation velocity, NZPV) sekä kuinka materiaali reagoi tietynlaiseen ulkoiseen ärsykkeeseen. [12]

Tässä tutkielmassa laserhöyrystyssysteemiä muokattiin sellaiseksi, että saatiin valmistettua pidempiä suprajohdenäytteitä. Muutosten takia näytteiden valmistus piti optimoida. Lisäksi suunniteltiin, toteutettiin ja testattiin mittalaite, jolla pystyy havaitsemaan ja määrittämään suprajohteiden NZPV:n. Mittalaitteen testaamista varten tehtiin testinäyte, jonka avulla suoritettiin laitteen alustavat testit. Työn tarkoitus oli kehittää systeemi, jolla saadaan mitattua NZPV:tä mahdollisimman pitkistä näytteistä.

1 Suprajohteet

1.1 Yleiset ominaisuudet

Ideaalinen suprajohde on materiaali, jolla on kaksi kaikille suprajohteille yhteistä ominaisuutta. Nämä ominaisuudet ovat nolaresistanssi sekä täydellinen diamagneettisuus. Täydellinen diamagneettisuus tarkoittaa, että materiaalin magneettinen susceptibiliteetti on $\chi = -1$. Nämä ominaisuudet ilmenevät kuitenkin vasta tietyn lämpötilan alapuolella. Tätä lämpötilaa kutsutaan suprajohteiden kriittiseksi lämpötilaksi T_c . Kriittistä lämpötilaa korkeammassa lämpötiloissa suprajohteissa esiintyy resistanssia ja tavallisesti ne ovat aika huonoja johteita. [13]

Täydellinen diamagneettisuus vastaa sitä tilannetta, ettei suprajohde päästä ulkoista magneettikenttää sisälleen. Tällöin tarkastelemalla suprajohteen sisäisen magneettikentän, ulkoisen magneettikentän ja magnetisaation välistä relaatiota

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}(1 + \chi) = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (1)$$

missä \mathbf{B} on suprajohteen sisäinen magneettikenttä, μ_0 on tyhjiön permeabiliteetti, \mathbf{H} on ulkoinen magneettikenttä, χ on magneettinen susceptibiliteetti ja \mathbf{M} on magnetisaatio, nähdään että magnetisaatio suprajohteessa on yhtä suuri ja päinvastainen ulkoiseen magneettikenttään nähden. Tämän seurauksena ulkoinen magneettikenttä ei pääse suprajohteen sisälle [13]. Tämän ilmiön havaitsi ensimmäisenä Walther Meissner vuonna 1933, jonka johdosta sitä kutsutaan Meissnerin ilmiöksi [14]. Ideaalitapauksessa magneettikenttä pysyisi kokonaan suprajohteen ulkopuolella, mutta osa magneettikentästä pääsee myös suprajohteen sisälle. Suprajohteille on määritetty transitiokerroksen paksuus, jota kutsutaan tunkeutumissyvyudeksi λ (engl. penetration depth). Tunkeutumissyvyys kertoo kuinka nopeasti magneettikenttä putoaa alkuperäisestä arvostaan nolaa suprajohteen sisällä noudattaen eksponenttilakia

$$B(r) \approx B_{\text{app}} e^{-\frac{R-r}{\lambda}}, \quad (2)$$

missä $B(r)$ on magneettikentän voimakkuus tietyllä syvyydellä suprajohteessa, B_{app} on suprajohteeseen kohdistettu magneettikenttä, R on suprajohtavan materiaalin säde, r on tarkasteltava syvyys suprajohteessa ja λ on tunkeutumissyvyys. [13]

Jos magneettikenttä on niin voimakas, ettei suprajohde pysty pitämään sitä ulkopuolella, päätyy suprajohde normaalitilaan. Tätä magneettikentän arvoa kutsutaan suprajohteen kriittiseksi magneettikentäksi B_c . Suprajohteilla on myös kriittisen virran arvo I_c , jonka ylittyminen siirtää suprajohteen normaalitilaan. Suprajohteiden tapauksessa yleisesti puhutaan ja tutkitaan kriittistä virrantiheyttä J_c , joka kertoo virran suuruuden pinta-alayksikköä kohti. [13]

Suprajohteiden kriittiset lämpötilat jakavat ne matalan lämpötilan suprajohdeiksi ja korkean lämpötilan suprajohdeiksi. Ennen ensimmäisten korkean lämpötilan suprajohteiden löytämistä vuonna 1986 kaikkien suprajohteiden kriittiset lämpötilat olivat alle 30 K [15]. Joidenkin LTS:ien kriittiset lämpötilat saavutetaan käyttämällä nestemäistä heliumia (4,15 K), mutta toisenlaisia jäähdytysmenetelmiä vaaditaan vielä matalampien kriittisten lämpötilojen saavuttamiseen. HTS:illä kriittiset lämpötilat voidaan saavuttaa käyttämällä nestemäistä typpeä (77 K). Nykyään korkein kriittinen lämpötila normaaleissa olosuhteissa on $\text{Hg}_{12}\text{Tl}_3\text{Ba}_{30}\text{Ca}_{30}\text{Cu}_{45}\text{O}_{127}$ yhdisteellä, jonka $T_c=138$ K. Olosuhteiden muuttaminen voi saada jotkin aineet suprajohtaviksi. Esimerkiksi LaH_{10} :n todella korkea kriittinen lämpötila $T_c=259$ K saavutetaan vasta 170 GPa paineessa [16]. Koska suprajohteiden olosuhteet ovat haastavia pelkästään lämpötilojen takia, keskittyvät sovellukset suprajohdeisiin, jotka toimivat muuten normaaleissa olosuhteissa.

1.2 Suprajohteiden teoria

1.2.1 Ginzburg-Landau-teoria

Ginzburg-Landau-teoria (GL-teoria) on fenomenologinen teoria, joka selittää suprajohteiden ominaisuuksia. Teorian esittivät Ginzburg ja Landau vuonna 1950. Teo-

riassa oletetaan, että suprajohtavassa tilassa virtaa kuljettavat supraelektronit (engl. super electrons). Suprajohtavuus kuvataan kompleksisten järjestysparametrien Ψ avulla. Järjestysparametrilla ei suoraan ole fysikaalista merkitystä, mutta $|\Psi|^2$ on verrannollinen supraelektronien tiheyteen. Transitiolämpötilan kohdalla supraelektroneja alkaa muodostua materiaaliin ja niiden määrä kasvaa lämpötilan laskiessa. [13]

Gibbsin vapaata energiaa käytetään suprajohteiden ominaisuuksien tarkasteluun, sillä se on jatkuva normaalitilan ja suprajohtavan tilan välisen transition yli. Tasapainotilassa suprajohde jakaa virtansa niin, että vapaa energia minimoituu. Ginzburg ja Landau olettivat, että lähellä transitiota takaisin normaalitilaan Gibbsin vapaa energia tilavuutta kohti $G_s[\Psi]$ voidaan ilmaista järjestysparametrin lokaalina funktiona. Kyseisen funktion integrandin derivaatta järjestysparametrin kompleksikonjugaatin suhteen antaa ensimmäisen GL-yhtälön

$$\frac{1}{2m^*} (i\hbar\nabla + e^*\mathbf{A})^2 \Psi + a\Psi + b|\Psi|^2\Psi = 0, \quad (3)$$

missä m^* on supraelektronien massa, i on imaginääriyksikkö, \hbar on redusoitu Planckin vakio, e^* on supraelektronien varaus, \mathbf{A} on magneettinen vektoripotentiaali, Ψ on järjestysparametri ja a sekä b ovat vakioita. Derivoimalla Gibbsin vapaa energia magneettisen vektoripotentiaalin suhteen saadaan toinen GL-yhtälö

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) + \frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) + \frac{e^{*2}}{m^*} \mathbf{A}|\Psi|^2 = 0, \quad (4)$$

missä Ψ^* on järjestysparametrin kompleksikonjugaatti. GL-teoria antaa kaksi kytettyä differentiaaliyhtälöä, joissa on mukana järjestysparametri sekä vektoripotentiaali. Nämä voidaan yhtälöistä ratkaista, jolloin saadaan selville suprajohtavan tilan ominaisuuksia. Yleisesti nämä yhtälöt ratkaistaan numeerisesti. GL-yhtälöt voidaan esittää myös normeeratussa muodossa, jolloin normalisaatiossa käytetään parametreina magneettivuon kvanttia Φ_0 (engl. flux quantum) eli fluxoidia (engl. fluxoid), koherenssipituutta ξ (engl. coherence length) sekä tunkeutumissyvyyttä λ_L . Mag-

neettivuon kvantti $\Phi_0 = \frac{h}{e^*}$ kertoo kuinka magneettivuo on kvantittunut suprajohteessa. Koherenssipituus vastaa pituutta, jonka sisällä järjestysparametri muuttuu suprajohteessa havaittavasti. Supraelektronien tiheys on tällöin muuttunut nolasta vakioksi. Tunkeutumissyvyys kertoo kuinka ulkoinen magneettikenttä pienenee syvemmälle mentäessä. Normalisaatiota tehdessä määritellään myös Ginzburg-Landau parametri $\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi}$. Kyseistä parametriä voidaan käyttää tunnistamaan suprajohteen tyyppi. Jos $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$, on kyseessä tyyppin I suprajohde. Tyyppin II suprajohteella $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$. [13]

1.2.2 BCS-teoria

Tämänhetkinen teoria, jolla selitetään suprajohteiden ominaisuuksia mikroskooppisella tasolla on BCS-teoria (Bardeen-Cooper-Schrieffer), jonka esittivät J. Bardeen, L. Cooper ja J. R. Schrieffer vuonna 1957. Teoria selittää matalan lämpötilan suprajohteiden ominaisuudet, mutta ei pysty selittämään kaikkia korkean lämpötilan suprajohteiden ominaisuuksia. Ginzburg-Landau-teoria on johdettavissa BCS-teoriasta. [13]

BCS-teoria pohjautuu siihen, että elektronit muodostavat Cooperin pareja suprajohtavassa tilassa (engl. Cooper pairs), jolloin elektronit saavuttavat matalamman energiatiilan kuin normaalisti olisi mahdollista. Cooperin pari koostuu kahdesta elektronista, jotka vuorovaikuttavat keskenään virtuaalisen fononin välityksellä. Kyseinen vuorovaikutus on voimakkaimmillaan, kun elektroneilla on vastakkaiset spinit sekä yhtä suuret ja vastakkaissuuntaiset liikemäärät. Kyseinen vuorovaikutus kasvattaa elektronien liike-energiaa, mutta laskee potentiaalienergiaa, jolloin kokonaisenergia laskee. Tämä energiaero voidaan esittää suprajohteen energia-aukkona 2Δ (engl. superconducting energy gap). Cooperin parin rikkomiseen tarvitaan näin ollen 2Δ :n verran energiaa. BCS-teoria ennustaa, että energia-aukon ja kriittisen lämpötilan

välillä on yhteys

$$3,5k_{\text{B}}T_{\text{c}} = 2\Delta(0), \quad (5)$$

missä k_{B} on Boltzmannin vakio, T_{c} on kriittinen lämpötila ja $2\Delta(0)$ on energia-aukon suuruus lämpötilassa $T = 0$ K. BCS-teorian mukaan kriittisen lämpötilan suuruus kertoo suoraan Cooperin parien välisen vuorovaikutuksen voimakkuudesta. [17]

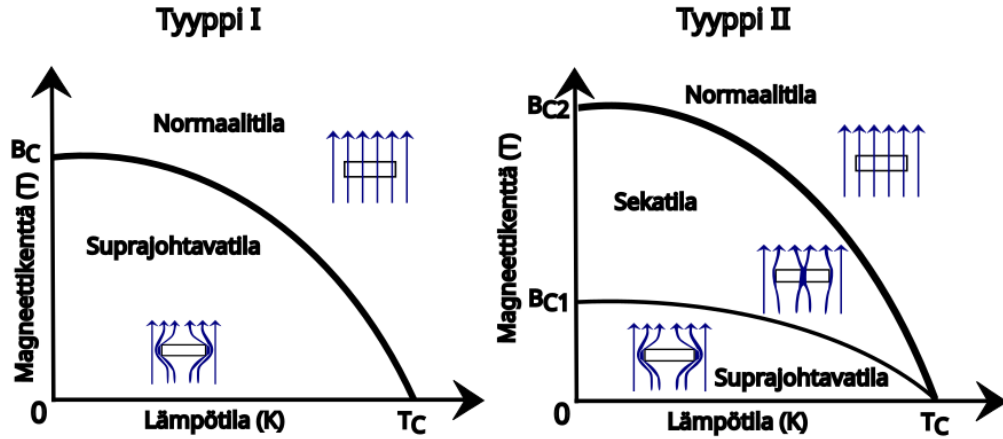
1.3 Suprajohteiden tyypit

1.3.1 Tyypin I

Tyypin I suprajohteiden koherenssipituus on suurempi kuin niiden tunkeutumissyvyys. Näin ollen ei ole energettisesti edullista muodostaa sekatilaa normaalitilan ja suprajohtavan tilan välille. Tyypin I suprajohteet koostuvat kaikista suprajohtavista alkuainesta paitsi niobiumista. Ideaalinen tyypin I suprajohde ei päästä magneettikenttää ollenkaan sisälleen. Jos magneettikenttä läpäisee suprajohteen, muuttuu se takaisin normaalitilaan. Korkeiden virrantiheyksien kuljettamiseksi suprajohteessa, johtimen halkaisijan on oltava pienempi kuin kyseisen materiaalin tunkeutumissyvyys. Tyypin I suprajohteiden tapauksessa tämä halkaisija olisi noin 50 nm, mikä ei ole kovin käytännöllistä. Sovellukset kohdistuvatkin tyypin II suprajohteisiin. [13]

1.3.2 Tyypin II

Kun suprajohteen tunkeutumissyvyys on suurempi kuin sen koherenssipituus, puhutaan tyypin II suprajohteesta. Tällöin tulee energettisesti edullisemmaksi päästää magneettivuota kvantittuneessa muodossa materiaalin läpi, kun ylitetään alempi kriittinen magneettikenttä B_{c1} . Kuvassa 1 on esitetty kuinka tyypin I ja tyypin II suprajohteiden käyttäytyminen eroaa toisistaan, kun magneettikenttää ja lämpötilaa muutetaan. Lisäksi kuvassa esitetään kuinka magneettikenttä käyttäytyy suprajohteen ympärillä eri faaseissa. Magneettivuon kvantit ilmenevät vortekseina (engl.



Kuva 1: B–T faasidiagrammi tyypin I ja tyypin II suprajohteista.

vortex) suprajohtavassa hilassa. Vorteksit koostuvat suprajohtavasta materiaalista, jolla on normaalitilassa oleva ydin, jonka kautta magneettikenttä kulkee. Alemmat kriittiset kentät ovat sovelluskäytössä oleville tyypin II suprajohteille 10–20 mT luokkaa. Tyypin II suprajohteet ovat metalliseoksia ja yhdisteitä. [4, 13]

Magneettikentillä, jotka ovat hieman alemmaa kriittistä kenttää korkeampia, magneettikenttä suprajohteen sisällä on voimakas vorteksien normaaliytimissä ja pienee etäisyyden kasvaessa ytimestä. Paljon suuremmilla kentillä vortekseja on paljon enemmän, jolloin ne alkavat olemaan limittäin ja kenttä suprajohteessa tulee voimakkaaksi kaikkialla. Lopuksi saavutetaan korkeampi kriittinen magneettikenttä B_{c2} , jolloin päädytään normaalitilaan. [13]

Vorteksit vuorovaikuttavat keskenään Lorentzin voiman vaikutuksesta

$$\mathbf{F} = \mathbf{J}_i \times \Phi_j, \quad (6)$$

missä \mathbf{F} on voima, \mathbf{J}_i on yhden vorteksin virrantiheys ja Φ_j toisen vorteksin magneettivuono. Vorteksien välinen vuorovaikutus on repulsiivinen eli ne pyrkivät mahdollisimman kauaksi toisistaan. Suprajohteessa kulkeva virta vuorovaikuttaa vorteksien kanssa myös Lorentzin voiman takia. Suprajohteeseen syötetty virta saa vorteksit liikkumaan. Tämä vorteksien liike ilmenee resistanssina. Vortekseja voidaan pyrkiä

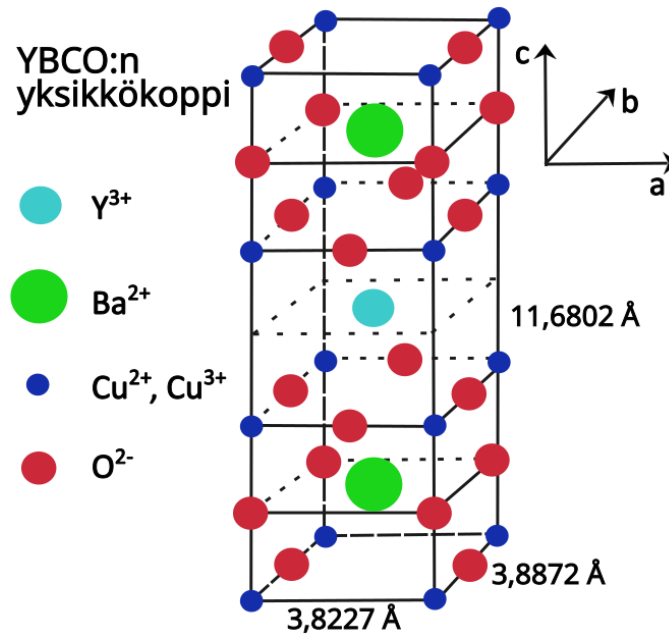
lukitsemaan paikoilleen lukkiutumiskeskuksilla (engl. pinning centers), jolloin saadaan kuljetettua suurempi virta suprajohteen läpi [13]. Lukkiutumiskeskkukset voivat olla luonnollisia (engl. natural defects) tai keinotekoisia (engl. artificial pinning centers, APC) [18].

Tyypin II ylemmät kriittiset kentät ovat paljon suurempia kuin tyypin I kriittiset kentät. Tyypin II kentät voivat olla 100 T luokkaa, kun vastaavasti tyypin I kentät ovat alle 1 T suuruisia [15]. Tyypin II suprajohteilla ilmenee täydellistä diamagneettisuutta vain alemman kriittisen kentän alapuolella. Suprajohteet, joita käytetään sovelluksissa kuljettavat suuria virtoja ja usein toimivat korkeissa magneettikentissä, joten niiden on oltava tyypin II suprajohteita. Laajempien sovellusten esteenä ovat olleet hinta, materiaalien ominaisuudet sekä nestemäisen heliumin aiheuttamat ongelmat kuten lämpötila sekä saatavuus [13].

1.4 YBCO

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO) on yksi tyypin II toisen sukupolven korkean lämpötilan REBCO suprajohteista [19]. Se löydettiin vuonna 1987 ja sen kriittinen lämpötila on $T_c = 92 \text{ K}$ [20]. YBCO:n yksikkökopin rakenne on esitetty kuvassa 2. YBCO:n hilaparametrit ovat $a = 3,82 \text{ \AA}$, $b = 3,89 \text{ \AA}$ ja $c = 11,68 \text{ \AA}$ ja kerrosrakenne on $\text{CuO}-\text{BaO}-\text{CuO}_2-\text{Y}-\text{CuO}_2-\text{BaO}$ [15]. YBCO on monimutkainen kerrosrakenteinen perovskiitti, joka on keskittynyt yttriumtason ympärille. Supravirta kulkee CuO_2 -tasoissa ja BaO - sekä CuO -tasot toimivat varauksien lähteinä [4]. CuO -tasoja kutsutaan myös CuO -ketjuiksi (engl. CuO -chains), sillä kupari- ja happiatomit muodostavat ketjuja hilaparametrin b suunnassa [13].

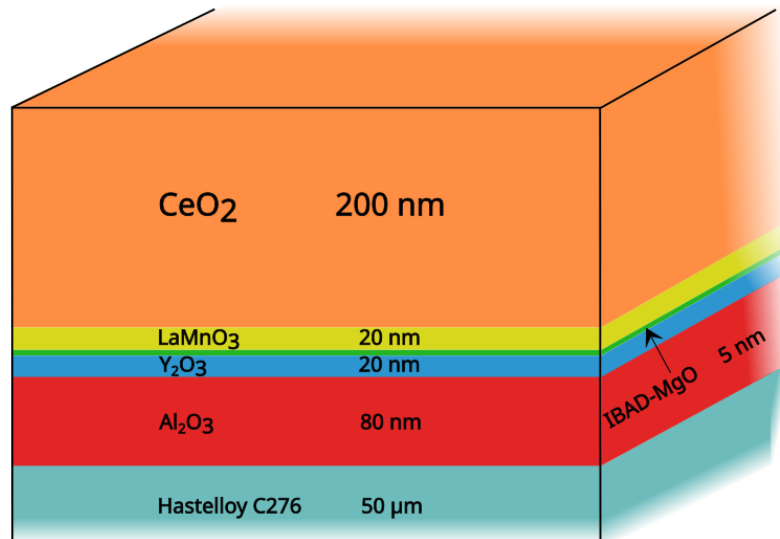
YBCO:a halutaan hyödyntää teollisuudessa, sillä niistä valmistetuilla johtimilla ja ohutkalvoilla on ominaisuuksia, jotka ovat hyödyllisiä sovelluksia ajatellen. YBCO:lla on korkea kriittinen virrantiheys laajalla lämpötila-alueella sekä suurissa magneettikentissä. LTS:illä nämä ominaisuudet ovat paljon heikompia, jolloin syste-



Kuva 2: YBCO:n yksikkökoppi.

min jossa suprajohteita käytetään on oltava paljon tarkemmin kontrolloitu [12, 19]. YBCO:n kaltaisten tyyppin II korkean lämpötilan suprajohteiden takia on pystytty kehittämään magneetteja, joilla on korkeampi kryostabiliteetti, kriittinen virrantiheys, toimintalämpötila sekä kriittinen magneettikenttä [21].

Anisotrooppisen kerrosrakenteensa takia YBCO:n suprajohtavat ominaisuudet ovat parempia, kun siihen kohdistuva magneettikenttä on yhdensuuntainen kerrosrakenteen kanssa eli ab -tason suuntainen. Tähän ei kuitenkaan sovelluksissa ole aina mahdollista päästä, jolloin sovellukset suunnitellaan käyttäen heikompia suprajohtominaisuuksia, jotka YBCO:lla on kohtisuorassa kentässä [4]. YBCO:n käyttöä rajaa sen hauras keraaminen rakenne, kuten kaikkia muitakin tunnettuja korkean lämpötilan suprajohteita. Tämä vaikeuttaa HTS:ien käyttöä esimerkiksi energiasovelluksissa, joissa vaaditaan joustavia kaapeleita. Tähän ratkaisua on etsitty kehittämällä päällystettyjä suprajohtimia (engl. coated conductors), joissa YBCO on kasvatettu ohutkalvona puskurimetallisubstraatin päälle. Kaupallisesti tuotetut korkean lämpötilan suprajohteet ovat päällystettyjä suprajohtimia. YBCO:n rakenne voi olla



Kuva 3: Työssä käytetty bufferoitu metallisubstraatti.

joko tetragonaalinen tai ortorombinen. Vain orthorhombinen yhdiste on suprajohtava. YBCO:n happipitoisuus määrää sen kumpi rakenne on kyseessä. Jos yhdisteen happipitoisuus on alle 6,4, materiaali on tetragonaalinen, koska happiatomeista on puutetta CuO-ketjuissa. Korkein kriittisen lämpötilan arvo saadaan, kun YBCO:n happipitoisuus on 6,9 [18].

1.4.1 Metallisubstraatti

Työssä käytetty substraatti on CeO₂ bufferoitu metalli, jonka rakennetta on havainnollistettu kuvassa 3. Kyseinen substraatti on valmistettu käyttäen IBAD-menetelmää (engl. ion-beam-assisted deposition). IBAD-menetelmässä oksidikerros, joka tässä tapauksessa on MgO, kasvatetaan monikiteisen ei-magneettisen nikkelseoksen päälle. Samalla ionisuihku aikaansaa biaksiaalisesti teksturoituneen rakenteen kasvavaan kerrokseen hyödyntäen orientaatiovalikoivaa etsausta (engl. orientationally selective etching) [22]. Tässä tapauksessa kyseinen nikkelseos on Hastelloy C276 -metalliseos, joka on valikoitunut YBCO:n substraatiksi sopivien mekaanisten ominaisuuksiensa ansiosta [19]. Al₂O₃- ja Y₂O₃-kerrokset toimivat puskurikerroksina, joilla pyritään

välttämään suprajohdekerrokselle haitalliset kontaminaatiot sekä tarjoamaan parempi alusta epitaksiaaliselle kasvulle [15, 19]. YBCO:a ei voida kuitenkaan suoraan kasvattaa MgO:n päälle, sillä hilarakenteellinen eroavaisuus MgO (100):n ja YBCO (100):n välillä on 9,3 %. Tämän eron minimoimiseksi LaMnO₃-kerros on lisätty osaksi substraattia [23]. Päällimmäisenä kerroksena on CeO₂, mikä on hyvin yleisesti käytetty puskurikerros YBCO-ohutkalvojen valmistuksessa sekä yksittäiskiteisten substraattien kanssa, että metallisubstraattien kanssa. Tämä johtuu siitä, että YBCO:n yksikkökopin diagonaalien ja CeO₂:n hilavakion $a = b = c = 5,411 \text{ \AA}$ välinen ero on hyvin pieni, jolloin se toimii hyvänä kasvatusalustana YBCO:lle. Lisäksi CeO₂ lämpölaajenee hyvin samalla tavalla kuin YBCO ja sillä on hyvä kemiallinen yhteensopivuus YBCO:n kanssa korkeissa kasvatuslämpötiloissa [23, 24].

1.5 Suprajohteet äärimmäisissä olosuhteissa

Korkean lämpötilan suprajohteista valmistettuja magneetteja on suunniteltu käytettävän esimerkiksi tokamakeissa [9]. Tokamak on fuusioreaktori, joka käyttää korkeita magneettikenttiä plasman hallitsemiseen toisin kuin auringossa, jossa plasmaa hallitaan painovoiman avulla [25]. Tokamakit ovat suprajohteille hyvin hankalia ympäristöjä, sillä niissä on korkeat sähkömekaaniset kuormitukset (engl. electromechanical stresses), vahvat induktiiviset kytkennät, plasmahäiriöitä sekä odottamattomia lämpökuormia. Magneetti pitäisi suunnitella niin, että se kestäisi kaikki edellä mainitut ympäristön aiheuttamat häiriöt, mutta näin ei kuitenkaan käytännössä ole. Jos nopea siirtyminen suprajohtavasta tilasta normaalitilaan tapahtuu, eikä sitä havaita riittävän nopeasti, se voi aiheuttaa vaurioita magneetille korkeiden lämpötilan nousujen sekä termisesti aiheutettujen rasitusgradienttien johdosta. Vaurioitumisen jälkeen kela pitää joko korjata tai kokonaan vaihtaa [21]. Nopeasta normaalitilaan siirtymisestä selviäminen vahingotta on yksi hyvin tärkeistä turvallisen ja luotettavan suprajohtemagneetin piirteistä [26].

HTS-laitteita halutaan suojella vahingoittumiselta, sillä niiden korjaaminen on hyvin kallista. Laitteiden suojaamisessa keskitytään esimerkiksi ylikuumentumiseen, korkeisiin sisäisiin jännitteisiin (engl. arcing) sekä ylikuormitukseen [27]. Suprajohtavan materiaalin nopea siirtymä normaalitilaan on yksi suurimmista fuusiomagneetteja haittaavista ongelmista. REBCO-johdinten kehitys on ollut hyvin keskitynyt kriittisen virran maksimointiin sekä magneettikentässä että korkeammassa lämpötilassa. Mekaanisiin ominaisuuksiin, vakauttamiseen (engl. stabilization) sekä homogeenisuuteen on keskitytty selvästi vähemmän [9]. HTS-keloissa suuri osa kelaan varastoituneesta magneettisesta energiasta muuttuu lämmöksi, jos kela päätyy normaalitilaan. Tämä lämpö pitää saada joko tasaisesti jaettua koko kelalle tai poistettava siitä, jotta vältetään vahingoittamasta kela [5].

Suprajohteen muuttuminen normaalitilaan sen kuljettaman virran takia on nimeltään Silsbee-ilmiö (engl. Silsbee effect). Jos johtimessa kulkee niin suuri virta, että johtimen uloin osa muuttuu normaalitilaan, jäljelle jäävä suprajohtava osa on selvästi pienempi johdin. Tässä pienemmässä johtimessa kulkee kuitenkin yhä sama virta, joka sai jo suuremmastakin johtimesta osan muuttumaan normaalitilaan. Näin ollen koko johdin tulee päätymään normaalitilaan [13]. Nykyiset suprajohtimien valmistusmenetelmät tekevät niistä epähomogeenisia, jolloin niiden kriittiset virrat voivat vaihdella paikallisesti jopa 20 %. Jos suprajohtavassa johtimessa kulkeva virta on lähellä kriittistä arvoa, voi paikallinen siirtymä normaalitilaan tapahtua. Jos tähän ei puututa tarvittavan nopeasti, aiheutuu siitä vaurioita laitteistolle [28]. Adiabaattista normaalitilaan siirtymistä suprajohteessa kuvaa differentiaaliyhtälö

$$C(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot [\kappa(T) \nabla T] + g_j(T), \quad (7)$$

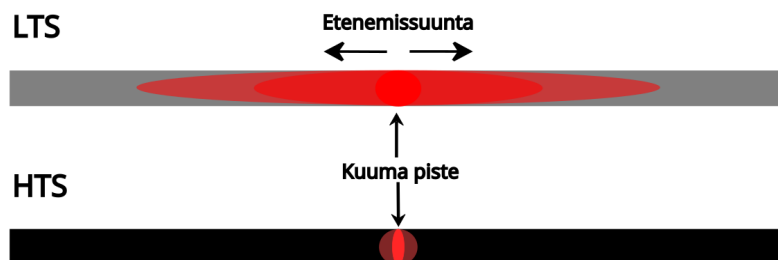
missä C on ominaislämpökapasiteetti tilavuusyksikköä kohti, $\frac{\partial T}{\partial t}$ on lämpötilan aikaderivaatta, $\kappa(T)$ on suprajohteen lämmönjohtavuus ja $g_j(T)$ on resistiivisestä lämpöämisestä aiheutuva termi. Yhtälön vasenpuoli kuvaa suprajohteen sisäisen energiatihedyyden muutosta ja oikean puolen ensimmäinen termi lämmön johtumista supra-

johteessa [29].

Virtojen epähomogeenisuus hankaloittaa normaalitilan etenemisen simulointia ja voi pahimmassa tapauksessa simuloida prosessin ihan väärin, ellei kaikkia suprajoh- teiden ominaisuuksia ole otettu hyvin huomioon [30]. HTS-materiaalien ominaisuuksien ymmärtäminen on hyvin kriittisessä roolissa, jos halutaan välttyä vahingoilta, joita materiaalin nopea siirtymä normaalitilaan aiheuttaisi. Termiset, mekaaniset sekä sähkömagneettiset kuormitukset voivat vapauttaa energiaa tietyssä kohtaa supra- johdetta, jolloin tämä tietty paikallinen alue muuttuu normaalitilaan [19].

Paikallinen lämpötilan nousu voi aiheuttaa kuuman pisteen (engl. hot spot), jossa lämpötila on korkeampi kuin muualla materiaalissa. Tällä alueella on mah- dollista, että materiaalin kriittinen virta laskee pienemmäksi kuin materiaalin läpi kulkeva virta. Jotta tällä alueella pysyttäisiin yhä suprajohtavassa tilassa, suprajoh- tavan kalvon metallikerroksen kautta lähtee kulkemaan se osa virrasta, jonka takia kriittinen virta ylittyisi. Tämä ylimääräinen virta aiheuttaa metallissa energiahäviö- tä, joka ilmenee lämpönä. Termisen johtumisen vuoksi osa lämmöstä absorboituu kalvoon ja diffusoituu kuumen pisteen reunoille. Jos syntyvä lämpö on määrältään pienempi kuin diffusoituva lämpö, kuumen pisteen lämpötila pienenee, kunnes koko piste loppujen lopuksi päättyy takaisin systeemin normaaliin lämpötilaan. Tätä kut- sutaan takaisinkääntyväksi siirtymäksi (engl. reentrant quench). Jos syntyvä lämpö on enemmän kuin mitä pisteestä siirtyy pois, alkaa piste lämmetä. Lämpötilan kas- vaessa piste muuttuu koko ajan enemmän normaalitilaan samalla muuttaen vierei- siä alueitaan myös normaalitilaan. Loppujen lopuksi koko suprajohde on päätynyt normaalitilaan, jos suprajohteen läpi on kulkenut koko ajan sama virta. [19]

Magneeteissa, jotka on rakennettu käyttäen yleisesti käytössä olevia LTS:iä ku- ten NbTi:tä sekä Nb₃Sn:aa, kriittisen virran ylittyessä virta kohdistetaan normaali- metallikerrokseen esimerkiksi kupariin. Tällöin suprajohde muuttuu normaalitilaan ja tämä normaalitila laajenee nopeasti koko johtimen pituudella päättyen siihen,



Kuva 4: Kuuman pisteen eteneminen matalan ja korkean lämpötilan suprajohteissa.

että koko magneetti muuttuu normaalitilaan. LTS-johtimilla koko johdin muuttuu normaalitilaan millisekuntien aikaskaalassa. Koska prosessi on niin nopea, magneetteihin on kehitetty havainnointilaitteita, joilla onnistutaan välttämään termiset vahingot magneetille. HTS:llä tämä muutos on paljon hitaampi. Jos muutos normaalitilaan havaittaisiin samalla tavalla, olisi kuuman pisteen lämpötila jo niin suuri, ettei vahingoilta voitaisi välttyä [26]. Kuvassa 4 on esitetty kuinka kuumat pisteet etenevät matalan ja korkean lämpötilan suprajohteissa. Kuuman pisteen lämpö on HTS:n tapauksessa keskittynyt paljon pienemmälle alueelle. Tämä johtaa siihen, että lämpötilagradientit HTS:ssä ovat paljon suurempia kuuman pisteen läheisyydessä. Suprajohtava magneetti on itseänsä suojeleva (engl. selfprotecting), jos normaalitila leviää nopeasti lähes koko magneettiin. Mitä suurempi osuus magneetista siirtyy normaalitilaan, eli varastoitunut magneettinen energia dissipoituu, sitä matalampi on magneetin lopullinen lämpötila [27].

Normaalitilaan siirtymisen erilaisuutta HTS:n ja LTS:n välillä kuvaa niin kutsuttu n -arvo (engl. n -value), joka on eksponentti yhtälössä

$$E = E_0 \left(\frac{J}{J_c(T)} \right)^n, \quad (8)$$

missä E on sähkökenttä, $E_0 = 10^{-4}$ V on pienin havaittava sähkökentän arvo, joka voidaan liittää kehittyvään normaalitilaan, J on virrantiheys ja $J_c(T)$ on kriittinen virrantiheys tietyssä lämpötilassa. n -arvo ei ole vakio, vaan magneettikentän, lämpötilan sekä magneettikentän ja c -akselin välisen kulman funktio. LTS-materiaaleissa n

saa arvoja väliltä 50–80. Tämä kuvastaa hyvin jyrkkää muutosta kahden tilan välillä. Kun $J < J_c$, kaikki virta kulkee suprajohtavan materiaalin läpi. Kun $J > J_c$, kaikki virta kulkee metallikerroksen läpi. HTS-materiaaleilla vaihteluväli on noin 20–50. Pienempi n -arvo tarkoittaa sitä, että kahden tilan välinen muutos ei ole yhtä jyrkkä. Materiaalissa kulkeva virta voi kulkea sekä suprajohtavan kerroksen läpi, että metallikerroksen läpi. Nämä sekatilat ovat optimaalisia kuumien pisteiden syntymiselle. [26]

Pienintä normaalitilaa, joka lähtee etenemään suprajohteessa, kutsutaan pienimmäksi eteneväksi tilaksi (engl. minimum propagating zone, MPZ). MPZ:n tapauksessa lämmöntuotto on suurempaa kuin jäähtyminen eikä suprajohde pysty hillitsemään normaalitilan syntymistä. Energiaa, joka vaaditaan MPZ:n luomiseen kutsutaan MQE:ksi (engl. minimum quench energy) [17]. LTS:llä operaatiolämpötilan vaihteluväli on $\Delta T_{op} < 1$ K. Tämän pienen vaihteluvälin takia siirtymän normaalitilaan voi käynnistää jopa $10 \mu\text{J}$ mekaaninen energianmuutos. HTS:llä vastaavasti ΔT_{op} voi olla jopa yli 10 K. HTS-magneetit ovat näin ollen immuuneja häiriöille, jotka vaikuttavat LTS-magneettien suorituskykyyn [27]. HTS-kaapeleissa on hyvin epätodennäköistä, että mekaaninen kuormitus saisi aikaan siirtymän normaalitilaan. Siirtymät kehittyvät todennäköisemmin paikallisen termisen ylikuormituksen tai mikroskooppisten virheiden johdosta [26]. Toistuvat nopeat siirtymät normaalitilaan voivat aiheuttaa suprajohtavien ominaisuuksien heikkenemistä esim. kriittisen virrantiheyden pienenemisen. Jos tätä ei oteta huomioon, kasvaa seuraavien siirtymien todennäköisyys sillä toimitaan aina vain lähempänä kriittisen virran arvoa [31].

Koska HTS-magneetit eivät pysty suojelemaan itseään normaalitilan kehittyessä, vaaditaan niissä aktiivisia suojelumekanismia [12]. Normaalitilan kehittymisen havaitsemisen pitäisi korkean lämpötilan suprajohteissa olla todennäköisesti kaksi kertaa nopeampaa kuin vastaavissa matalan lämpötilan suprajohteissa [9]. Jännitteen

mittaukseen perustuvaa havaitsemisysteemiä on HTS:ssä paljon hankalampi toteuttaa hitaan etenemisnopeuden sekä sähkömagneettisten häiriöiden takia [21]. Erilaisia havaitsemisysteemejä, joita on ehdotettu, ovat esimerkiksi valokuiduilla suoritettu lämpötilan mittaus ja akustisten sensoreiden hyödyntäminen [9, 21]. Suprajohdekalvojen rakennetta on myös pyritty muuttamaan, jotta normaalitila kulkisi niissä nopeammin. Toimivaksi tavaksi on ilmennyt käyttää virrankulunjakajaa (engl. current flow diverter, CFD) [28, 32–34]. CFD on hyvin resistiivinen kerros, joka luodaan suprajohteen ja vakauttavan metallikerroksen välille. CFD peittää kuitenkin vain keskiosan tästä alueesta. Normaalitilaan siirtyessä virta ohjataan kulkemaan metallikerroksen kautta. Koska CFD:n alueella resistanssi on hyvin suuri, jakautuu virta kalvon reunoille. Tällöin virran siirtymäpituus (engl. current transfer length, CTL) kasvaa ja lämmöntuotto jakaantuu suuremmalle alalle. Nämä molemmat asiat auttavat normaalitilaa leviämään nopeammin [34].

1.5.1 Normaalitilan etenemisnopeus, NZPV

Normaalitilaan siirtymisen nopeutta pystytään arvioimaan hyödyntämällä NZPV:tä, sillä se kertoo kuinka nopeasti normaalitila etenee suprajohtimessa. Kun NZPV tunnetaan ja tiedetään johtimen pituus, voidaan laskea kuinka kauan suprajohteella kestää siirtyä kokonaan normaalitilaan [27]. NZPV on materiaalin ominaisuus tietyllä magneettikentällä ja lämpötilalla eikä sitä voi muuttaa. Jos haluttaisiin vaikuttaa normaalitilan etenemisnopeuteen, pitäisi käytettävän ohutkalvon rakennetta muokata esimerkiksi lisäämällä CFD kalvon rakenteeseen, sillä se voi kasvattaa NZPV:tä useita kertaluokkia [28, 32–34]. Adiabaattisessa systeemissä NZPV:tä voidaan arvioida päällystetyille johtimille kaavalla

$$\text{NZPV}_{\text{adiabaattinen}} = \frac{J_m}{C} \sqrt{\frac{\kappa_m \rho_m}{T_t - T_{\text{op}}}}, \quad (9)$$

missä J_m on metallikerroksen virrantiheys, kun kaikki virta kulkee sen läpi, C on suprajohteen ominaislämpökapasitetti, κ_m on metallikerroksen lämmönjohtavuus,

ρ_m on metallikerroksen resistiivisyys, T_{op} on vallitseva lämpötila ja T_t on transitio-
lämpötila. Transitiolämpötila on määritetty $T_t = \frac{T_c + T_{cs}}{2}$, missä T_c on suprajohteen
kriittinen lämpötila ja T_{cs} on virranjakolämpötila (engl. current sharing temperatu-
re) [12]. Virranjakolämpötila on lämpötilanarvo, jolla suprajohteessa kulkevat virrat
alkavat vuotamaan substraatin kerrokseen. Tämä on päällystettyjen suprajohtimien
tapauksessa tärkeä lämpötila, sillä virran päätyminen kerrokseen, joissa on resistans-
sia, lisää systeemiin lämpöä [35]. Pitkittäinen NZPV on lievästi magneettikentän ja
lämpötilan funktio, mutta riippuu voimakkaasti suprajohteessa kulkevasta virrasta
[36].

NZPV:n on todettu HTS:llä olevan suunnilleen 10^{-3} – $10^{-1} \frac{m}{s}$ vaihtelevalla läm-
pötilavälillä ja vaihtelevassa magneettikentässä [5, 12, 19, 27, 30, 32, 35–41]. Vas-
taavasti LTS:llä NZPV:n suuruus on suunnilleen 1 – $10 \frac{m}{s}$ [27, 42–44]. NZPV on siis
selvästi pienempi korkean lämpötilan suprajohteilla verrattuna matalan lämpötilan
suprajohteisiin. Koska normaalitila etenee HTS:ssä niin hitaasti, aiheuttaa se on-
gelmiä normaalitilan kehittymisen havaitsemisessa. LTS:ssä käytettävät havainnoin-
timenetelmät, jotka perustuvat jännitteen mittaukseen, eivät toimi HTS:lle juuri
pienemmän NZPV:n takia [26].

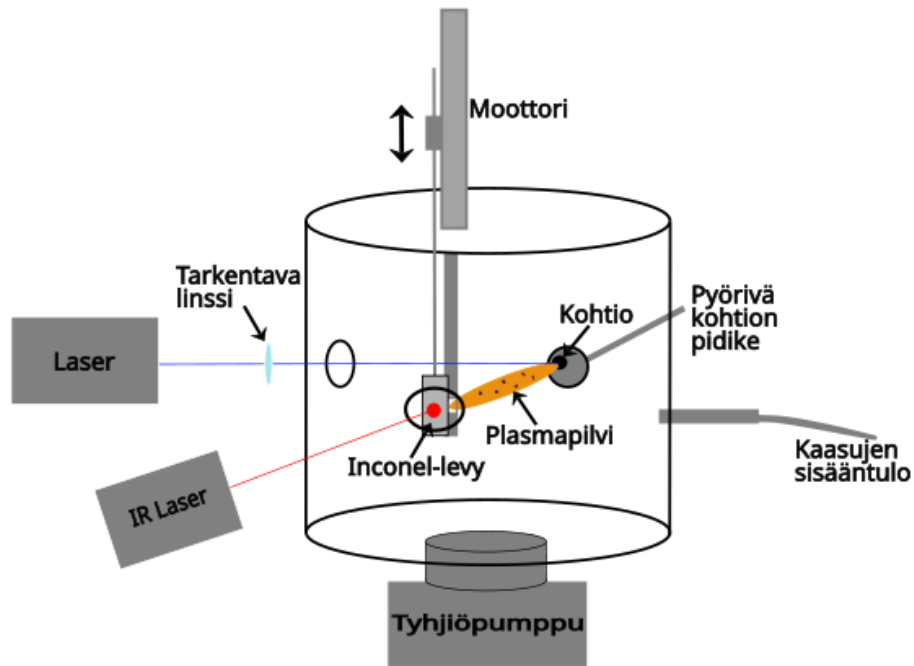
Materiaalien NZPV:n tietäminen on kriittistä, jos halutaan suunnitella toimivia
järjestelmiä, jotka pystyisivät havaitsemaan siirtymän normaalitilaan mahdollisim-
man nopeasti. Pienemmän NZPV:n johdosta HTS:ssä normaalitilat ovat paljon kes-
kittyneempiä verrattuna LTS:ssä kehittyviin normaalitiloihin. Tästä johtuen lämpö
jakautuu HTS:ssä paljon pienemmälle alueelle, joka aiheuttaa suuremmalla toden-
näköisyydellä materiaaliin vaurioita. [19]

2 Käytetyt kokeelliset menetelmät

2.1 Laserhöyrystys

Kaikki YBCO-ohutkalvonäytteet, joita tässä työssä tutkitaan, on valmistettu käyttäen laserhöyrystystä (engl. pulsed laser deposition, PLD). Kyseinen menetelmä sopii hyvin suprajohtavien ohutkalvojen valmistamiseen. Prosessissa laserpulsseilla höyrystetään kohtiossa (engl. target) olevaa materiaalia, joka sitten etenee plasmapiilven muodossa (engl. plasma plume) substraatille (engl. substrate). Substraatille osuessaan materiaali aloittaa kasvuprosessin, jonka lopputuloksena substraatin päällä on kohtiomateriaalia. Prosessi suoritetaan tyhjiössä, jotta mikään ei vaikuttaisi partikkeleiden liikeratoihin [45]. YBCO:ssa, kuten muissakin REBCO yhdisteissä, hyvät suprajohtavat ominaisuudet saa vain hyvällä kiderakenteella. Tämä kiderakenne on saavutettavissa vain epitaksiaalisilla kasvatusprosesseilla kuten PLD:llä [19]. PLD on hyvin herkkä prosessi, jolloin käytetyillä parametreilla on hyvin suuri merkitys lopputulokseen. Näitä parametreja ovat esimerkiksi kohtion laatu, kohtion ja substraatin välinen etäisyys, laserin energiatiheys, vallitseva kaasukehän paine sekä substraatin lämpötila. Optimoimalla juuri sopivat parametrit saadaan tuotettua laadukkaita ohutkalvoja, joilla on hyvät suprajohtavat ominaisuudet [46].

Kuvassa 5 on esitetty käytetty laserhöyrystyssysteemi. Prosessin alussa kohtio sekä näytteenpidin asetetaan niiden omille paikoilleen kammioon. Tämän jälkeen kammioon pumpataan tyhjiö turbopumpulla ja kammioon pistetään kulkemaan pieni happikierto. Substraatti lämmitetään infrapunalaserilla haluttuun kasvatuslämpötilaan. Näytteenpitimen pintalämpötila mitataan käyttäen pyrometriä. Kun haluttu lämpötila on saavutettu, ammutaan tietty määrä linssillä kohdistettuja pulsseja 5 Hz taajuudella käyttäen Coherentin Compex 110 KrF-laseria. Kyseisen laserin aallonpituus on 248 nm ja energiatiheys on noin $1,6 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$. Pulssien ampumisen jälkeen lämpötilaa lasketaan yleensä 25 °C:ta, minkä jälkeen hapen paine kammiossa nostetaan

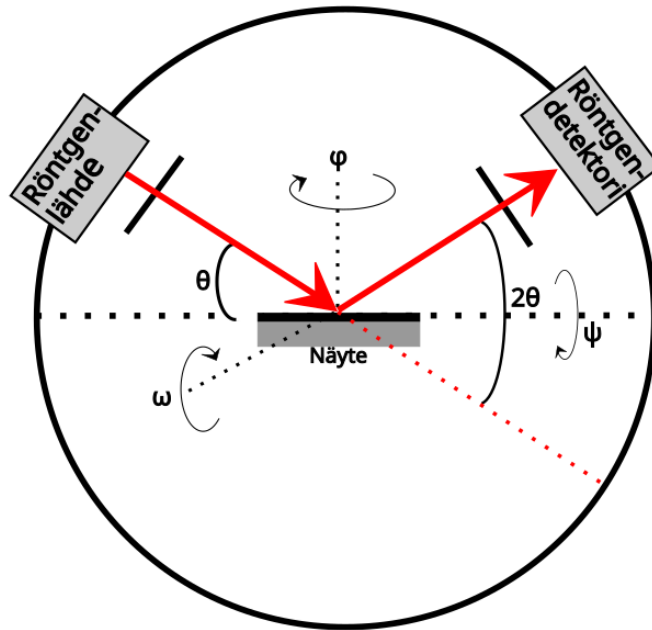


Kuva 5: Työssä käytetty laserhöyrystyslaitteisto.

normaalipaineen suuruiseksi. Näyte pidetään tässä lämpötilassa 10 min, jolloin happi päätyy YBCO:n hilaan ja se muuttuu tetragonaalisesta tilastaan ortorombiseen. Lopuksi systeemin lämpötila lasketaan huoneenlämpötilaan. [18]

Edellä mainittu prosessi toimii pienille näytteille esimerkiksi $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ kokoisille näytteille. Jos halutaan valmistaa suurempia näytteitä, kuten tässä työssä tullaan valmistamaan, pitää näytteenpidintä liikuttaa. Tämä johtuu siitä, ettei kohtiosta tuleva plasmapilvi ole tarvittavan suuri, jotta koko näytteen pinta kasvaisi tasaisesti samanlaiseksi. Näytteenpitimen edessä on maski, joka rajaa substraattia sen alueen, johon plasmapilvi voi osua. Näytteenpidintä pystytään liikuttamaan hitaasti moottorilla, jolloin plasmapilvi osuu eri kohtiin substraattia.

Aikaisemmin kyseisessä laserhöyrystyssysteemissä näytteenpitimen lämpötila mitattiin käyttäen termoelementtiä, joka oli asetettu näytteenpitimen sisälle siinä olevasta reiästä. Näytteenpitimen liikuessa lämpötilan mittauksen piti kuitenkin tapahtua ilman kontaktia, jolloin päädyttiin mittaamaan liikkuvan näytteenpitimen



Kuva 6: Työssä käytetyn röntgendiffraktiometrin toimintaperiaate.

lämpötilaa pyrometrillä. Uusi näytteenpidin, johon suurempi näyte mahtuisi, sekä tapa mitata lämpötilaa olivat syyt, joiden takia laserhöyrystyssysteemi piti optimoida parhaan kasvatuslämpötilan löytämiseksi.

2.2 Röntgendiffraktio

Näytteiden rakenteellisia ominaisuuksia tutkittiin käyttäen röntgendiffraktiota (engl. x-ray diffraction, XRD). Kyseisen systeemin toimintaperiaate on esitetty kuvassa 6. Menetelmä perustuu siihen, että röntgensäteilyä kohdistetaan näytettä kohti, jonka jälkeen säteen ja näytteen välistä kulmaa muutetaan. Koska näytteen pitäisi olla epitaksiaalisesti kasvanut, hilat muodostavat näytteessä tasoja. Röntgensäteet heijastuvat näistä tasoista Braggin lain mukaisesti

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (10)$$

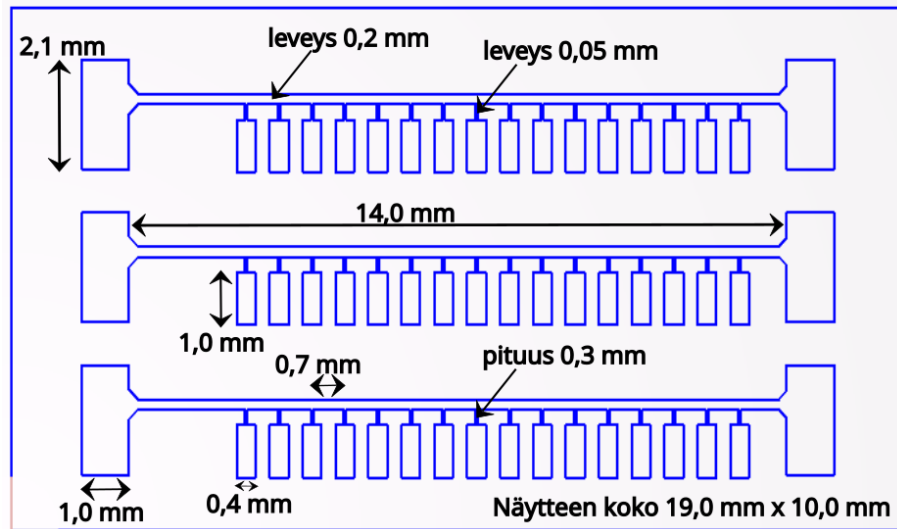
missä d on hilatasojen välinen etäisyys, θ on röntgensäteilyn ja hilatason välinen kulma, n on kokonaisluku ja λ on röntgensäteilyn aallonpituus. Tietyillä kulmilla

röntgensäteet, jotka heijastuvat eri kohdista näytettä, aikaansaavat interferenssiä. Tämä interferenssi voi olla sekä vahvistavaa että hajottavaa. Näin ollen tietyllä kulmalla tietyillä hilaparametreilla on diffraktiomaksimi, joka voidaan havaita. $\theta - 2\theta$ mittaukseksi kutsutaan röntgendiffraktiometrillä tehtyä mittausta, jossa diffraktiomaksimit esitetään kulman θ funktiona. Näytettä voi myös liikuttaa kulmilla, jotka kuvassa 6 on esitetty, mutta tässä työssä sitä ei tehty. [18]

Tässä työssä käytettiin Panalytical Empyrean röntgendiffraktiometriä. Mittaukset suoritettiin käyttäen 1,54 Å aallonpituutta, mikä on peräisin Cu K_α virityksestä. Käytetty jännite ja virta olivat 45 kV sekä 40 mA. Röntgenputkelta säteily kulkee $1/4^\circ$ divergenssiraon ja 10 mm maskin läpi, jotka saavat säteilyn muodon yhden-suuntaisemmaksi. Sitten Bragg-Brentano laitteessa K_β säteily suodatetaan pois, ja säteily kulkee vielä 0,04 radiaanin Sollerin (engl. Soller slit) ja 1° antisirontaraon läpi, jotta vain haluttu osa säteilystä osuisi näytteelle. Näytteelle osumisen jälkeen maski leikkaa pois säteilyn, joka on menossa kokonaan väärään suuntaan, ja 0,04 radiaanin Sollerin leikkaa vaakasuuntaan leviävät säteet pois. Tämän jälkeen säteily osuu PixCel 3D detektorille, jolloin havaitaan säteilyn intensiteetti.

2.3 Kalvojen kuviointi

Jotta ohutkalvoja voisi mitata resistiivisesti Quantum Designin PPMS-magnetometrillä (engl. physical property measurement system), piti kalvoihin kuvioida kuvan 7 mukainen kuvio. Kuviointi aloitetaan puhdistamalla kalvo epäpuhtauksista isopropanolilla. Sitten valoherkkää fotoresistiä laitetaan kalvon päälle ja levitetään spinnerillä, jotta saadaan ohut ja tasainen kerros fotoresistiä kalvon päälle. Seuraavaksi kalvo valotetaan käyttäen KLOE Dilase 250+ laseria, joka valottaa kalvon kuvion mukaiseksi. Valotuksen jälkeen kalvo pidetään NaOH:ssa, jolloin kuvio kehittyy näkyväksi. Tämän jälkeen kalvo etsataan eli pidetään H_3PO_4 :ssa kunnes kaikki valotettu YBCO on liennut pois. Lopuksi jäljelle jäänyt fotoresisti poistetaan asetonilla

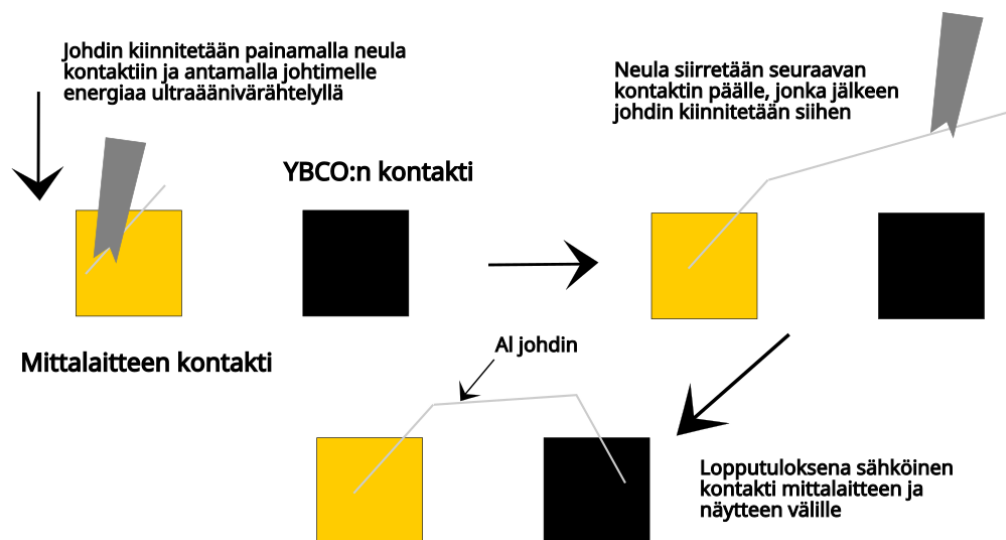


Kuva 7: Mittauslaitteiston testinäytteelle tehty kuvio.

ja isopropanolilla. Lopputuloksena ainoa suprajohtava materiaali kalvossa on enää kuvion kohdalla.

2.4 Lankabondaus

Lankabondausta (engl. ultrasonic wire bonding) käytetään, jotta saadaan aikaiseksi sähköinen kontakti kuvioitujen näytteiden sekä mittauslaitteen välille. Kuvassa 8 on esitetty menetelmän pääkohdat. Menetelmä perustuu siihen, että metallijohdinta, joka tässä tapauksessa on $33\ \mu\text{m}$ paksu alumiinijohdin asetetaan neulan avulla mittalaitteen kontaktin päälle. Tämän jälkeen neulaa painetaan, jolloin ultraääni-värähtely antaa johtimelle tarpeeksi energiaa, jotta se sulaa halutulle pinnalle. Tämän jälkeen johtimen toinen pää siirretään näytteen kontaktin päälle ja painetaan siihen kiinni. Tällöin alumiinijohdin on saatu kulkemaan näytteen ja mittalaitteen kontaktien välillä. [47]



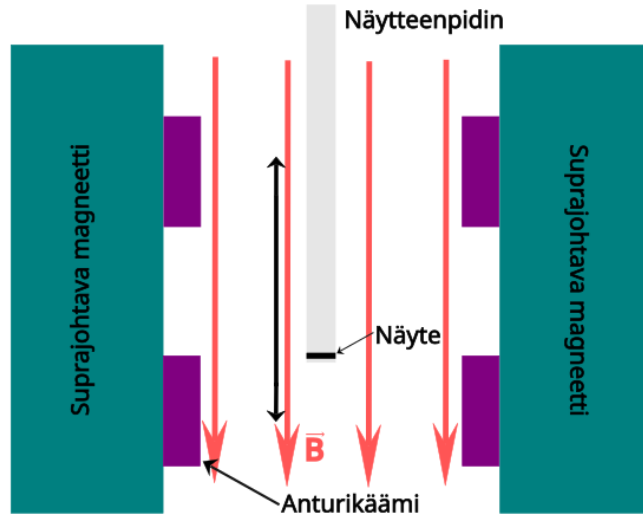
Kuva 8: Lankabondauksen toimintaperiaate.

2.5 PPMS

2.5.1 Magneettiset mittaukset

Magneettiset mittaukset suoritettiin käyttäen PPMS-magnetometriä. Näytteiden magneettiset momentit mitattiin käyttäen AC-mittausmenetelmää (engl. alternating current measurement system, ACMS). Tätä menetelmää voidaan käyttää joko vaihtovirtasuszeptometri-tilassa (engl. alternating current susceptometer, AC susceptometer) tai tasavirtamagnetometri-tilassa (engl. direct current magnetometer, DC magnetometer). AC-tilassa näytteeseen kohdistetaan AC-magneettikenttä, jolloin AC-magnetisaatio saadaan mitattua. AC-signaali indusoi muutoksia näytteen magneettiseen momenttiin, mikä on verrannollinen magnetisaation derivaataan H -kentän suhteen. DC-tilassa systeemin homogeeninen magneettikenttä saa aikaan magneettisen momentin näytteelle. Tämän jälkeen näytettä liikutetaan, jolloin magneettiseen momenttiin verrannollinen magneettivuon muutos havaitaan. Näin saadaan näytteen DC-magnetisaatio. Kuvassa 9 on esitetty kaaviokuva PPMS:stä ACMS-tilassa. [15, 48]

Suprajohteiden transitiokäyrät määritetään AC-magnetisaation lämpötilariippu-



Kuva 9: Kaaviokuva PPMS:stä ACMS-tilassa. Näytettä liikutetaan anturikäämien sisällä, jolloin näytteen magneettivuo havaitaan.

vuuksista. Tässä työssä mittaus tapahtui lämpötilavälillä 100 K–10 K skannaamalla 0,1 mT AC-kenttä 113 Hz taajuudella. Kriittiset virrantiheydet pystytään määrittämään DC-tilassa määritetyistä hystereesisilmukoista käyttäen Beanin kriittisen tilan mallia suorakulmaisille kalvoille

$$J_c = \frac{2\Delta m}{a(1 - \frac{a}{3b})V}, \quad (11)$$

missä Δm on hystereesisilmukan aukeama, a on näytteen leveys, b on näytteen pituus, kun $b \leq a$ ja V on kalvon tilavuus. Työssä DC-magnetisaation määritettiin 10 K lämpötilassa, kun näytettä kohtisuorassa oleva magneettikenttä muuttui välillä -8 T–8 T.[49]

2.5.2 Resistiiviset mittaukset

Resistiiviset mittaukset suoritettiin PPMS:n resistiivisyysoptiolla. Tässä järjestelmässä näyte asetetaan näytteenpitimeen. Tämän jälkeen sähköiset kontaktit luodaan näytteen ja pukin välille lankabondauksella. Näytteenpidin hyödyntää nelijohdinmenetelmää (engl. four-wire method), jolloin virta kulkee eri johtimia pitkin kuin

mitattu jännite. Tällöin saadaan johdinten vaikutus mittaustulokseen minimoitua. Näytepukissa on kolme kanavaa, joilla jokaisella on neljä kontaktia $V+$, $V-$, $I+$ ja $I-$. Myös virtakontakteja voidaan hyödyntää jännitteen mittaukseen, kuten tässä työssä on tehty. [50]

3 Laserhöyrystyksen optimointi

3.1 Lämpötilan optimointi $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ kokoisille kalvoille

Aikaisemmin laserhöyrystyssysteemi on optimoitu käyttäen termoelementtiä lämpötilan mittauksessa. Tällöin optimaalinen kasvatuslämpötila on ollut välillä $725\text{ }^\circ\text{C}$ – $750\text{ }^\circ\text{C}$, kun metallisubstraatti on ollut liimattuna eristävään alustaan. Tällöin lämpö on saatu jakautumaan hyvin tasaisesti. Uudessa systeemissä lämpötila mitataan käyttäen pyrometriä sekä metallisubstraatti liimataan suoraan Inconel-levyn päälle, joka johtaa hyvin lämpöä. Nämä ovat syynä sille miksi systeemi pitää optimoida $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ kokoisille kalvoille. Suuremmilla kalvoilla prosessiin voi vielä vaikuttaa näytteenpitimen liike.

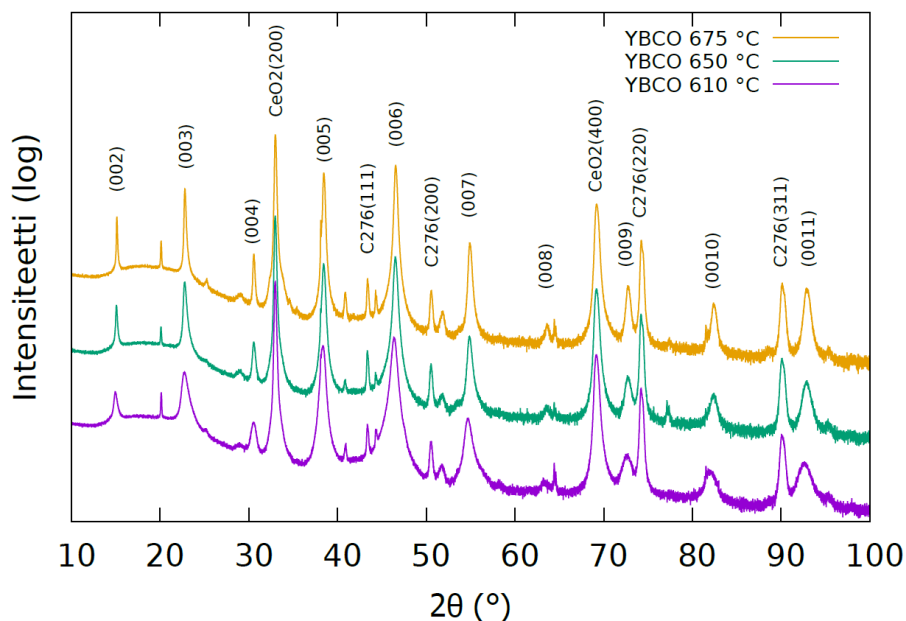
Ennen tarkempia mittauksia, laajaa kasvatuslämpötila-aluetta, joka oli noin $400\text{ }^\circ\text{C}$ – $750\text{ }^\circ\text{C}$, rajattiin välille, jossa todettiin optimaalisen kasvatuslämpötilan sijaitsevan. Havaittiin, että alue jota kannattaisi tutkia olisi $600\text{ }^\circ\text{C}$:sta ylöspäin. Todettiin, että tätä aluetta pienemmillä lämpötiloilla YBCO ei tule kasvamaan substraatille, jolloin niitä lämpötiloja on turha tutkia tarkemmin.

Alustavien tietojen pohjalta päädyttiin valmistamaan kolmen ohutkalvon näytesarja, jossa kasvatuslämpötilat olivat $610\text{ }^\circ\text{C}$, $650\text{ }^\circ\text{C}$ ja $675\text{ }^\circ\text{C}$. Korkeampia lämpötiloja ei voitu tutkia sillä näytteenpitimen lämmittämiseen käytetty IR-laser sai täysillä tehoilla parhaimmillaan aikaiseksi $675\text{ }^\circ\text{C}$:een kasvatuslämpötilan. Tämä johtui siitä, että nyt käytettävä näytteenpidin oli paljon suurempi verrattuna edellisiin. Isomman näytteenpitimen lämmittämiseen vaadittiin enemmän IR-laserin te-

hoa kuin oli oletettu. Happikäsittelylämpötilat olivat 610 °C:een näytteellä 610 °C ja muilla 620 °C. Kyseisiä lämpötiloja käytettiin, koska happikäsittelyt haluttiin tehdä mahdollisimman korkeassa lämpötilassa. Kalvoja valmistettaessa todettiin, että hapen lisäämisen jälkeen IR-laser saa parhaimmillaan pidettyä näytteenpiti-
men 620 °C:een lämpötilassa. Näytteet valmistettiin puhtaasta YBCO:sta käyttäen PLD:tä. Ammuttu pulssimäärä oli 1500 pulssia eli itse höyrystysprosessi kesti 5 min. Näytteet koostuivat Inconel-levystä, joiden päälle oli liimattu hopealiimalla 5 mm × 5 mm kokoinen hastelloy-metalli substraatti, jonka pintakerroksena oli ceriumok-
sidi. Inconel-levy poistettiin PLD prosessin jälkeen. Näytteiden hyvyys tarkistettiin käyttämällä röntgendiffraktometriä. Kaikille ohutkalvoille tehtiin $\theta - 2\theta$ mittaukset kulmavälillä 10°–100°.

Kuvassa 10 on esitetty mittaustulokset jokaiselle näytteelle. Kuvaan on merkitty YBCO:n (00l)-piikit sekä substraatin aiheuttamat piikit, jotka tunnetaan. Ylimää-
räiset piikit, joita ei kuvassa ole tunnistettu, voivat olla peräisin monikerrosraken-
teisestä substraatista, kuten aikaisemminkin on todettu samanlaisella substraatilla [51]. Piikit voivat myös olla epäpuhtauksia, jotka ovat muodostuneet höyrystyspro-
sessin aikana. Kuvasta nähdään selvästi, että lämpötilan kasvaessa kaikkien YBCO:n (00l)-piikkien muodot muuttuvat terävämmiksi sekä intensiteetit kasvavat. Tämä viittaa siihen, että lämpötilan kasvaessa ohutkalvon hilarakenne muuttuu koko ajan paremmaksi.

Näiden näytteiden magneettisia ominaisuuksia tutkittiin PPMS:llä. Jokaisesta
näytteestä mitattiin kuinka magnetisaatio riippuu lämpötilasta eli minkälainen on
näytteen siirtymä normaalitilasta suprajohtavaan tilaan sekä magnetisaation kent-
täriippuvuus 10 K:n lämpötilassa. Näytteiden kriittisen virrantiheyden riippuvuus
magneettikentästä laskettiin hystereesikäyrän aukeamasta käyttäen Beanin mallia.
Kriittisen virrantiheyden riippuvuus magneettikentästä on esitetty kuvassa 11. Ku-
vassa on myös esitetty näytteiden transitiokäyrät. Magnetisaatiot on skaalattu niin,

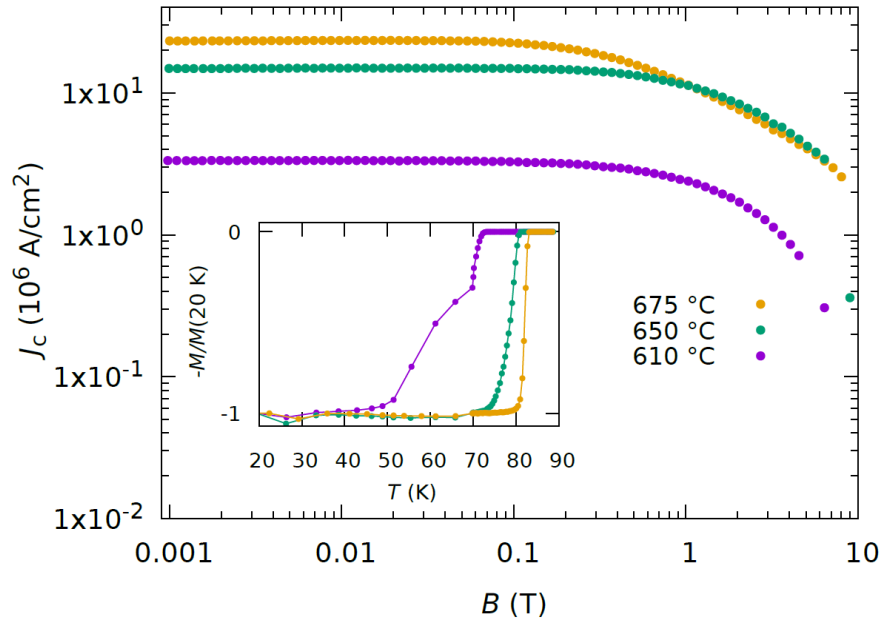


Kuva 10: Testikalvojen $\theta - 2\theta$ mittaukset. Intensiteettien suuruuksia on siirretty y-suunnassa erojen hahmottamiseksi.

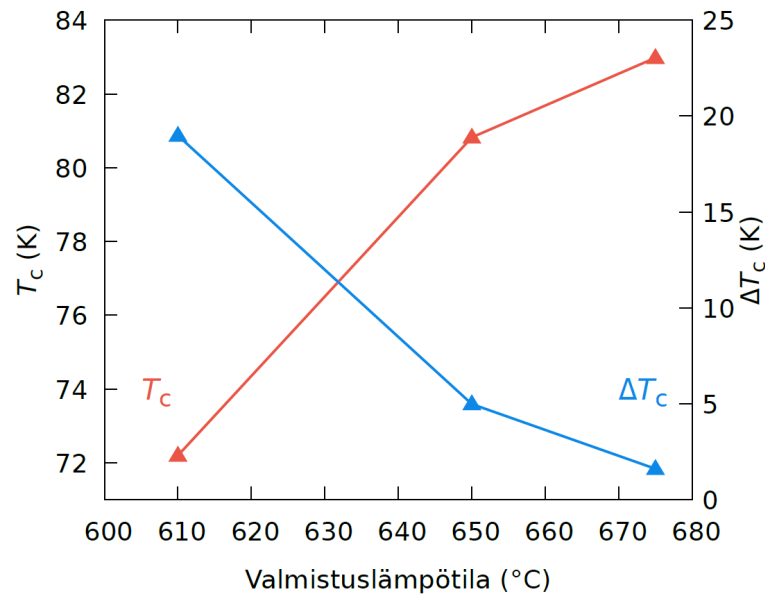
että ne esittävät muutosta näytteiden susceptibiliteeteissä.

Kuvasta 11 nähdään, että 675 °C:ssa valmistetun ohutkalvon kriittinen virrantiheys on suurempi kuin toisten kalvojen. Lisäksi virrantiheys lähtee laskemaan jyrkästi jo pienen magneettikentän vaikutuksesta. Tämä vastaa puhtaan YBCO:n käyttäytymistä [46]. Sekä kriittisistä virrantiheyksistä että transitioiden muodoista nähdään, että 610 °C on selvästi aivan liian matala kasvatuslämpötila. Transiatio on kaksiosainen, mikä viittaa siihen että siellä on jonkin verran YBCO:a, jonka kriittinen lämpötila on noin 72 K ja sitten paljon huonompaa YBCO:a.

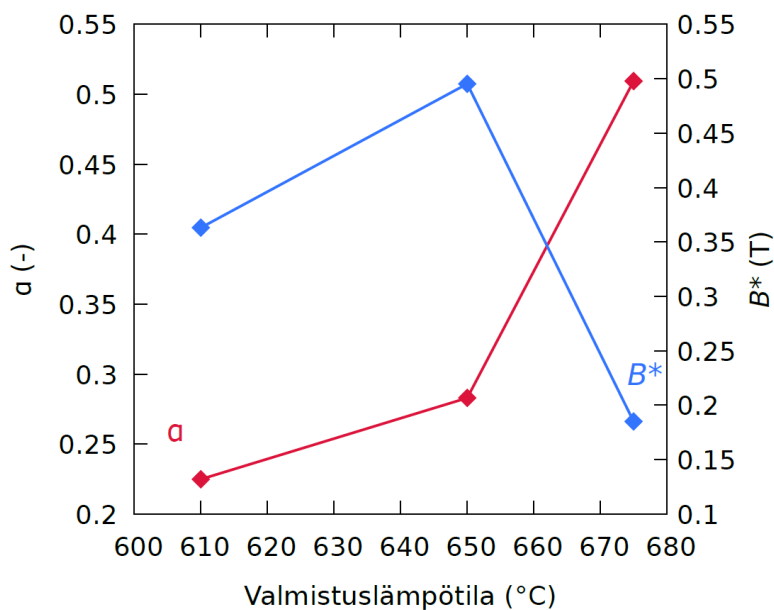
Transitiosta suprajohtavaan tilaan nähdään, että 675 °C:ssa valmistetun kalvon transiatio on paljon jyrkempi kuin kahden muun näytteen. Lisäksi transiatio alkaa aikaisemmin verrattuna muihin näytteisiin. Kuvassa 12 on esitetty kuinka ohutkalvojen kriittiset lämpötilat sekä transitioiden leveydet muuttuivat lämpötilan funktiona. Nähdään, että sekä kriittinen lämpötila että transition leveys paranevat lämpötilan funktiona. Kriittinen lämpötila vastaa pistettä, jossa susceptibiliteetti lähtee poik-



Kuva 11: Testikalvojen kriittiset virrantiheydet magneettikentän funktiona 10 K lämpötilassa sekä transitiokäyrät.



Kuva 12: Testikalvojen kriittiset lämpötilat sekä transitioiden leveydet valmistuslämpötilan funktiona.



Kuva 13: Testikalvojen sopeutumiskentät sekä α -parametrien arvot valmistuslämpötilan funktiona.

keamaan nolasta. Transition jyrkkyys kertoo näytteen hyvyydestä sekä puhtaudesta [13]. 675 °C:ssa valmistetun kalvon kriittinen lämpötila on sitä suuruusluokkaa mitä sen pitäisikin olla, mutta se voisi olla vielä jonkin verran suurempi [52]. Todennäköisesti jonkin verran suurempi kasvatuslämpötila saisi kriittisen lämpötilan lähelle 90 K:ä.

Sopeutumiskentän B^* (engl. accommodation field) arvot sekä α -parametrin arvot valmistuslämpötilan funktiona on esitetty kuvassa 13. Sopeutumiskenttä kertoo sen magneettikentän voimakkuuden arvon, jolla suprajohteen kriittinen virtatiheys on laskenut selvästi kentättömän suprajohteen kriittisestä virtatiheydestä. Kriittisen virrantiheyden riippuvuus magneettikentästä on verrannollinen α -parametriin, jonka verrannollisuus voidaan esittää muodossa $J_c(B) \propto B^{-\alpha}$. Korkeampi sopeutumiskenttä sekä pienempi α -arvo kertovat näytteessä olevista epäpuhtauksista. Kuvasta nähdään, että valmistuslämpötilan kasvaessa α -parametri lähestyy YBCO:lle ominaista arvoa 0,5 [46]. Sopeutumiskenttä pienenee kun valmistuslämpötila kasvaa

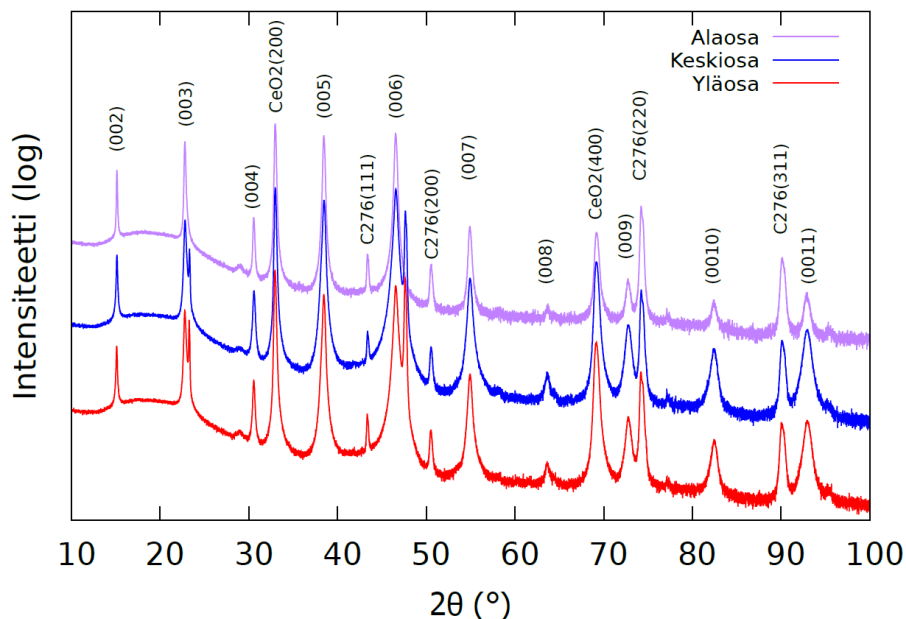
yli 650 °C:n. Tämä piikki sopeutumiskentässä voi johtua siitä, että kyseisessä lämpötilassa YBCO:n rakenteeseen oli kehittynyt sopivasti kidevirheitä, jotka onnistuvat lukitsemaan vortekseja. Lämpötilan optimoinnin tulos on se, että lämpötilan kasvassa saatiin tuotettua parempia YBCO ohutkalvoja. Näin ollen 19 mm × 10 mm kokoinen kalvo valmistetaan niin korkealla lämpötilalla kuin käytettävissä olevalla IR-laserilla on mahdollista.

3.2 19 mm × 10 mm kokoisen kalvon analysointi

5 mm × 5 mm ohutkalvoilla todettiin, että paras tulos saatiin käyttämällä korkeinta lämpötilaa, joka PLD systeemin IR-laserilla saadaan tuotettua. Näin ollen 19 mm × 10 mm kokoinen metallisubstraatti liimattiin hopealiimalla kiinni Inconel-levyyn, joka sitten asetettiin kiinni näytteenpitimeen. Tämän jälkeen näyte asetettiin niin, että maskin puolenvälin yläpuolella näkyy substraatin alaosa. Laserhöyrystysprosessi aloitettiin samalla tavalla kuin pienemmilläkin näytteillä. Etukäteen oltiin selvitetty kuinka kauan moottorilla kestää liikuttaa näytteenpidintä noin 20 mm. Tämä aika oli noin 22 min. Ammuttava pulssimäärä oli 5 Hz laserilla 6600 pulssia. Kun sopiva happikierto oli saatu aikaseksi kammioon, aloitettiin pulssien ampuminen samalla kun näytteenpidintä lähdettiin liikuttamaan alaspäin. Happikäsittely tapahtui 610 °C:een lämpötilassa, jotta välttyttiin IR-laserin ylikuumenemiselta.

Lopputuloksena saatiin 19 mm × 10 mm kokoinen YBCO ohutkalvo, joka leikattiin kolmeen osaan. Näistä näytteistä mitattiin $\theta - 2\theta$ -mittaukset sekä määritettiin transiitot ja kriittiset virrantiheydet 10 K:n lämpötilassa. Näiden mittausten tarkoituksena on todeta, että valmistettu pitkä näyte olisi ollut lähestulkoon homogeeninen.

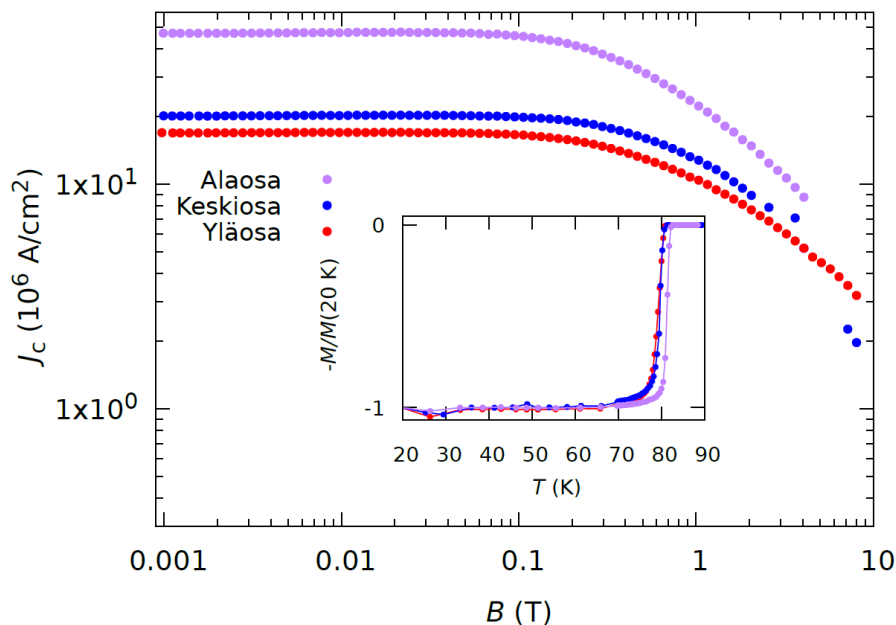
Kuvassa 14 on esitetty XRD-mittausten tulokset. Kuvasta nähdään, että kaikki kuvassa 10 esiintyneet ylimääräiset piikit ovat kadonneet. On mahdollista, ettei alemmista kerroksista tietyt tasot heijastaneet säteilyä näiden mittausten aikana



Kuva 14: 19 mm \times 10 mm kokoisen kalvon $\theta - 2\theta$ mittaukset kolmesta eri kohdasta. Intensiteettien suuruuksia on siirretty y-suunnassa erojen hahmottamiseksi.

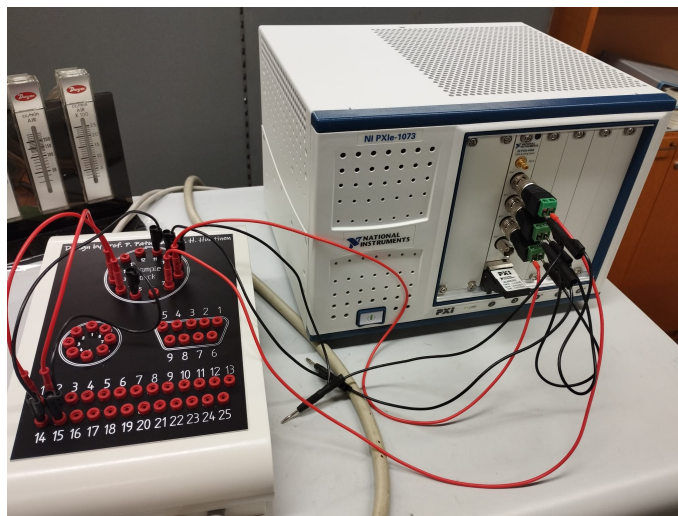
tai sitten pidemmän kalvon valmistuksessa onnistuttiin välttämään kyseisten epäpuhtauksien muodostuminen. Kuvasta nähdään kuitenkin, että keski- ja yläosalla (003)- ja (006)-piikit ovat jakaantuneet kahdeksi piikiksi. Tämä viittaisi siihen, että prosessi ei ollut täysin onnistunut, sillä jonkinlaisia epäpuhtauksia tai epäjärjestyneisyyttä pääsi kehittymään YBCO:n hilaan. Pelkästään (003)- ja (006)-piikkien jakaantuminen kahteen osaan viittaisi siihen, että osa YBCO:sta ei kasvanutkaan c -akselin suuntaisesti vaan a -akselin. a -akselin suuntaisesti kasvanutta YBCO:a on todettu esiintyvän näytteissä, joiden kasvatuslämpötila on liian alhainen pelkkään c -akselin suuntaiseen kasvuun. [53]

Kuvassa 15 on esitetty näytteiden kriittisten virrantiheyksien riippuvuudet magneettikentästä 10 K:n lämpötilassa sekä niiden transitiokäyrät. Kuvasta nähdään, että kaikkien näytteiden transitiot ovat hyvin samanlaiset. Kriittiset lämpötilat poikkeavat toisistaan korkeintaan 1,5 K. Transition leveys on kuitenkin kaksi kertaa leveämpi yläosalla ja keskiosalla, kun niitä verrataan alaosan leveyteen, joka on noin



Kuva 15: 19 mm \times 10 mm kokoisen kalvon kriittinen virrantiheys magneettikentän funktiona 10 K lämpötilassa sekä transitiokäyrä kolmesta eri kohdasta.

2 K. Kriittisiä virrantiheyksiä tarkastellessa huomataan, että alaosan kriittinen virrantiheys on yli kaksi kertaa suurempi verrattuna muiden osien kriittisiin virrantiheyksiin nollakentässä. Sopeutumiskenttä on alaosalla noin 0,19 T, mutta yli 0,25 T muiden osien tapauksessa. α -parametrin arvo alaosalla on 0,51; keskiosalla 0,29 ja yläosalla 0,44. Näyte ei ole täysin homogeeninen, sillä alaosa on selvästi paras pitkän näytteen osista. Alaosa on paremmin kasvanut kuin muut osat, jotka ovat keskenään aika samanlaiset. Tulosten perusteella on todennäköistä, että kasvatuslämpötila ei ole ollut täysin vakio höyrystyksen aikana. IR-laserin piti olla täysillä tehoilla koko ajan, joten voi olla ettei se pystynyt aina saavuttamaan haluttua lämpötilaa. Kalvon kasvatusprosessi aloitettiin alaosasta, jolla on selvästi parhaat ominaisuudet. Tämä viittaisi siihen, että IR-laserin lämmitysteho laski prosessin edetessä. Tällöin alaosassa kasvatuslämpötila on voinut olla optimaalisempi verrattuna muihin osiin, jolloin vältyttiin esimerkiksi väärään suuntaan kasvaneen YBCO:n muodostumiselta.



Kuva 16: Mittauksia varten PPMS:ään kytketyt lisälaitteet.

4 NZPV:n mittaaminen

4.1 Mittauslaitteisto

Normaalitilan etenemisnopeuden määrittämiseen käytettävän mittauslaitteiston suunnittelu, toteutus sekä testaaminen olivat osa tutkielmaa. Mittauslaite koostui PPMS:n resistiivisyysoptiosta, National Instruments PXIe-1073 laitteesta sekä niiden välillä olevasta kytkentälaatikosta. PXIe sekä kytkentälaatikko on esitetty kuvassa 16. Kytkentälaatikko on kytketty PPMS:n näyteosaan sekä resistiivisyysoptioon. Tällöin kytkentälaatikon kautta voidaan siis valita mitä näytteen kontaktaa pitkin syötetään virtaa tai mitataan jännitettä. Lisäksi laatikon avulla voidaan resistiivisyysoptio laittaa mittaamaan juuri haluttua kohtaa näytteestä. PXIe on kytketty samaan tietokoneeseen, jolla kontrolloidaan PPMS:ää. PXIe:tä hallittiin ohjelmalla, joka tehtiin käyttämällä LabVIEW:tä. PXIe ohjelmoitiin LabVIEW:llä mittaamaan jännitteitä kytkentälaatikon kautta PPMS:stä, samalla kun tietyn pituinen virtapulssi syötettiin PPMS:n kautta vastukseen. Työtä varten tehdyn LabVIEW-ohjelman graafinen käyttöliittymä sekä sen tekevä ohjelma on esitetty liitteissä. Ohjelma koostuu kahdesta osasta, joista ensimmäinen hallitsee PXIe:tä ja toinen PPMS:ää. Ensimmäi-



Kuva 17: Mittauksia varten valmistettu näyte.

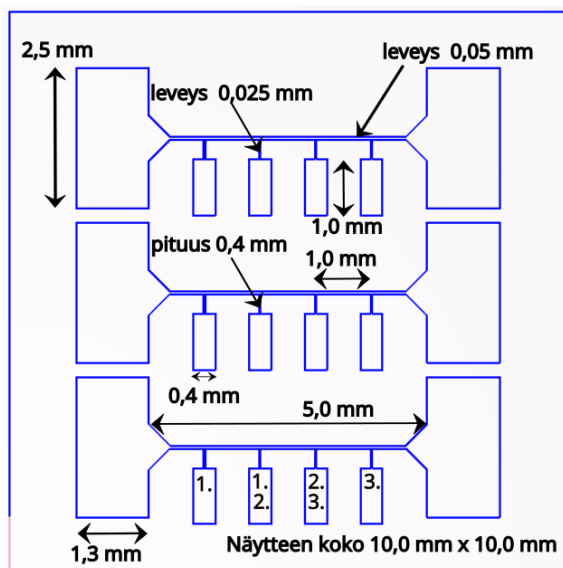
nen osa mittaa jännitteitä näytteestä käyttäen PXIe:tä. Tässä työssä ohjelma mittaa jännitteitä neljästä eri kohdasta käyttäen kolmea eri kanavaa. Neljättä kanavaa ei käytetä, sillä johtimessa ei ollut tarpeeksi jännitekontakteja, jotta neljäs kanava olisi voitu ottaa käyttöön. Toista osaa käytettiin PPMS:n virtakanavien (engl. current drivers) hallintaan. Ohjelmaan luotiin kaksi aikamuuttujaa, joilla pystyttiin määräämään lämpöpulssin pituus. Pulssia edeltävä aika (engl. wait before current) määrää kuinka kauan dataa mitataan ennen kuin systeemille tehdään mitään. Tämä aika pidettiin näissä mittauksissa 200 ms:ssa. Pulssiaika (engl. pulse time) kertoo kuinka kauan virtakanavaan, joka on kytketty vastukseen, syötetään virtaa. PPMS:ää käytettiin virtojen syötön lisäksi jäähdyttämään näyte 65 K:iin sekä mittaamaan transiitio normaalitilasta suprajohtavaan tilaan resistiivisesti.

4.2 Mittauslaitteiston testaus

4.2.1 Mittauksen testinäyte

Käyttäen optimoituja parametreja valmistettiin $19\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ kokoinen YBCO-ohutkalvo. Kalvo liimattiin hopealiimalla kiinni $19\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ kokoiseen Inconel-levyyn, jotta välttyttäisiin kalvon vääntymiseltä. Kalvo kuvioitiin, jonka jälkeen vastus liimattiin jokaiseen kolmesta suprajohderaidasta. Vastuksilla oli erilaiset tehonkestot. Tehonkestot olivat 200 mW, 330 mW ja 500 mW. Kaikki vastukset olivat $1\text{ k}\Omega$ vastuksia, jolloin niiden läpi voitiin laittaa maksimissaan 14 mA, 18 mA tai 22 mA virta Ohmin lain mukaisesti. Liiman annettiin kuivua seuraavaan päivään asti, jolloin yksi suprajohderaita bondattiin kiinni PPMS:n näytteenpitimeen. Kuvassa 17 on esitetty tässä vaiheessa oleva näyte, jossa vastusten tehonkestot kasvavat ylhäältä alaspäin. Bondaus on tehty suprajohderaitaan, jossa on 200 mW vastus. Jokin näytteessä ei kuitenkaan onnistunut, sillä mittalaitteen mukaan suprajohderaita ei koskaan saavuttanut normaalitilaa. Kun suprajohderaidan läpi syötetty virta saavutti jonkin arvo, eivät mitatut jännitteet enää muuttuneet virtaa kasvattamalla. Tämä tilanne ei kuitenkaan vastannut normaalitilaan siirtymistä, sillä käytetyt virrat olivat liian pieniä ollakseen kriittisiä virtoja. Lisäksi vastukset eivät saaneet näytteissä aikaan minkäänlaista reaktiota näiden virtojen alapuolella. Tämä viittaisi siihen, ettei oltu vielä lähelläkään näytteen kriittistä virtaa. Nämä ongelmat ovat todennäköisesti peräisin pitkän näytteen epähomogeenisuudesta, jotka aiheutuivat IR-laserin lämmityksestä.

Koska metallisubstraatille valmistetussa pitkässä ohutkalvossa ilmeni ongelmia, päätettiin valmistaa ohutkalvo, jolla saataisiin varmemmin testattua mittauslaite. Mittauslaitteen testaamista varten valmistettiin $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ kokoinen YBCO-ohutkalvo, joka kasvatettiin yksittäiskiteisen strontiumtitanaatin (SrTiO_3 , STO) päälle käyttäen PLD:tä. Kyseistä substraattia käytettiin, sillä sen päälle kasvatettu YBCO on todella hyvänlaatuista. Lisäksi pystyttiin käyttämään pienempää näyt-



Kuva 18: YBCO/STO-näytteelle tehty kuvio.

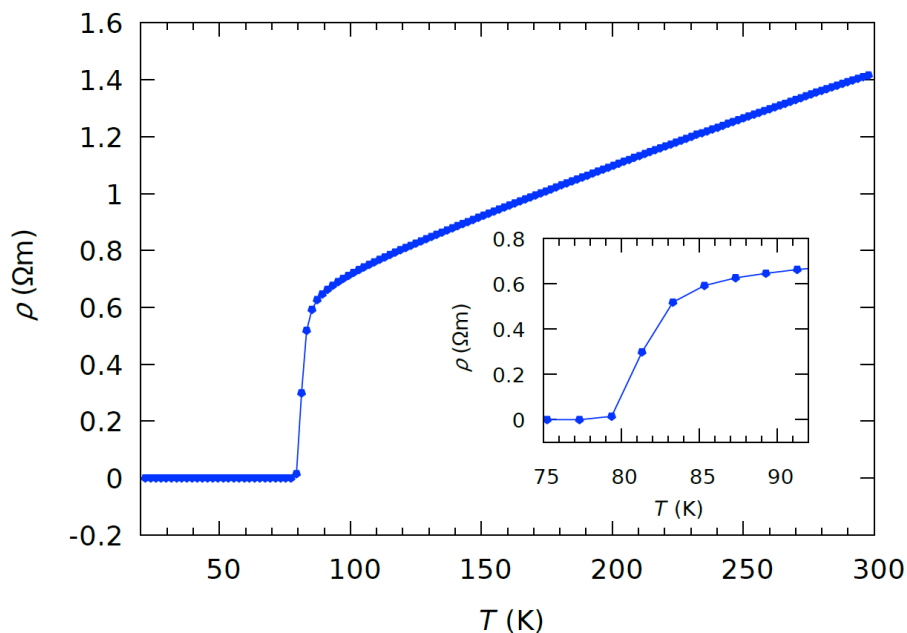
teenpidintä, jolloin pystyttiin saavuttamaan $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ kasvatuslämpötila. Näin voitiin keskittyä mittausrakenteiston testaamiseen ilman huolta siitä, että näytteessä olisi suuria ongelmia. Ensimmäisen STO:lle kasvatetun näytteen kanssa todettiin, että vastuksen liimaaminen johdinosan päälle vahingoitti kyseistä raitaa. Tämä havaittiin siitä, että näytteen suprajohderaidat vaikuttivat katkeavan suoraan vastuksen alta. Tällöin virtaa ei voitu syöttää, jolloin mitään ei voitu mitata.

Vastuksen aiheuttamien ongelmien takia valmistettiin toinen $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ kokoinen YBCO-ohutkalvo STO:n päälle. Uusi kalvo kuvioitiin käyttäen kuvan 18 mukaista kuviota. Tämä kuvio poikkeaa edellisen kalvon kuviosta, sillä siitä poistettiin johtimen kohdalla ollut tila vastukselle ja tehtiin enemmän tilaa reunoille. Kuvioinnin jälkeen vastus liimattiin näytteen suprajohderaidan vasempaan reunaan, jotta johdin ei hajoaisi vastuksen takia. Tämä vastus oli $1\text{ k}\Omega$ vastus, jonka tehonkestävyys oli 500 mW . Kuvaan 18 on merkitty mihin kohtaan näytettä bondaukset tehtiin, joista saatiin jännitekanavat 1, 2 ja 3. Päätyjä ei otettu mukaan jännitemittaukseen, sillä kanavien väliset erot haluttiin minimoida. Lisäksi näytteeseen bondattiin virtajohtimet molempiin päätyihin suprajohderaitaa sekä vastukseen.

4.2.2 Mittauksen rakenne

NZPV-mittaukset aloitettiin jäädyttämällä näyte 20 K:iin. Näytteen jäähtyessä huoneenlämpötilasta 20 K:iin suprajohderaidan päädystä laitettiin kulkemaan $50 \mu\text{A}$ suuruinen virta samalla, kun päiden välistä jännitettä mitattiin PPMS:n resistiivisyysjärjestelmällä. Näin saatiin mitattua kyseisen raidan transitio normaalitilasta suprajohtavaan tilaan resistiivisesti. Tämä antaa jonkin verran tietoa näytteen suprajohtavista ominaisuuksista. Koska näyte on kooltaan liian suuri, ei suprajohtavista ominaisuuksista saada samanlaista dataa kuin Laserhöyrystyksen optimointi-kappaleessa. Kuvassa 19 on esitetty YBCO/STO-näytteen suprajohderaidan resistiivisesti mitattu transitio: transitio on terävä ja kriittinen lämpötila $T_c = 85 \text{ K}$. Mittauslaitteiston testit päätettiin suorittaa 65 K:ssä, sillä tällöin vaadittavat lämpöpulssit eivät olisi niin suuria kuin matalammissa lämpötiloissa. Tämä johtuu siitä, että matalammissa lämpötiloissa näyte olisi termisesti paljon vakaampi, jolloin suprajohtavaan tilaan pääseminen vaatisi selvästi enemmän energiaa. Näytteeseen liimatulla vastuksella se ei kuitenkaan olisi ollut mahdollista. Näin ollen näyte lämmitettiin 65 K:n lämpötilaan transition mittauksen jälkeen, jotta testimittaukset voitaisiin suorittaa.

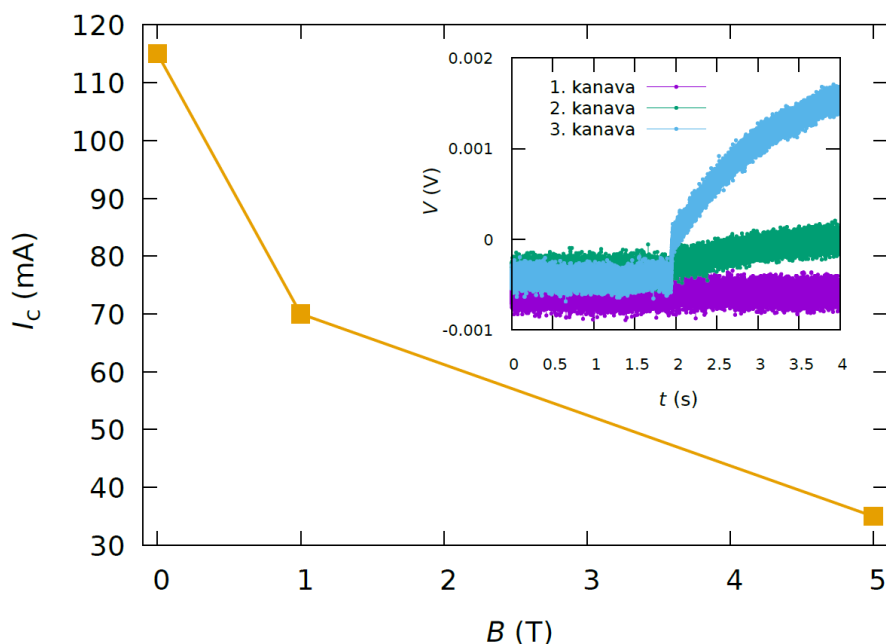
Seuraavaksi jännitemittauksia varten tehdyt bondaukset kytkettiin kytkentälaitikon avulla PXIe:hen. Kuten kuvassa 18 on esitetty, jännitteitä mitataan niin, että jokaisessa johtimen jännitekontaktissa on bondaus. Ensimmäisen osan bondaus on 1. kanavan ensimmäinen napa. Toisen osan bondaus on 1. kanavan toinen napa ja 2. kanavan ensimmäinen napa. Kolmas osa on 2. kanavan toinen napa ja 3. kanavan ensimmäinen napa. Neljäs osa oli 3. kanavan toinen napa. Tässä vaiheessa suoritettiin tarkistus, että kaikkien kolmen kanavan antamat jännitearvot ovat suunnilleen 0 V. Näin pitäisi olla suprajohteen kriittisen lämpötilan alapuolella eikä virran syöttämisellä pitäisi olla merkittävää vaikutusta jännitteen arvoihin. Jotta vain tietyt virran arvot tarvitsisi syöttää näytteeseen, piti ensin määrittää näytteen kriittisen virran



Kuva 19: Suprajohderaidan resistiivisesti mitattu transiatio.

arvo. Tämä määritettiin mittaamalla kanavien jännitteitä samalla kun näytteen läpi kulkevaa virtaa kasvatettiin 5 mA:n askelin. Kriittiseksi virran arvoksi valittiin se virta, jolla vähintään yhden kanavan jännite lähti poikkeamaan selvästi edellisistä arvoista. Mittaukset suoritettiin myös 1 T ja 5 T magneettikentissä. Kuvassa 20 on esitetty mittauksissa käytetyn suprajohderaidan kriittinen virta eri magneettikentissä sekä miltä jännitemittaus näytti, kun jonkin kanavan arvot lähtivät selvästi poikkeamaan aikaisemmin mitatuista. Näistä kriittisen virran arvoista laskettiin kriittisen virran prosenttiosuudet $\%I_c$ kyseiselle suprajohderaidalle eri magneettikentän arvoilla. Nämä virran arvot tulevat olemaan ne, joita syötetään näytteeseen NZPV-mittauksissa.

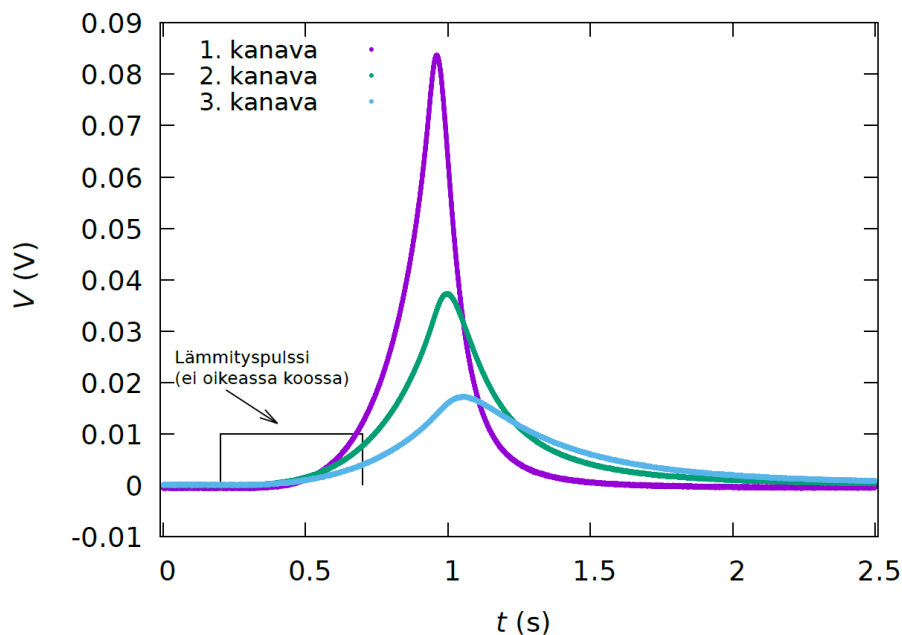
Kriittisen virran prosenttiosuuden määrittämisen jälkeen voidaan NZPV-mittaukset aloittaa. Mittaukset suoritettiin käyttäen mittausjärjestelyä, joka muistuttaa lentoaikamittausta (engl. time-of-flight measurement). Bondatun suprajohderaidan läpi laitetaan kulkemaan tietty virta, joka vastaa jotain prosenttiosuutta näytteen kriittisestä virrasta $0,5I_c-0,9I_c$. Tämän jälkeen vastukseen syötetään 1 mA:n suurui-



Kuva 20: Suprajohderaidan kriittiset virrat eri magneettikentillä. Lisäksi kuvassa esitetään kuinka jännitteet lähtevät kasvamaan kriittisen virran syötön jälkeen.

nen virta 500 ms ajan, mikä saa aikaiseksi lämpöpulssin suprajohtavaan näytteeseen. Suprajohtavan näytteen jännitteitä mitataan näytteen johdinosasta käyttäen kanavia 1, 2 ja 3. Pienillä virran arvoilla mitään havaittavaa muutosta ei tapahdu. Kun lähestytään pienintä energiaa, joka normaalitilaan siirtymiseen vaaditaan, lähtevät mitatut jännitteet jo selvästi poikkemaan nolasta. Nämä jännitteen arvot palaavat vielä nopeasti takaisin lähtöpisteeseen. Tämä vastaa takaisinkääntyvän siirtymän tilannetta. Tällainen tilanne on esitetty kuvassa 21. Kuvassa on myös esitetty millä aikavälillä vastuksen läpi kulki lämpöpulssin aiheuttava virta. Kuvasta nähdään hyvin, että lämpöpulssi vaikuttaa eniten siihen kanavaan, joka on lähimpänä vastusta.

Sen jälkeen kun jännitteet ovat palanneet takaisin lämpöpulssia edeltäneisiin arvoihin, vastuksen läpi pistetään kulkemaan virta, joka on 1 mA:n suurempi. Tällöin näytteeseen kehittyvä lämpöpulssi on voimakkaampi kuin edellinen. Jos normaalitilaan ei siirrytä edes vastuksen maksimivirralla kasvatetaan näytteen läpi kulkevaa virtaa 10 %, jonka jälkeen vastuksen läpi kulkeva virta aloitetaan jälleen 1 mA:sta.

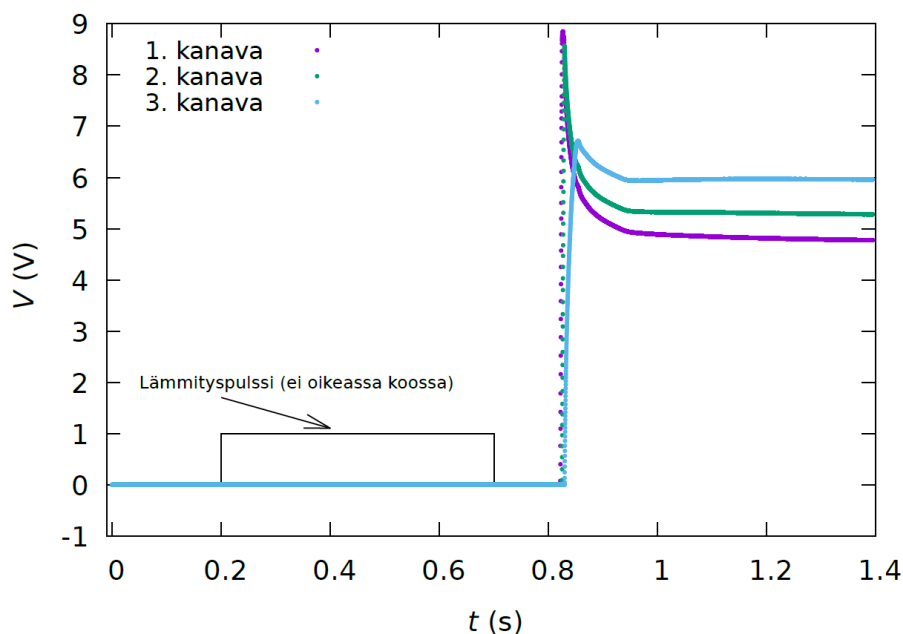


Kuva 21: Tilanne, jossa lämpöpulssi ei ole riittävän suuri siirtämään näytettä normaalitilaan.

Kun siirtymä normaalitilaan havaitaan, päätetään sillä virralla tehdyt mittaukset. Kun kaikilla prosentiosuuksilla mittaukset on suoritettu, muutetaan vallitsevan magneettikentän suuruutta ja toistetaan mittaukset uudella kriittisen virran arvolla. Kuvassa 22 on esitetty miltä mitatut jännitteet näyttävät, kun suprajohderaita päätyy normaalitilaan. Näytteen läpi kulkeva virta oli 58 mA eli $0,5I_c$ ja vastuksen läpi kulkeva virta oli 23 mA. Normaalitilan etenemisnopeus saadaan laskettua mitatuista jännitteistä kaavalla

$$\text{NZPV} = \frac{\Delta s_{ij}}{\Delta t_{ij}}, \quad (12)$$

missä Δs_{ij} on kahden mittauspisteen välinen matka suprajohderaidalla, Δt_{ij} kertoo kuinka kauan kahdella mittauspisteellä kestää saavuttaa sama jännitteen arvo. Jännitemittauksissa valitaan siis jokin jännitteen arvo, jonka perusteella todetaan kuinka kauan normaalitilalla on kestänyt kulkea kyseisen kahden mittapisteen välillä. Tässä työssä valittiin jännitteen arvoksi 0,5 V. Tätä nopeuden määrittämistä on



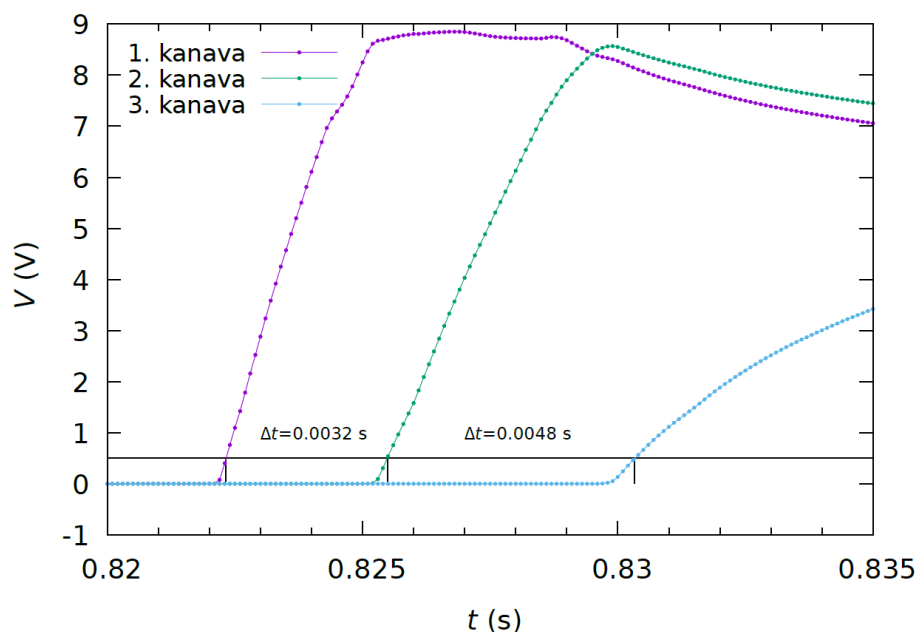
Kuva 22: Tilanne, jossa lämpöpulssi on ollut riittävä siirtämään näyte normaalitilaan. Ko. tapauksessa näytteen läpi kulkeva virta oli 58 mA ja vastuksen läpi laitettu virta oli 23 mA. Magneettikenttä ei ollut päällä.

havainnollistettu kuvassa 23, jossa on esitetty kuvan 22 siirtymä, mutta tarkasteltava aikaväli on paljon lyhyempi. Tällöin pystytään hyvin erottamaan eri kanavien jännitearvot ja katsomaan mikä eri kanavien välinen aikaero on.

Jokaisella näytteen virran arvolla siirtymän aloittavaa energian määrää eli MQE:tä pystytään arvioimaan laskemalla lämpöenergia

$$E = I^2 R t, \quad (13)$$

missä E on vastuksen tuottama lämpöenergia, I on vastuksen läpi kulkeva virta, joka saa aikaiseksi siirtymän normaalitilaan, R on vastuksen resistanssi ja t lämpöpulssin pituus. Tämä on kuitenkin vain arvio suprajohderaitaan päätyvästä lämmöstä. Todellisuudessa kaikki vastuksen tuottama lämpö tuskin päätyyn näytteeseen. Eri tutkimuksissa lämpöpulssien pituudet ovat olleet esimerkiksi 300 ms, 700 ms tai pulssin pituutta ollaan vaihdeltu [35, 38, 41]. Tässä tutkimuksessa lämpöpulssin pituus



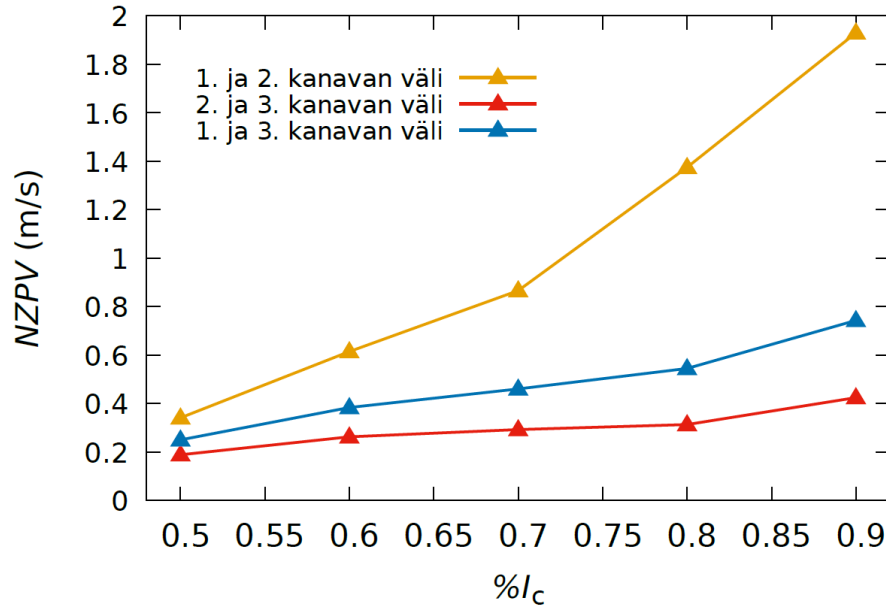
Kuva 23: Transitiota normaalitilaan on tarkasteltu lyhyellä aikavälillä. Lisäksi kuvaan piirretyt viivat havainnollistavat kuinka NZPV on datasta määritetty.

pidettiin koko ajan 500 ms:ssa.

4.2.3 Mittausten tulokset

Vaikka kaikkien kolmen jännitemittauksissa käytetyn kanavan väliset etäisyydet olivat suunnilleen samat, havaittiin että normaalitila kulki nopeammin kanavien 1 ja 2 välin kuin 2 ja 3 välin. Tämän eron havainnollistamiseksi määritettiin aikaerot kaikkien eri kanavien välillä ja näin saatiin laskettua normaalitilan etenemisnopeudet kriittisen virran prosenttiosuuden funktiona eri kanavien välillä. Nämä nopeudet on esitetty kuvassa 24. Nämä nopeudet määritettiin nollakentän datasta, sillä siinä on eniten mittapisteitä. Kuvasta nähdään, että kanavien 1 ja 2 väliset nopeudet ovat selvästi suurempia kuin kanavien 2 ja 3. Tästä johtuen kaikki nopeudet määritetään käyttäen kanavien 1 ja 3 välistä nopeutta, joka on näiden kahden nopeuden välistä.

Normaalitilan etenemisnopeudet laskettiin vastaavasti magneettikentässä mitatuille pisteille käyttäen kanavien 1 ja 3 välistä aikaeroa. Kuvassa 25 on esitetty



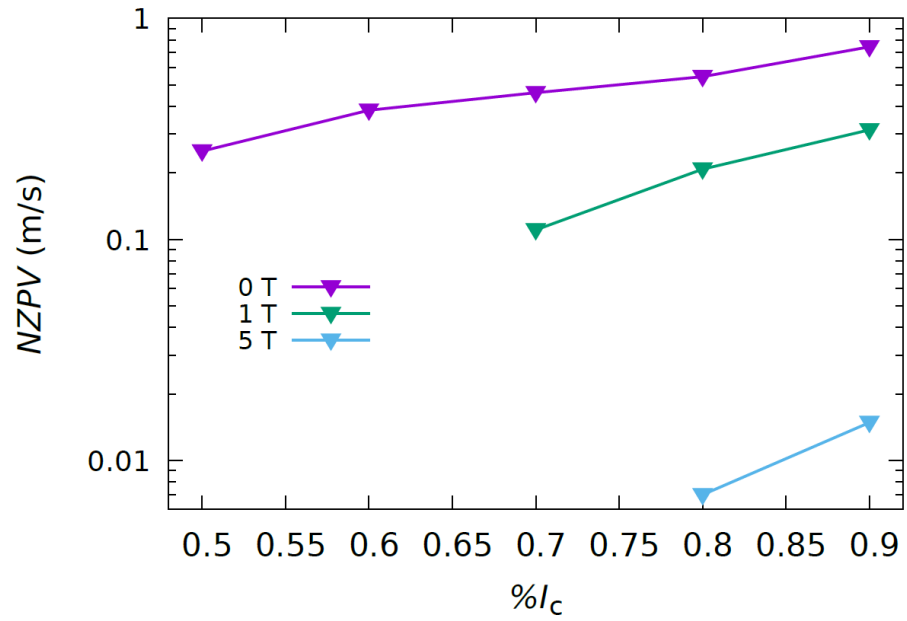
Kuva 24: Määritetyt NZPV arvot eri kanavien välillä nollakentässä.

jännitemittauksista laskettujen nopeuksien arvot kriittisen virran prosenttiosuuden funktiona kaikille kolmelle magneetikentälle.

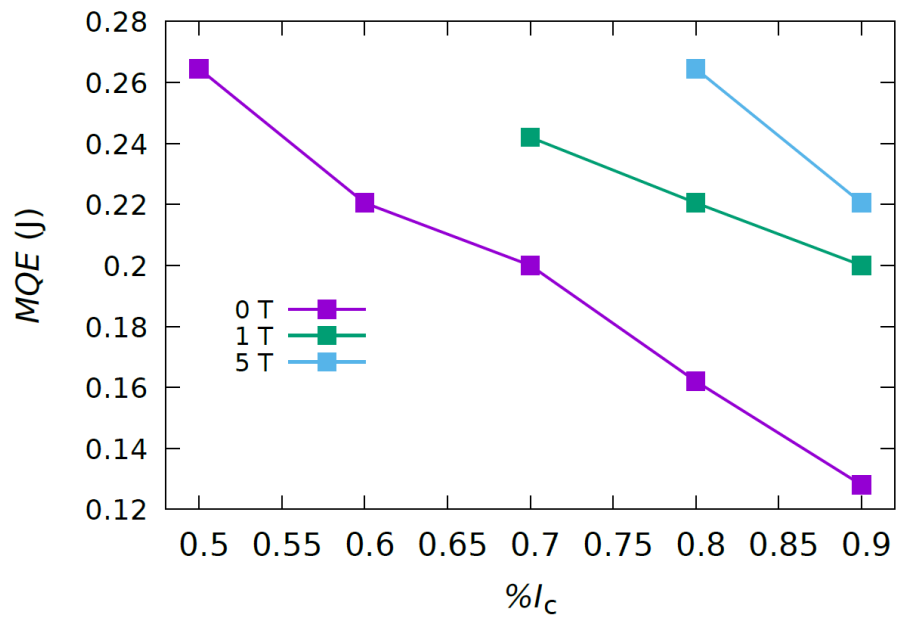
Myös pienin vaadittava energia, MQE, pystytään laskemaan ja esittämään kriittisen virran prosenttiosuuden funktiona. Lisäksi voidaan tarkastella kuinka magneetikenttä vaikuttaa vaaditun energian suuruuteen. Nämä tulokset on esitetty kuvassa 26.

5 Tulosten tulkinta

Kuten kuvasta 22 nähdään siirtymä normaalitilaan on hyvin nopea. Siirtymän aikana kaikki kolme kanavaa saavuttavat maksimi-arvon, jonka jälkeen jännitearvot lähtevät laskemaan. Tämä todennäköisesti johtuu siitä, että heti siirtymän kohdalla myös lämmityspulssi on lähimpänä tätä pistettä. Tällöin kyseisen pisteen lämpötila on suurimmillaan, joka näkyy resistanssin maksimi-arvona. Lämpöpulssin siirtyessä eteenpäin alkaa PPMS:n aikaansaama jäähditys laskemaan kyseisen pisteen lämpö-



Kuva 25: Mitatut NZPV:n arvot kriittisen virran prosenttiosuuden funktiona eri magneettikentissä.



Kuva 26: Lasketut MQE:n arvot kriittisen virran prosenttiosuuden funktiona eri magneettikentissä.

tilaa, jolloin maksimiarvosta siirrytään matalampiin jännitteen arvoihin. Erot piikkien korkeudessa viittaavat siihen, että lämpöpulssi onnistuu lämmittämään voimakkaammin ensimmäistä kanavaa kuin muita. Se selittäisi myös sen miksi normaalitilan nopeus kanavien 2 ja 3 välillä olisi hitaampi. Jännitearvojen erot piikin jälkeen tulevat todennäköisesti pienistä etäisyyseroista eri kanavien napojen välillä, sillä pidempi etäisyys johtaa suurempaan resistanssiin.

Kuvassa 23 nähdään myös hyvin, että lämmityspulssilla näyttää olevan enemmän vaikutusta ensimmäisiin kanaviin sillä siirtymä on todella jyrkkä. Viimeisen kanavan jännitteet nousevat paljon hitaammin, mikä viittaisi siihen, että lämmityspulssin vaikutus on lopussa paljon heikompi. Tämä tietenkin vaikuttaa määritettyihin nopeuksien arvoihin, joita kuvassa 24 on esitetty. Myös jännitearvon valinta, josta kanavien väliset aikaerot määritetään, vaikuttaa nopeuksien suuruuksiin. Jännitearvon valinnalla ei olisi väliä, jos kaikkien kolmen kanavan jännitteet kasvaisivat yhtä jyrkästi.

Kuvasta 25 nähdään, että NZPV kasvaa kriittisen virran prosenttiosuuden funktiona kaikille magneettikentille. Näin pitäisikin olla, sillä mitä suurempi virta kulkee näytteen läpi, sitä helpompi viereisten alueiden on lämmitä ja päätyä myös normaalitilaan. Jos siirtyminen on helpompaa, liikkuu normaalitila myös nopeammin. Nähdään selvästi myös se, että NZPV laskee magneettikentässä. Nollakentässä nopeudet ovat noin kaksi kertaluokkaa suurempia verrattuna nopeuksiin 5 T magneettikentässä. Tämä johtuu siitä, että magneettikenttä laskee kriittisen virran arvoa, kuten kuvassa 20 näkyy. Tämä tarkoittaa sitä, että esimerkiksi $0.9I_c$ on paljon suurempi virran arvo nollakentässä kuin magneettikentässä. Toisin sanoen lämmittämisen apuna oleva virta on magneettikentässä paljon pienempi, jolloin siirtymä on paljon vaikeampaa. Tämän siirtymän vaikeus ilmenee nopeuden hidastumisena. Jos tässä työssä määritettyjen nopeuksien arvoja vertaa useiden eri lähteiden arvoihin, huomataan, että tässä työssä määritetyt nopeuden arvot ovat suurempia. Nopeudet ovat

suunnilleen samaa suuruusluokkaa eli alle $1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$, mutta lähteiden pohjalta nopeuksien arvot ovat suurempia kuin odottaisi. Tämän voi johtua siitä, että kaikissa lähteissä on tarkasteltu päällystettyjä suprajohtimia. Näiden tapauksessa suprajohde on kontaktissa myös metallikerrosten kanssa, joihin osa lämmöstä voi johtua näissä tapauksissa. Tällöin lämpö, joka siirtää normaalitilaa eteenpäin olisi pienempi. Tässä työssä käytetty näyte on kontaktissa vain eristävän strontiumtitanaatin kanssa, jolloin lämmöllä ei ole mitään minne johtua. Näin ollen suurempi osuus lämmöstä kuluisi normaalitilan etenemiseen. Lisäksi päällystettyjen johtimien tilanteessa suprajohteen kiderakenne ei ole niin hyvä, kuin yksittäiskiteiselle kalvolle kasvate-
 tun. Tällä voi myös olla vaikutusta lämmönjohtumiseen ja näin ollen normaalitilan etenemisnopeuteen.

Suurin vastuksen läpi kulkeva virta, jota mittauksissa käytettiin oli 23 mA. Tämä raja ei johtunut vastuksen tehonkestosta, joka ylittyy 22 mA kohdalla. Myöskään PPMS:n virtakanavien virtaraja, joka on 1 A, tai tehonkesto, joka on 20 W, ei ylittynyt. Raja, joka ylittyi, oli PPMS:n jänniteraja. Lämpöpulssin suuruuden rajasi siinä se, että PPMS:ssä on 24 V jänniteraja, mikä ylittyy, jos virtaa kasvattaa $1 \text{ k}\Omega$ vastuksella yli 23 mA. Tästä syystä nollakentässä mitattuja mittapisteitä on enemmän kuin magneettikentässä sillä kyseisellä vastuksella ei vain saatu aikaseksi tarvittavan voimakkaita lämpöpulsseja. Kuvasta 26 nähdään selvästi, että normaalitilaan siirtymiseen vaaditaan vähemmän energiaa, kun näytteessä kulkee suurempi virta. Tämä perustuu siihen, että suurempi virran arvo on lähempänä kriittisen virran arvoa, jolloin lämpötilaa ei tarvitse nostaa yhtä paljon kriittisen virran saavuttamiseksi. Huomataan myös, että magneettikentässä vaaditaan suurempi lämmitysteho, jotta saavutetaan kriittinen virta. Tämä johtuu siitä, että pienemmällä virran arvolla on matalampi lämmitysteho, jolloin vastuksen rooli lämmittämisessä korostuu.

6 Yhteenveto

Tässä työssä luotiin perusta normaalitilan etenemisnopeus -mittauksille. Työ koostui kahdesta osasta. Ensimmäisessä osassa valmistettiin suprajohtavia $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -ohutkalvoja CeO_2 -buferoidulle metalliselle substraatille käyttäen laserhöyrystysmenetelmää. Pienemmillä kalvoilla pyrittiin löytämään optimaalinen kasvatuslämpötila, jonka jälkeen suurempi näyte voitiin valmistaa. Toisessa osassa suunniteltiin, toteutettiin ja testattiin mittausjärjestelmä, jonka tehtävänä on mitata suprajohteessa kulkevan normaalitilan etenemisnopeus.

Ensimmäisessä osassa kaikkien valmistettujen ohutkalvojen rakenteelliset ominaisuudet määritettiin röntgendiffraktiolla ja suprajohtavat ominaisuudet PPMS-magnetometrillä. Tuloksena saatiin, että tällä hetkellä saatavilla oleva maksimikasvatuslämpötila oli optimaalisin ohutkalvojen valmistukselle. Sekä rakenteelliset että suprajohtavat ominaisuudet kasvoivat kasvatuslämpötilan funktiona. Tällä tavalla tuotettujen pitkien ohutkalvojen ominaisuudet eivät kuitenkaan osoittautuneet täysin homogeenisiksi. Pitkän kalvon eri osien välillä ei näyttänyt olevan suuria rakenteellisiä eroja, mutta eri osien väliset kriittiset virrantiheydet olivat suurimmillaan kaksi kertaa pienemmät. Näiden tulosten pohjalta voidaan todeta, että kyseisellä laitteistolla pitäisi saada tuotettua $19 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ kokoinen homogeeninen suprajohtokalvo, jos lämmityslaser saadaan korvattua tehokkaammalla laserilla. Näin onnistuttaisiin välttymään eri alueiden välisiltä lämpötilaeroilta, joilta ei tässä työssä voitu välttyä.

Toisessa osassa suunniteltu ja rakennettu mittausjärjestelmä päätettiin testata käyttäen yksittäiskiteen päälle kasvatettua YBCO:a. Näin onnistuttiin helpommin havaitsemaan mittauksen aikana ilmeneviä ongelmia. Näistä ongelmista suurin oli vastuksen kiinnityksen aiheuttama vahinko näytteelle. Mittauslaitteiston testaus onnistui optimoidulla testinäytteellä. Saadut tulokset vaikuttavat järkeviltä, sillä määritettyjen suureiden virta- sekä magneettikenttäriippuvuudet käyttäytyivät juu-

ri niin kuin oli oletettukin. Ainoa selkeä ero eri lähteisiin verrattuna oli määritettyjen etenemisnopeuksien suuruus. Ero normaalitilan nopeuksissa pääteltiin johtuvan erilaisesta kasvualustasta, mikä aiheuttaa kalvoon rakenteellisia eroja. Lisäksi lämmön johtuminen on erilaista alustamateriaalin vuoksi.

Suprajohtavan materiaalin siirtyminen normaalitilaan erilaisten häiriöiden takia on hyvin kriittinen ongelma korkean lämpötilan suprajohteita hyödyntävissä soveluksissa. Tästä asiasta on kuitenkin hyvin rajallisesti tietoa sekä suurin osa tutkimuksista perustuu kaupallisesti valmistettuihin näytteisiin. Pitkien näytteiden valmistamisen optimoinnin jälkeen olisi mahdollista valmistaa useita erilaisia näytteitä, joiden normaalitilojen etenemisnopeuksia voitaisiin mitata. Näin pystyttäisiin esimerkiksi testaamaan kuinka epäpuhtauksien lisääminen suprajohteeseen vaikuttaa normaalitilan etenemiseen. Voi olla, että epäpuhtauksien lisäämisellä on selvä vaikutus magneettikentässä mitattuihin etenemisnopeuksiin, sillä kriittinen virta laskee tällaisilla näytteillä paljon hitaammin puhtaisiin näytteisiin verrattuna. Tämä on kuitenkin vain yksi esimerkki erilaisista tutkimuksista, joita eri tavalla kasvatetuille YBCO-ohutkalvoille voisi tehdä. Muut tutkimuksissa käytettävät ohutkalvot voisivat esimerkiksi olla kasvatettu eri kasvatusalustan päälle, sisältää eri määrän epäpuhtauksia tai olla monikerrosrakenteisia ohutkalvoja. Jokainen erilainen tutkimus tulee antamaan lisää tietoa siitä, kuinka normaalitila etenee korkean lämpötilan suprajohteissa.

Viitteet

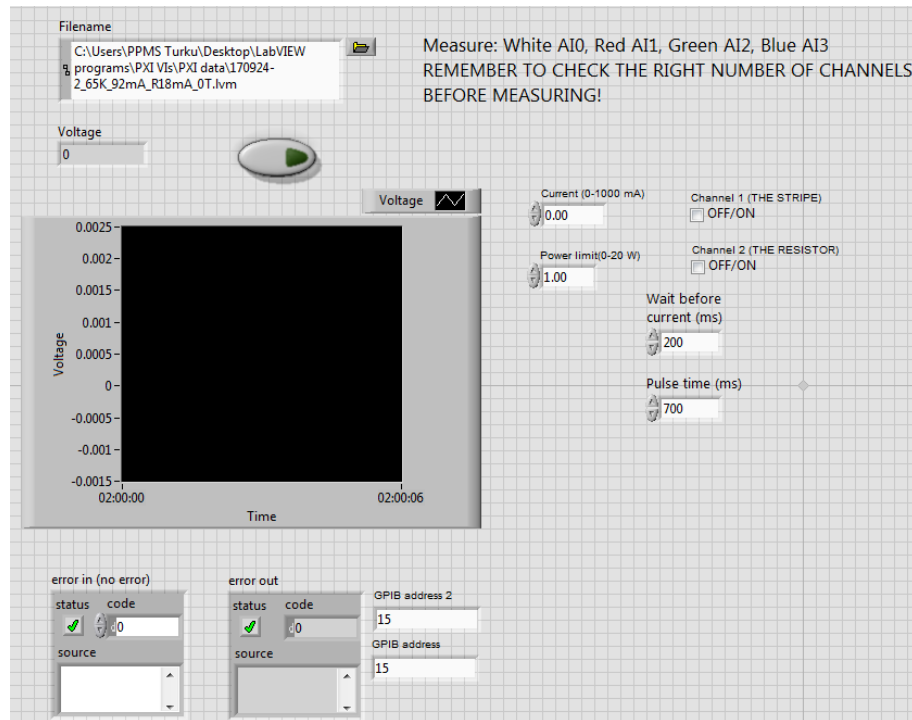
- [1] H. K. Onnes, Commun. 120b (1911).
- [2] J. Bednorz ja K. Müller, Z. Physik B - Condensed Matter **64**, 189 (1986).
- [3] Z. S. Hartwig, R. F. Vieira, B. N. Sorbom, R. A. Badcock, M. Bajko, W. K. Beck, B. Castaldo, C. L. Craighill, M. Davies, J. Estrada, V. Fry, T. Golfopoulos, A. E. Hubbard, J. H. Irby, S. Kuznetsov, C. J. Lammi, P. C. Michael, T. Mouratidis, R. A. Murray, A. T. Pfeiffer, S. Z. Pierson, A. Radovinsky, M. D. Rowell, E. E. Salazar, M. Segal, P. W. Stahle, M. Takayasu, T. L. Toland ja L. Zhou, Superconductor Science and Technology **33**, 11LT01 (2020).
- [4] D. Larbalestier, A. Gurevich, D. M. Feldmann ja A. Polyanskii, **414**, (2001).
- [5] M. M. Mussa, H. S. Noh, M. Sun, J. Lee, H.-W. Kim, Y.-S. Jo, S.-W. Kim, N. R. Mlyuka ja H. Lee, Current Applied Physics **56**, 24 (2023).
- [6] A. Molodyk, S. Samoilenkov, A. Markelov, P. Degtyarenko, S. Lee, V. Petrykin, M. Gaifullin, A. Mankevich, A. Vavilov, B. Sorbom, J. Cheng, S. Garberg, L. Kesler, Z. Hartwig, S. Gavrilkin, A. Tsvetkov, T. Okada, S. Awaji, D. Abraimov, A. Francis, G. Bradford, D. Larbalestier, C. Senatore, M. Bonura, A. E. Pantoja, S. C. Wimbush, N. M. Strickland ja A. Vasiliev, Scientific Reports **11**, 2084 (2021).
- [7] S. Yoon, J. Kim, H. Lee, S. Hahn ja S.-H. Moon, Superconductor Science and Technology **29**, 04LT04 (2016).
- [8] J. Miller, IEEE Transactions on Applied Superconductivity **13**, 1385 (2003).
- [9] N. Mitchell, J. Zheng, C. Vorpahl, V. Corato, C. Sanabria, M. Segal, B. Sorbom, R. Slade, G. Brittles, R. Bateman, Y. Miyoshi, N. Banno, K. Saito, A. Kario, H. Ten Kate, P. Bruzzone, R. Wesche, T. Schild, N. Bykovskiy, A. Dudarev, M. Mentink, F. J. Mangiarotti, K. Sedlak, D. Evans, D. C. Van Der Laan, J. D. Weiss, M. Liao ja G. Liu, Superconductor Science and Technology **34**, 103001 (2021).
- [10] X. Wang, S. A. Gourlay ja S. O. Prestemon, Instruments **3**, 62 (2019).
- [11] M. Parizh, Y. Lvovsky ja M. Sumption, Superconductor Science and Technology **30**, 014007 (2017).
- [12] X. Wang, U. P. Trociewitz ja J. Schwartz, Journal of Applied Physics **101**, 053904 (2007).
- [13] *Superconductivity Second Edition*, toimittanut C. P. Poole Jr., H. A. Farach, R. J. Creswick ja R. Prozorov (Academic Press, 2007).
- [14] W. Meissner ja R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933).

- [15] M. Z. Khan, *YBCO superconductor on buffered metallic tapes for coated conductor based applications* (Turun yliopisto, 2021).
- [16] Q. Cao, F. Grote, M. Hubmann ja S. Eigler, *Nanoscale Advances* **3**, 963 (2021).
- [17] *Superconducting Magnets*, toimittanut M. N. Wilson (Clarendon press Oxford, 1983).
- [18] E. Rivasto, *Vortices and artificial defects in high-temperature superconducting thin films* (Turun yliopisto, 2023).
- [19] G. Iannone, D. D'Agostino, A. Saggese, G. Celentano ja U. Gambardella, *Cryogenics* **109**, 103116 (2020).
- [20] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang ja C. W. Chu, *Physical Review Letters* **58**, 908 (1987).
- [21] E. E. Salazar, R. A. Badcock, M. Bajko, B. Castaldo, M. Davies, J. Estrada, V. Fry, J. T. Gonzales, P. C. Michael, M. Segal, R. F. Vieira ja Z. S. Hartwig, *Superconductor Science and Technology* **34**, 035027 (2021).
- [22] J. L. MacManus-Driscoll ja S. C. Wimbush, *Nature Reviews Materials* **6**, 587 (2021).
- [23] Q.-Q. Mu, L.-F. Liu ja Y.-J. Li, *Chinese Physics Letters* **32**, 078102 (2015).
- [24] X. D. Wu, R. C. Dye, R. E. Muenchausen, S. R. Foltyn, M. Maley, A. D. Rollett, A. R. Garcia ja N. S. Nogar, *Applied Physics Letters* **58**, 2165 (1991).
- [25] S. Yang, J.-K. Park, Y. Jeon, N. C. Logan, J. Lee, Q. Hu, J. Lee, S. Kim, J. Kim, H. Lee, Y.-S. Na, T. S. Hahm, G. Choi, J. A. Snipes, G. Park ja W.-H. Ko, *Nature Communications* **15**, 1275 (2024).
- [26] M. Marchevsky, *Instruments* **5**, 27 (2021).
- [27] Y. Iwasa, *Cryogenics* **43**, 303 (2003).
- [28] J. Giguère, C. Lacroix, F. Dupuis-Desloges, J.-H. Fournier-Lupien ja F. Sirois, *Superconductor Science and Technology* **34**, 045010 (2021).
- [29] M. Bonura ja C. Senatore, *Applied Physics Letters* **108**, 242602 (2016).
- [30] R. Kang, D. Uglietti, R. Wesche, K. Sedlak, P. Bruzzone ja Y. Song, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **30**, 1 (2020).
- [31] J. B. Song, K. J. Kim, K. L. Kim, H. M. Kim, H. G. Cheon, S. H. Kim ja H. G. Lee, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **24**, 1697 (2011).
- [32] C. Lacroix, J. Giguère, S.-M. Bergeron Hartman, H. Ben Saad, A. Martin, T. Leduc, M. Gendron-Paul, Z. Bellil, J.-H. Fournier-Lupien, L. Moret, P. Barusco, X. Granados, X. Obradors, M. Pekarčíková, F. Gömöry, V. Grosse, M. Bauer ja F. Sirois, *Superconductor Science and Technology* **35**, 055009 (2022).

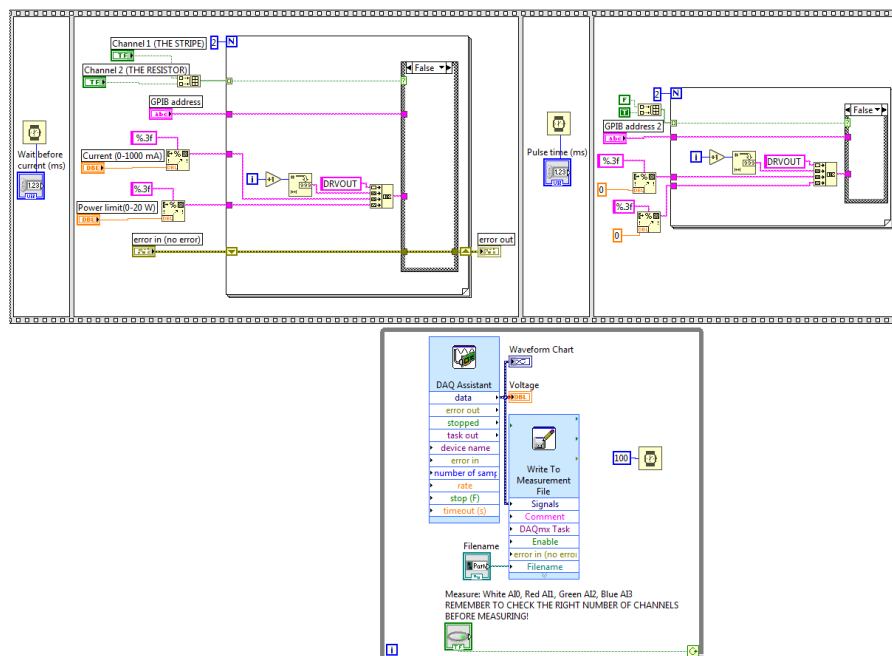
- [33] P. Barusco, H. Ben-Saad, D. Horn-Bourque, C. Lacroix, F. Sirois, T. Puig, J. Gutiérrez, X. Granados ja X. Obradors, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **34**, 1 (2024).
- [34] C. Lacroix ja F. Sirois, *Superconductor Science and Technology* **27**, 035003 (2014).
- [35] Hae-Yong Park, A.-R. Kim, Minwon Park, In-Keun Yu, Beom-Yong Eom, Jun-Han Bae, Seok-Ho Kim, Kideok Sim ja Myung-Hwan Sohn, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **20**, 2122 (2010).
- [36] M. Bonura ja C. Senatore, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **27**, 1 (2017).
- [37] J. Van Nugteren, M. Dhallé, S. Wessel, E. Krooshoop, A. Nijhuis ja H. Ten Kate, *Physics Procedia* **67**, 945 (2015).
- [38] Honghai Song ja J. Schwartz, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **19**, 3735 (2009).
- [39] X. Wang, A. Caruso, M. Breschi, G. Zhang, U. Trociewitz, H. Weijers ja J. Schwartz, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **15**, 2586 (2005).
- [40] Z. Zhong, H. S. Ruiz, L. Lai, Z. Huang, W. Wang ja T. Coombs, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **25**, 1 (2015).
- [41] F. Trillaud, H. Palanki, U. Trociewitz, S. Thompson, H. Weijers ja J. Schwartz, *Cryogenics* **43**, 271 (2003).
- [42] R. Zanino, R. Bonifetto, A. Brighenti, T. Isono, H. Ozeki ja L. Savoldi, *Superconductor Science and Technology* **31**, 035004 (2018).
- [43] F. Trillaud, F. Ayela, A. Devred, M. Fratini, D. Leboeuf ja P. Tixador, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **15**, 3648 (2005).
- [44] D. Uglietti ja C. Marinucci, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **22**, 4702704 (2012).
- [45] A. J. Haider, T. Alawsi, M. J. Haider, B. A. Taha ja H. A. Marhoon, *Optical and Quantum Electronics* **54**, 488 (2022).
- [46] M. M. Aye, *Optimized Pinning in High-Temperature Superconductor Thin Films* (Turun yliopisto, 2024).
- [47] L. Levine, *International Symposium on Microelectronics* 000230 (2020).
- [48] *AC Measurement System (ACMS) Option User's Manual* (Quantum Design, 2003).
- [49] H. Wiesinger, F. Sauerzopf ja H. Weber, *Physica C: Superconductivity* **203**, 121 (1992).

- [50] *Resistivity Option User's Manual* (Quantum Design, 1999).
- [51] M. Khan, M. Malmivirta, Y. Zhao, X. Wu, R. Jha, V. Awana, H. Huhtinen ja P. Paturi, *Physica C: Superconductivity and its Applications* **555**, 15 (2018).
- [52] M. Khan, Y. Zhao, X. Wu, M. Malmivirta, H. Huhtinen ja P. Paturi, *Physica C: Superconductivity and its Applications* **545**, 50 (2018).
- [53] You-Song Jiang, T. Kobayashi ja T. Goto, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **9**, 1657 (1999).

A Mittauslaitteiston hallintaa varten suunniteltu LabVIEW-ohjelma



Kuva A1. LabVIEW-ohjelman graafinen käyttöliittymä.



Kuva A2. Käyttöliittymän luova LabVIEW-koodi.