### SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE FAKULTA ELETROTECHNIKY A INFORMATIKY

Ing. Norbert Gál

# Príprava a charakterizácia heteroštruktúr supravodič-feromagnetikum-supravodič

Autoreferát dizertačnej práce

na získanie akademického titulu: Philosophiae Doctor ("PhD.") v doktorandskom študijnom programe: 5.2.48 Fyzikálne inžinierstvo

Bratislava 2019

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia na Elektrotechnickom ústave, Slovenskej akadémie vied v Bratislave.

Predkladateľ:	Ing. Norbert Gál Elektrotechnický ústav SAV Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava
Školiteľ:	RNDr. Vladimír Štrbík, CSc. Elektrotechnický ústav SAV Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava
Oponenti:	prof. RNDr. Marián Reiffers, DrSc. Prešovská univerzita v Prešove Fakulta humanitných a prírodných vied 17 novembra č. 1, 081 16 Prešov, Slovakia
	doc. Ing. Maroš Gregor PhD. Fakulta matemat., fyziky a inform. UK Mlynská dolina F1 842 48 Bratislava

Autoreferát bol rozposlaný:	26.7.2019
Obhajoba dizertačnej práce sa koná:	
na: ELU SA	AV
pred komisiou pre obhajobu dizertač	čnej práce doktorandského štúdia
vymenovanou dna22.7.2013	. predsedom spolocnej odborovej
komisie vo vednom odbore 5.2.48 Fy	yzikálne inžinierstvo

Predseda spoločnej odborovej komisie: Prof. Ing. Július Cirák, CSc. Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva FEI STU 812 19 Bratislava

### Obsah

Úvod	2
Efekty na rozhraní supravodič-feromagnet	3
Dlhodosahový jav blízkosti	4
Výsledky a diskusia	7
Príprava vrstiev a nanospojov	7
Štruktúrna analýza vrstiev LSMO, YBCO a dvojvrstiev LSMO/YBCO	11
Elektrické a magnetické merania LSMO, YBCO vrstiev, LSMO/YBCO dvojvstiev, LSMO/YBCO mikro- a nanopásikov a S/F/S nanospojov	16
Rozhranie LSMO/YBCO	25
Simulačné výpočty anomálnych teplotnej závislosti odporu N/S/F/S/N	27
Simulačný model	28
"Negatívny odpor"	32
Prezentácia výsledkov	
Publikácie	34
Citácie	35
Medzinárodné konferencie	35
Použitá Literatúra	37

# Úvod

Tenkovrstvové heteroštruktúrv supravodič-feromagnetsupravodič (S/F/S) sú veľmi zaujímavé z hľadiska študovania tripletnej supravodivosti. V štruktúrach supravodič-izolantsupravodič môže tiecť supravodivý prúd, ak dielektrická bariéra je dostatočne tenká ( $\lesssim$  3 nm alebo menej) a vlnové funkcie dvoch supravodičov v dielektriku sa navzájom prekrývajú. V prípade štruktúr supravodič-normálny kov-supravodič môžu supravodiče interagovať cez normálny kov až na vzdialenosť niekoľkých mikrometrov ((jav blízkosti – proximity effect). V prípade heteroštruktúr S/F/S táto "dĺžka" je oveľa menšia (~ nm), avšak existujú teórie, kde v dôsledku konverzie Cooperových párov (CP) na tripletné páry charakteristická dĺžka javu blízkosti môže výrazne narastať tiež na vzdialenosti niekoľko sto nm (long range proximity effect, LRPE). Pre vytvorenie konverzie CP zo singletných (spiny  $\uparrow \downarrow$ ) na tripletné CP (spiny  $\uparrow\uparrow$ ) je potrebná existencia magnetickej nehomogenity vo vrstve  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  (LSMO) pod YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (YBCO) vrstiev.

V tejto práci je prezentovaná príprava a štúdium proximitných efektov na supravodivých tenkovrstvových heteroštruktúrach YBCO/LSMO/YBCO nanometrových rozmerov tvarovaných pomocou Ga<sup>+</sup> fokusovaného iónového zväzku (FIB).

# Efekty na rozhraní supravodičferomagnet

Na začiatku objavu supravodivosti sa zistilo, že aj veľmi malé magnetické pole môže zničiť supravodivý stav, čo viedlo k záveru, že supravodivosť a magnetizmus nemôžu existovať v jednom materiáli. Tento predpoklad posilnila aj BCS teória, podľa ktorej základným nosičom náboja sú CP zložené z dvojice elektrónov s opačnými spinmi. Výmenná väzba vo feromagnetikách orientuje magnetické momenty, teda aj spiny do jedného smeru.

Od polovice 60-tych rokoch sa začali objavovať práce [1], [2], kde naznačili teoreticky, že supravodivosť a feromagnetizmus môžu koexistovať v dôsledku priestorovej modulácie vlnovej funkcie párov na rozhraní S a F materiálu. Neskôr boli objavené materiály, ktoré tento predpoklad potvrdili a vykazujú supravodivý stav napriek prítomnosti magnetických iónov alebo feromagnetickým vlastnostiam ako: RuSr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Uge<sub>2</sub>, [3], [4]. Obsiahly prehľad vo fyzike koexistencie UrhGe supravodivosti a feromagnetizmu v týchto látkach podal Maple [5]. Na rozhraní S/F vzniká celý rad efektov zaujímavých tak z hľadiska bádateľského, ako aj z hľadiska aplikačného. Jedným z nich je jav blízkosti, ktorý je známy v prípade rozhrania nízkoteplotného supravodiča (NTS) a normálny kov (N), kde Cooperové páry prenikajú do N materiálu (obr. 1. a) na vzdialenosť  $\xi_N$  určenú ako  $\xi_N = \hbar v_N / k_B T v prípade <math>\xi_0 \ll I_N$  (čistý kov), kde ħ je Plankova konštanta, v<sub>N</sub> Fermiho rýchlosť v normálnom kove,  $\xi_0$  rozmer CP,  $I_N$  stredná voľná dráha nosičov v kove, alebo  $\xi_N = \sqrt{(\hbar v_N I_N / 6\pi k_B T)}$  v prípade  $\xi_0 \gg I_N$  (znečistený



1. OBR. ROZHRANIE NTS A NORMÁLNY KOV (a), NTS A FEROMAGNET (b) [6]

malá  $\xi_F \sim 1$  nm (Obr. 1. b).

kov). V reálnych štruktúrach NTS/N  $\xi_N$  dosahuje hodnoty až do 1 µm. V prípade rozhrania vysokoteplotného supravodiča (VTS) a feromagnetika v dôsledku, že materiály vykazujúce gigantickú magnetorezistenciu (GMR) majú pomerne veľkú energiu výmennej väzby E<sub>ex</sub>  $\approx$  3 eV, spárované nosiče náboja materiálu S sú po vstupe do F rozbíjané (ich energia väzby je na úrovni  $\lesssim$  50-60 meV), preto ich charakteristická prieniková dĺžka je

#### Dlhodosahový jav blízkosti

Základnú teóriu supravodivosti vo feromagnetikách vypracovali Bergeret, Volkov a Efetov [7], podľa ktorej Cooperové páry (majú spinový singletný stav S = 0,  $\uparrow\downarrow$ ) môžu konvertovať na spinovo zorientované  $\uparrow\uparrow$  tripletné Cooperové páry, ktoré môžu koexistovať s magnetickým poľom ako Zeemanova interakcia, čím sa stáva energeticky kompatibilný s feromagnetizmom a rozpadáva na vzdialenosti odpovedajúcej koherenčnej dĺžky  $\xi_N \approx 1$  µm, t.j. hĺbka vniku singletnej supravodivosti do normálneho kovu [8], [9]. Tento poznatok podnietil záujem o rôzne S/F a S/F/S štruktúry s možnosťami spinového transportu. Oblasť využitia týchto javov sa označuje ako supravodivá spintronika. Spintronika ponúka nový potenciál výroby súčiastok a obvodov, v ktorých spinovými prúdmi riadené logické operácie môžu byť rýchlejšie s rádovo vyššou energetickou účinnosťou ako ekvivalentné



2. OBR. S/F/S SPOJ SO ZNÁZORNENÝMI ZLOŽKAMI SUPRAVODIVÉHO PRÚDU J<sub>SINGLET</sub> A J<sub>triplet</sub> [10]

polovodičové obvody pracujúce s nábojmi. Na rozhraní S1/F (obr. 2.) v dôsledku magnetickej nehomogenity (šrafovane) vzniká tripletná komponenta (Cooperove páry so súhlasne orientovanými spinmi  $\uparrow\uparrow$ ,  $\downarrow\downarrow$ ) supravodivého prúdu konvertovaním zo singletnej (Cooperove páry so spinmi  $\uparrow\downarrow$ ) formy supravodiča S1. Zatiaľ čo tripletná zložka môže preniknúť celým F materiálom na dĺžke L, singletná je blokovaná, pričom platí, že suma prúdov tripletnej a singletnej zložky je konštantná, spĺňajúca rovnicu kontinuity. Na rozhraní F/S2 tripletná zložka opäť konvertuje na singletovú, ktorá zabezpečuje transport v S2.

Najdôležitejším dôkazom takéhoto spoja je teplotná závislosť kritického prúdu  $I_c(T)$ , ktorá vykazuje nemonotónny priebeh s maximum pri určitej teplote (obr. 3.).

Supravodič YBCO a feromagnet LSMO má svoje supravodivé a feromagnetické vlastnosti vyvolané hlavne dopujúcimi prvkami, kuprátové VTS kyslíkom a GMR manganity dvojvalentným Sr, Ca, Ba prvkami. Dopanty vyvolávajú zmiešanú valenciu Cu<sup>3+</sup> a Cu<sup>2+</sup> iónov pri kuprátoch a iónov Mn<sup>4+</sup> - Mn<sup>3+</sup> pri manganitoch.



3. OBR. TEORETICKÉ TEPLOTNÉ ZÁVISLOSTI KRITICKÉHO PRÚDU S/F/S SPOJA PRE RÔZNE CHARAKTERISTICKÉ PARAMETRE S A F [10]

Ich pomer je veľmi dôležitý z hľadiska supravodivých a feromagnetických vlastnosti daných materiálov. V prípade vzájomného kontaktu (napr. S/F/S štruktúry) exitovanejšie ióny Cu<sup>3+</sup> a Mn<sup>4+</sup> majú možnosť svoj stav zmeniť v dôsledku prestupu elektrónov z druhého materiálu, čo vedie k zmene iónových stavov na oboch stranách rozhrania. Oba materiály boli pripravené (dopované) na najoptimálnejší stav (najvyššia T<sub>c</sub> a T<sub>curie</sub>), ale zmena pomerov iónov Cu<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup> a Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> v blízkosti rozhrania vedie k degradácií supravodivých a feromagnetických parametrov. Niektorí autori odhadujú hrúbku oblastí zmenených parametrov VTS a GMR na menšiu ako 1 nm [11] iní 10 – 20 nm [12].

# Výsledky a diskusia

Príprava vrstiev a nanospojov

Vrstvy LSMO a YBCO a dvojvrstvy LSMO/YBCO boli pripravené na podložkách STO (mriežkové neprispôsobenie na úrovni 0,75%) pomocou pulznej laserovej depozície - PLD. Typické hrúbky LSMO vrstiev boli asi 30 nm a YBCO asi 70 nm. V iných depozičných zariadeniach na dvojvrstvu boli nanesené ochranné vrstvy Au (50nm) a Ti (50nm) metódou magnetrónového naprašovania. Úlohou týchto vrstiev bola ochrana supravodivej a feromagnetickej vrstvy pred degradačnými účinkami ďalších technologických procesov.



4. OBR. DETAIL MIKROMOSTÍKA ŠTVORVRSTVY TI/Au/YBCO/LSMO $5x5~\mu m^2$  po vyleptaní metódou ibe

Následným leptaním s urýchlenými Ar<sup>+</sup> iónmi (IBE – Ion Beam Etching), boli vytvarované mikromostíky štvorvrstvy Ti/Au/YBCO/LSMO rozmerov približne 5×5  $\mu$ m<sup>2</sup> (obr. 4.). V ďalšom kroku boli dvojstupňovo pomocou Ga<sup>+</sup> iónov fokusovaného iónového zväzku (FIB) tvarované z mikromostíkov nanomostíky štvorvrtsvy rozmerov šírka asi 300-500 nm, dĺžka 1500 nm (obr. 5.).



5. OBR. TVAROVANIE NANOMOSTÍKA FIBOM. LEPTANIE VÄČŠÍCH PLÔCH MIKROMOSTÍKA (VYZNAČENÝCH ŽLTOU FARBOU) ENERGETICKEJŠÍM REŽIMOM (a), TVAROVANIE NANOMOSTIKA (b), VÝSLEDNÝ NANOMOSTÍK (c).

Posledným krokom v príprave S/F/S nanospojov je vytvorenie zárezu o dĺžke L ~ 20-1000 nm cez vrtsvy Ti, Au a YBCO (Obr. 6.), pričom LSMO pod zárezom by malo zostať nezdegradované. Zárez sme robili pomocou Ga<sup>+</sup> iónov v dvoch režimoch:

- <u>Kolmý režim</u> lepšie ovládanie procesu (nastavenie rýchlosti a presnosti leptania). Nevýhodou je dopad Ga<sup>+</sup> iónov na vrstvu LSMO, kedy je degradácia vlastnosti najväčšia. Leptací čas sme stanovili počas leptania pomocou priebehu leptacieho prúdu (obr 7. a, a obr. 8.).
- <u>Paralelný režim</u> v tomto režime je veľmi sťažená orientácia na vzorke, vizuálneho hľadania rozhrania YBCO/LSMO v nanomostíku. Proces leptania zárezu do nanomostíka je pomerne rýchly (10 - 15 s) a ťažšie kontrolovaný (obr 7. b).



6. OBR. PROCES LEPTANIA ZÁREZU DO NANOMOSTÍKA PARALELNÝM ZVÄZKOM Ga $^+$ IÓNOV. ZAMERANIE ZÁREZU (a), PO VYLEPTANÍ (b), NÁHĽAD NA S/F/S NANOSPOJ POD UHLOM ASI 50° (c).

Napriek spomenutým ťažkostiam, paralelný režim prípravy S/F/S sme častejšie volili kvôli výrazne nižšej degradácie zostatkovej LSMO vrstvy, kde sme očakávali výskyt LRPE.



7. obr. leptanie S/F/S nanospoja iónovým lúčom s kolmým (a) alebo paralelným dopadom (b) k povrchu vrstvy.



8. OBR. PRIEBEH LEPTACIEHO PRÚDU POČAS LEPTANIA KOLMÝM Ga<sup>+</sup> IÓNOVÝM ZVÄZKOM S PRIBLIŽNE VYZNAČENÝMI ČASOVÝMI ÚSEKMI LEPTANIA JEDNOTLIVÝCH VRSTIEV.

#### Štruktúrna analýza vrstiev LSMO, YBCO a dvojvrstiev LSMO/YBCO

#### LSMO

Ako vyplýva aj z modelu S/F/S spoja je potrebné, aby spodná LSMO vrstva bola homogénna, hladká a rovnakej hrúbky. Naše RTG meranie (RTG reflektivita) sólo LSMO vrstvy tieto vlastnosti potvrdzujú. Simulačný výpočet interferencie RTG žiarenia [13] pre LSMO vrstvu 21.1 nm hrubú (obr. 9. červená čiara) veľmi dobre odpovedá experimentálnemu priebehu (obr. 9. čierna čiara).





Povrchovú morfológiu sme vyšetrili pomocou skenovacím elektrónovým mikroskopom (SEM) a atómovým silovým mikroskopom (AFM). Na SEM fotkách nebolo vidieť žiadne



10. obr. Zosnímaný povrch lsmo vrstvy na ploche 3x3  $\mu m^2$  (vľavo) a reliéf povrchu pozdĺž bielej čiary (vpravo)

rastové defekty (pórovitosť, výstupky, zrná, a pod.), na AFM obrázkoch vidieť nerovnosti povrchu na úrovni 1-2 nm (obr. 10.). Charakteristická veličina nerovnosti povrchu RMS (Root Mean Square) je 0.86 nm [14].

#### YBCO



12. OBR. POVRCHOVÁ MORFOLÓGIA YBCO VRSTVY

Najčastejšie defekty YBCO vrstiev boli výrastky, zŕn zle zreagovaného materiálu BaCuO<sub>3</sub> alebo CuO<sub>x</sub> zrná (obr. 11.). AFM takýchto analýza vrstiev vykazuje zvýšenú nerovnosť povrchu (obr. 12.) ale prevážná časť povrchu tvorí dobre zreagované YBCO (RMS = 1.94 nm). Príčina vzniku výrastkov na povrchu YBCO vrstiev nebola



11. Obr. zosnimaný povrch ybco vrstvy na ploche 3x3  $\mu m^2$  (vľavo) a relief povrchu pozdĺž bielej čiary (vpravo)

objasnená a ani odstránená. Zvýšená drsnosť povrchu YBCO by však nemala vplývať na efekty dlhodosahového proximitného efektu v S/F/S štruktúrach.

#### LSMO/YBCO

RTG-záznam  $\theta$ -2 $\theta$  skenu (obr. 13.) dvojvrstvy LSMO/YBCO ukazuje c-orientovaný rast LSMO a YBCO vrstiev na STO podložke. Z grafu môžeme určiť mriežkový parameter elementárnej bunky ktoré sú pre LSMO c = 0,39 nm a pre YBCO c = 1,16 nm.



13. OBR. RTG ZÁZNAM 0-20 SKENU DVOJVRSTVY LSMO/YBCO

Rovinnosť vrstiev sme vyšetrovali pomocou tzv.  $\omega$ -skenu. Šírka krivky v polovice výšky maxima FWHM (Full Width at Half Maximum) je pre LSMO = 0.17° a pre YBCO ~ 0.52° (obr. 14.) ukazuje kvalitný rast vrstvy.

Informácie o rastu v horizontálnom smere (v rovine vrstvy) nám poskytuje φ-skenu. Ak sa píky vrstvy prekrývajú s píkmi od podložky hovoríme o epitaxnom raste vrstvy. Z obrázku 15. môžeme konštatovať, že vrstvy LSMO a YBCO rastu na podložke STO epitaxne.



14. OBR. Φ PRE YBCO A LSMO VRSTVY, POROVNÁCIM PARAMETROM ROVINNOSTI JE ŠÍRKA KRIVKY V POLOVICI VÝŠKY MAXIMA FWHM (FULL WIDTH AT HALF MAXIMUM)

Nízkouhlové meranie dvojvrstvy LSMO/YBCO so simulačným výpočtom naznačila že medzi vrstvami LSMO a YBCO musíme rátať s nejakou medzivrstvou (obr. 16.). Jej hrúbka je 5 nm a merná hustota len o málo menšia ako merné hustoty LSMO alebo YBCO. Simulácia zloženie, kryštalickú štruktúru alebo či sa jedná o interdifúziu nevie konkretizovať.



15. OBR.  $\phi$  dvojvrstvy lsmo/ybco na podložke sto (a) a schématické zobrazenie rastu "kocka na kocku" vrstiev lsmo a ybco na sto (b).



16. OBR. PROFIL MERNEJ HUSTOTY DVOJVRSTVY LSMO/YBCO

Analýza dvojvrstvy urobená metódou RBS (Rutherford backscattering spectometry – obr. 17.) ukázala, že zloženie jednotlivých vrstiev je blízke k nominálnemu t.j. La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> a rovnako aj pre vysokoteplotný supravodič YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.79</sub>. Informácie o vrstve medzi LSMO a YBCO kvôli jej malej hrúbke metóda nevie poskytnúť.



17. OBR. ANALÝZA DVOJVRSTVY UROBENÁ METÓDOU RBS (RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTOMETRY)

Elektrické a magnetické merania LSMO, YBCO vrstiev, LSMO/YBCO dvojvstiev, LSMO/YBCO mikro- a nanopásikov a S/F/S nanospojov





18. OBR. ZÁVISLOSŤ ŠPECIFICKÉHO ODPORU 35 nm HRUBEJ EPITAXNEJ LSMO VRSTVY OD TEPLOTY. VSUNUTÝ OBRÁZOK UKAZUJE TEPLOTNÚ DERIVÁCIU ŠPECIFICKÉHO ODPORU S MAXIMOM PRI TEPLOTE 325 K.

Charakteristická teplotná závislosť LSMO vrstvy pozostáva z niekoľkých častí. Pri najnižších teplotách (T < 50 K) špecifický odpor vrstvy je konštantný ( $\rho 0 \approx 0.1 \text{ m}\Omega \text{cm}$ ) a určený näjme nečistotami a kryštalickými defektami. Pre vyššie teploty uplatňuje transport elektrón-elektrónového rozptylu ( $\rho \sim T^2$ ). Teplotnú oblasť 220 K > T > 360 K charakterizuje prudký nárast odporu ( $\rho \sim T^{4.5}$ ) odpovedá elektrón-magnónovej interakcii, ktorou sa popísajú feromagnetické vlastnosti manganitov [15], [16]. Na obrázku 18. je prezentovaná teplotná závislosť , 50nm hrubej, vysokokvalitnej LSMO vrstvy.

#### YBCO

Elektrické parametre sólo YBCO vrstiev na STO dosahujú hodnôt vysokého štandardu (Obr. 19.). V oblasti 100 K < T < 300 K teplotná závislosť odporu prezentuje závislosť ideálneho kovu. Pomer odporov  $\rho_{300K} / \rho_{100K} = 3$  a supravodivý prechod pri teplote  $T_{CO} = 88.4$  K hovorí a vysokokvalitnej vrstve.

#### LSMO/YBCO



19. obr. teplotná závislosť špecifického odporu 70 nm hrubej ybco vrstvy na podložke sto.



20. obr. supravodivý prechod dvojvrstvy v závislosti od teploty pre rôzne variácie hrúbok lsmo a ybco vrstiev.

Pri výbere hrúbok LSMO/YBCO dvojvrstvy sme brali do úvahy aby supravodivý prechod bol dostatočne kvalitný a jeho kritická teplota bola blízko k štandardu YBCO vrstvy, ktorý sa mal zachovať počas celého života čipu (6 - 12 mesiacov) a v prípade preleptania rozhrania LSMO/YBCO v S/F/S nanoštruktúre zostalo LSMO hrubé aspoň 20nm. Na obr. 20. je vidieť, že najkvalitnejší supravodivý prechod sme dostali v prípade kombinácie hrúbok 30nm LSMO a 70nm YBCO, časová stabilita pri tejto kombinácií bola najlepšia (pokles supravodivosti len o 0.5 K za 16 mesiacov – obr. 21.).



21. OBR. POKLES TEPLOTY SUPRAVODIVÉHO PRECHODU V PRÍPADE TENKEJ YBCO VRSTVY ZA NECELÉ DVA MESIACE (a) A PRÍPADE HRUBEJ VRSTVY YBCO ZA 16 MESIACOV (b).

Po vytvarovaní mikromostíkovej štruktúry (5 x 5  $\mu$ m<sup>2</sup>) sa neukázala žiadna degradácia supravodivých vlastností.

Z priebehov odporového prechodu nanomostíkovej štruktúry LSMO/YBCO/Au/Ti do supravodivého stavu (obr. 22.) vidno, že pre šírky mostíkov w  $\geq$  500 nm nedochádza k potlačeniu kritickej teploty YBCO, preto sme volili šírku našich S/F/S štruktúr na asi 500 nm.



22. OBR. PRECHOD DO SUPRAVODIVÉHO STAVU MOSTÍKOVEJ ŠTVORVRSTVY LSMO/YBCO/AU/TI PRE RÔZNE ŠÍRKY MOSTÍKA.

Posledným, najnáročnejším krokom prípravy S/F/S nanospoja bola prerezanie vrstiev Ti, Au a YBCO na veľmi malú vzdialenosť 20 – 1000 nm pomocou Ga<sup>+</sup> iónového zväzku. Problémom je nastavenie leptania presne na rozhranie LSMO/YBCO



23. obr. s/f/s nanospoj po prieraze elektrostatickým výbojom resp. průdovým preťažením

a pomerne vysoká energia zväzku na malý objem leptania (20 x 170 x 500 nm<sup>3</sup>), ale aj okolnosť, že jedným rozmerom rezu približujeme k praktickej šrke iónového zväzu FIBu ~ 5 nm.

Takto vytvarované nanopásiky a nanospoje boli extremne citlivé na elektrostatické prierazy (obr. 23. – deštrukcia nanopásika). Na S/F/S nanopásikoch sme pozorovali tri charakteristické R(T) závislosti (obr.24.):



**24.** OBR. TRI CHARAKTERISTICKÉ TYPY R(T) ZÁVISLOSTÍ S/F/S NANOSPOJOV. NESUPRAVODIVÝ (a), BEZ POTLAČENIA SUPRAVODIVOSTI (b) A S ČIASTOČNE POTLAČENOU SUPRAVODIVOSŤOU (c).

#### 1. S/F/S nanospoj nebol supravodivý (obr. 24. a):

R(T) charakteristiky S/F/S nanospoja pripomína teplotnú závislosť odporu vrstvy LSMO. Je viditeľný pokles odporu S/F/S pri teplote prechodu vrstvy YBCO do supravodivého stavu, čo znamená že pre T < 90 K meriame iba úsek LSMO v záreze S/F/S štruktúry. Výpočet špecifického odporu LSMO vrstvy v záreze S/F/S nanospoja však vykazuje výrazné zvýšenie jeho hodnoty o viac ako dva rády ( $\rho_0 \approx 20 \text{ m}\Omega\text{cm}$ ), čo naznačuje značnú degradáciu vlastností LSMO vrstvy pri leptaní zárezu FIBom.

Z literatúry sú známe prípady, keď z úbytku odporu feromagnetického materiálu medzi supravodivými elektródami posudzovali dlhodosahový efekt blízkosti [8], [17]. V našom prípade sme používali magnetické pole v kolmom smere na štruktúru ako jednu z možností ako vytvorenia magnetickej nehomogenity na rozhraní S/F (kolmá magnetizácia LSMO v drážke S/F/S nanospoja, paralelná pod YBCO). Magnetická nehomogenita má uľahčiť konverziu singletných Cooperových párov v S na tripletné v F a tripletné páry majú znížiť hodnotu odporu feromagnetika.

Priebeh závislosti ukazuje (obr. 25), že aj malé magnetické pole (- 45 mT < B < 45 mT) zníži odpor feromagnetickej časti S/F/S nanospoja asi o 13%, čo odpovedá zmene dĺžky spoja  $\Delta L \approx 5.2$ nm. Táto dĺžka je výrazne väčšia ako hĺbka vniku singletových CP do feromagnetika  $\xi_F \approx 0.3$  nm.



25. OBR. POKLES ODPORU FEROMAGNETICKÉHO MATERIÁLU V ZÁREZE S/F/S NANOSPOJA OD MAGNETICKÉHO POĽA KOLMÉHO NA ŠTRUKTÚRU.

#### 2. Nepreleptaná vrstva YBCO v nanospoji (obr. 24. b)

V týchto prípadoch YBCO vrstva nebola preleptaná a ani výraznejšie degradovaná paralelným zväzkom Ga<sup>+</sup> iónov. Typické R(T) závislosti takéhoto spoja boli veľmi blízke k závislostiam nanopásikovej štruktúry (w > 400 nm). Na také S/F/S spoje sme urobili ďalšie doleptanie YBCO vrstvy pomocou IBE.

#### 3. Supravodivý S/F/S spoj (obr. 24. c)

Kritická teplota  $T_{CI} \approx 52$  K takéhoto spoja bola výrazne nižšia ako kritická teplota vrstvy YBCO  $T_{CO} \approx 89$  K. Podľa teoretických prác Eschriga [10] nemonotónna závislosť  $I_C(T)$  je jednoznačným dôkazom existencie tripletnej supravodivosti v S/F/S spojoch. Na obr. 26. sú prezentované  $I_C(T)$  závislosti dvoch S/F/S nanospojoch (body), ktoré nesú znaky teoretických priebehov  $I_c(T)$  S/F/S nanospoja.

Nemonotónny charakter  $I_C(T)$  závislostí je silným argumentom prítomnosti tripletnej zložky Cooperových párov v S/F/S nanospojoch zhoda s teoretickými priebehmi je viac menej iba kvalitatívna, interpretujeme ich ako zmes závislostí dvoch zložiek supravodivého prúdu pozostávajúcich zo singletného párovania (možné zvyšky YBCO vrstvy v S/F/S nanospoji) a tripletnej zložky v LSMO vrstve.



26. OBR. EXPERIMENTÁLNA TEPLOTNÁ ZÁVISLOSŤ KRITICKÉHO PRÚDU S/F/S NANOSPOJA (BODY) POROVNANÉ S TEORETICKÝM PRIEBEHOM PODĽA [9] PRE RÔZNE DĹŽKY L NANOSPOJOV.

#### Rozhranie LSMO/YBCO



27. OBR. PRIEČNY REZ ŠTRUKTÚRY NA VYŠETROVANIE ROZHRANIA VRSTIEV LSMO/YBCO (ŠEDÁ OBLASŤ) ELEKTRICKÝMI METÓDAMI.

V rámci štúdia rozhrania LSMO/YBCO sme pripravili štruktúru, na ktorej sme vyšetrili rozhranie LSMO/YBCO elektrickými meraniami (obr. 27.). Boli premerané volt-ampérové charakteristiky (VACH) pri teplotách 83, 60, 40, 21, 11 a 4.2 K (obr. 28. a). Pri teplote T = 60 K (obr. 28. b) je porovnaný priebeh VACH s teoretickým priebehom pre tunelovú (dielektrickú) bariéru pre nízke napätie odvodený Simmonsom [18] v tvare  $I = \alpha(1 + 3\gamma V^3)$ , kde  $\alpha$  a  $\gamma$  sú charakteristické konštanty pre daný tunelový spoj, ktoré sa dajú zistiť z riešenia rovnice diferenciálnej vodivosti [19]. Po vyriešení známych vzťahov [18], [19] môžeme určiť dôležité parametre bariéry ako je hrúbka t  $\approx$  9-10 nm a výška potenciálnej bariéry  $\phi \approx$  40 meV. Z uvedeného vyplýva, že rozhranie LSMO/YBCO sa správa ako dielektrická bariéra, podobné výsledky získali aj ďalší autori [20]–[23].



28. OBR. VOLT-AMPÉROVÉ CHARAKTERISTIKY ROZHRANIA LSMO/YBCO PRE RÔZNE TEPLOTY T <  $T_{c0}$  (a) a porovnanie priebehu vach pri 60 k (body) s teoretickým podľa simmonsa (čiara) (b) [18]

# Simulačné výpočty anomálnych teplotnej závislosti odporu N/S/F/S/N

Tenkovrstvové S/F/S nanospoje vďaka ochrannej vrstve Au mali vlastne komplikovanejšie zloženie N/S/F/S/N, kde N – je Au vrstva, ako nesupravodivý kov, S – je YBCO supravodivá vrstva, F – je feromagnetická vrstva (obr. 29.). Pri meraní R(T) závislostí S/F/S nanospojov sa často prejavovali odporové anomálie prejavujúce sa ako odporové špičky. Z literatúry, napr. [24] boli známe takéto anomálie, avšak ich amplitúda dosahovala hodnôt iba niekoľko % odporu v normálnom stave R<sub>N</sub>. V niektorých našich prípadoch odpor špičky dosiahol až 660% hodnoty R<sub>N</sub> (obr. 30.) alebo dokonca zápornú hodnotu odporu na konci prechodu, čo nebolo v literatúre dosiaľ uvedené a vyšetrované. Na vysvetlenie týchto anomálií sme vytvorili jednoduchý simulačný model. Namerané a simulované priebehy R(T) vykazovali vysokú zhodu.



29. OBR. NANOSPOJ YBCO/LSMO/YBCO



30. OBR. ODPOROVÁ ANOMÁLIA PRI PRECHODU DO SUPRAVODIVÉHO STAVU (a), ODPOROVÁ ŠPIČKA V NIEKTORÝCH PRÍPADOCH DOSIAHOL AŽ 660% NORMÁLNEJ HODNOTY (b). BODKY SÚ NAMERANÉ HODNOTY, ČERVENÁ KRIVKA JE SIMULOVANÝ PRIEBEH.

#### Simulačný model

Simulačný model bol založený na elektrickom transporte paralelne zapojených vrstiev nesupravodivej Au a supravodivej YBCO v našej N/S/F/S/N štruktúre (viď obr. 29.), čiže pre výsledný odpor platí:

$$\frac{1}{R(T)} = \frac{1}{R_Y(T)} + \frac{1}{R_{Au}(T)}$$

R<sub>Y</sub>(T) je štandardná závislosť odporu od teploty supravodivej vrstvy YBCO (obr. 31. a) a je definovaná ako:

$$R_Y(T) = R_{NY}(T) \times T_Y(T)$$

Odporová závislosť  $R_{Au}(T)$  pre Au vrstvu (obr. 31. b) je definovaná ako pomer dvoch funkcií:

$$R_{Au}(T) = R_{NAu}/T_{Au}(T)$$

kde  $R_{NAu}(T) = R_{0Au}[1 + \alpha_{Au}(T - T_0)]$  je bežná charakteristika teplotnej závislosti odporu vrstvy zlata, platí nad ~ 90 K. V druhej časti pod ~ 90 K je modelovaný vzostup odporu Au vrstvy podľa teórie Takei a Galitski [24].

 $R_{NY}(T) = R_{0Y}[1 + \alpha_Y(T - T_0)]$  je lineárna závislosť odporu od teploty pre YBCO, ktorý platí pre teploty ~90 – 300 K.

 $T_{Y/Au}(T) = 1/\left(n_{Y/Au}^{\left(T-T_{CY/Au}
ight)}+1
ight)$ je prechodová funkcia (obr.

31. c) pre supravodivý prechod a pre vzostup odporu Au vrstvy, ktorá dosiahne hodnoty 0 až 1 pre  $n_{y/Au} < 1$ . Parameter  $n_{Y/Au}$ určuje šírku prechodu,  $T_{CY}$  je simulačná kritická teplota YBCO, keď R = ½ R<sub>N</sub>. R<sub>0Y</sub> a R<sub>0Au</sub> je odpor YBCO a Au vrstvy pri teplote T<sub>0</sub> = 273 K,  $\alpha_Y$  a  $\alpha_{Au}$  je sklon lineárnej závislosti.



31. OBR. POROVNANIE R(T) PRIEBEHU NAMERANÝCH HODNÔT (ČIERNÉ BODKY) SO SIMULÁCIAMI (ČERVENÁ ČIARA). (a) – pre supravodivú vrstvu ybco. (b) – pre AU vrstvu. (c) – simulačný priebeh supravodivého prechodu s parametrami  $n_{y/au}$  (šírka prechodu) a  $T_c$ 

Simulácie jasne indikujú, že výskyt odporového píku pochádza z rozhrania S/N (YBCO/Au) a je v súlade s prechádzajúcimi výsledkami našej skupiny [25], [26]. V teplotnej oblasti od 300 do ~ 90 K prúd tečie v zlatej vrstve, lebo jej odpor  $R_{Au}(T)$  je menší ako odpor  $R_{Y}(T)$  YBCO vrstvy. V prechodovej oblasti supravodivosť je indukovaná do zlatej vrstvy, čo vedie k rastúcemu odporu vrstvy [24], čo spôsobuje odporovú špičku na R(T) závislosti. Pričom súčasne YBCO vrstva prechádza do supravodivého stavu, jej odpor je čoraz menší a keď odpor YBCO vrstvy  $R_{Y}(T) < R_{Au}(T)$  prúd začne prechádzať cez YBCO vrstvu, čím registrujeme prechod úplne do supravodivého stavu podľa vrstvy YBCO.



**32.** OBR. POROVNANIE R(T) PRIEBEHU NAMERANÝCH HÔDNOT (ČIERNÉ BODKY) SO SIMULÁCIAMI (ČERVENÁ ČIARA) PRE RÔZNE VÝŠKY VZOSTUPU ODPORU

#### "Negatívny odpor"

Pozorovali sme ďalšie zaujímavé charakteristiky N/S/F/S/N spoja, keď R(T) charakteristika na konci prechodu prešla do záporných hodnôt (obr. 33.). Vysvetlenie tohto javu spočíva



33. OBR. R(T) CHARAKTERISTIKA PRECHODU ODPORU DO ZÁPORNÝCH HODNÔT

v takej prúdovej dráhe, ktorá generuje zápornú hodnotu napätia na meracom zariadení [27]. Zodpovedajúca R<sub>if1</sub> charakteristika s "negatívnym" odporom takéhoto S/F rozhrania (YBCO a LSMO) je reprezentované na obr. 34 – krivka 1. R<sub>if2</sub> závislosť je štandardná R(T) charakteristika S/N rozhrania ukázané na obr. 34. – krivka 2. Na vysvetlenie R(T) charakteristiky takéhoto rozhrania sme navrhli sériové zapojenie S/F a S/N rozhrania (obr. 35.):

$$R(T) = R_{if1}(T) + R_{if2}(T)$$

Úspešnosť modelu s reálnymi R(T) závislosťami (obr. 32.) hovorí o tom, že transportné javy môžu silno ovplyvniť supravodivý prechod v spintronických zariadeniach.



34. Obr. r(t) charakteristika: s/f rozhrania (krivka 1), n/s rozhrania (krivka 2), výsledok je sériové zapojenie závislosti 1 a 2 (krivka 3)



35. OBR. PRÚDOVÁ DRÁHA N/S/F/S/N SPOJA

## Prezentácia výsledkov

#### <u>Publikácie</u>

- N. Gál, V. Štrbík, Š. Gaži, S. Chromik, and M. Talacko, *"Resistance Anomalies at Superconducting Transition in Multilayer N/S/F/S/N Heterostructures,"* J. Supercond. Nov. Magn., vol. 32, pp. 1–5, 2018.
- V. Štrbík, T. Nurgaliev, M. Sojková, Š. Chromik, M. Španková, N. Gál, and B. Blagoev, *"Properties of LSMO/YBCO cross-strip type junctions,"* J. Phys. Conf. Ser., vol. 992, p. 012052, Mar. 2018.
- T. Nurgaliev, V. Štrbík, N. Gál, Š. Chromik, and M. Sojková, *"Electrical transport effects in YBCO/LSMO bilayer junctions,"* Phys. B Condens. Matter, vol. 550, pp. 324– 331, Dec. 2018.
- V. Štrbík, Š. Beňačka, Š. Gaži, M. Španková, V. Šmatko, J. Knoška, N. Gál, Š. Chromik, M. Sojková, and M. Pisarčík, "Superconductor-ferromagnet-superconductor nanojunctions from perovskite materials," Appl. Surf. Sci., vol. 395, pp. 237–240, Feb. 2017.
- V. Štrbík, Š. Beňačka, Š. Gaži, M. Španková, V. Šmatko, Š. Chromik, N. Gál, J. Knoška, M. Sojková, and M. Pisarčík, "Transport properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> nanostrips and YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> nanojunctions," J. Phys. Conf. Ser., vol. 700, p. 012021, Mar. 2016.

 M. Sojková, V. Štrbík, T. Nurgaliev, Š. Chromik, E. Dobročka, M. Španková, B. Blagoev, and N. Gál, *"Fabrication of hybrid thin film structures from HTS and CMR materials,"* J. Phys. Conf. Ser., vol. 700, p. 012022, Mar. 2016.

#### **Citácie**

"Superconductor-ferromagnet-superconductor nanojunctions from perovskite materials," Appl. Surf. Sci., vol. 395, pp. 237–240, Feb. 2017.

- 1. L. Ma et al. Sensors and Actuators B: Chemical 255 (2018), 2546–2554
- 2. X. Liu et al. Journal of Alloys and Compounds 772 (2019), pp. 263-271

"Electrical transport effects in YBCO/LSMO bilayer

*junctions,"* Phys. B Condens. Matter 550, pp. 324–331, Dec. 2018.

3. A. Bahboh et al. Ceramics International 45(11) (2019), pp. 13732-13739

#### Medzinárodné konferencie

- 1. <u>CSMAG 17 (</u>17th Czech and Slovak Conference on Magnetism, June 3.-7. 2019, Košice, Slovakia)
- 2. Phd. Conference, University of Pécs, Hungary, May, 2019
- ICSM 2018 (6th International Conference on Superconductivity and Magnetism, April 29 - May 04, 2018, Antalya, Turkey)

- <u>SSSI 2018</u> (Solid State Surfaces and Interfaces 2018, November 19 – 22, Smolenice, Slovakia)
- Phd. Conference, University of Debrecen, Hungary, April, 2017
- 6. <u>CSMAG 16 (16th Czech and Slovak Conference on</u> Magnetism, June 13.-17. 2016, Košice, Slovakia)
- VEIT 2015 (Nineteenth international summer school on vacuum, electron and ion technologies, 21 25 September 2015, Sozopol, Bulgaria)
- SURFINT-SREN IV (Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science 2015, 23-26. November 2015, Florence, Italy)

### Použitá Literatúra

- A. I. Larkin and Y. N. Ovchinnikov, "Nonuniform state of superconductors," *Zh Eksp Teor Fiz*, vol. 47, pp. 1136– 1146, 1964.
- [2] P. Fulde and R. A. Ferrell, "Superconductivity in a Strong Spin-Exchange Field," *Phys Rev*, vol. 135, no. 3A, pp. A550–A563, Aug. 1964.
- [3] C. Bernhard *et al.*, "Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in the hybrid ruthenate-cuprate compound RuSr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> studied by muon spin rotation and dc magnetization," *Phys Rev B*, vol. 59, no. 21, pp. 14099–14107, Jun. 1999.
- [4] S. S. Saxena *et al.*, "Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe<sub>2</sub>," *Nature*, vol. 406, p. 587, Aug. 2000.
- [5] M. B. Maple, "Three decades of progress on superconductivity and magnetism in novel materials," *Physica. C*, vol. 341–348, pp. 47–52, 2000.
- [6] M. Weides, "Josephson tunnel junctions with ferromagnetic interlayer," Dissertation Thesis, University of Cologne, 2019.
- [7] F. S. Bergeret, A. F. Volkov, and K. B. Efetov, "Odd triplet superconductivity and related phenomena in superconductor-ferromagnet structures," *Rev Mod Phys*, vol. 77, no. 4, pp. 1321–1373, Nov. 2005.
- [8] M. G. Blamire and J. W. A. Robinson, "The interface between superconductivity and magnetism: understanding and device prospects," J. Phys. Condens. Matter, vol. 26, no. 45, p. 453201, Oct. 2014.
- [9] J. Linder and J. W. A. Robinson, "Superconducting spintronics," *Nat. Phys.*, vol. 11, p. 307, Apr. 2015.

- [10] M. Eschrig and T. Löfwander, "Triplet supercurrents in clean and disordered half-metallic ferromagnets," Nat. Phys., vol. 4, p. 138, Jan. 2008.
- [11] T. Y. Chien *et al.*, "Visualizing short-range charge transfer at the interfaces between ferromagnetic and superconducting oxides," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2336, Aug. 2013.
- [12] T. Holden *et al.*, "Proximity induced metal-insulator transition in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> superlattices," *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 6, p. 064505, Feb. 2004.
- [13] Firemný softvér k RTG zariadeniu Bruker D8 DISCOVER diffractometer.
- [14] Firemný softvér k AFM zariadeniu NTEGRA Prima, NT-MDT.
- [15] V. Štrbík and Š. Chromik, "Characterization of Electrical Transport in Lsmo with Enhanced Temperature of Metal-Insulator Transition," J. Electr. Eng., vol. 63, no. 4, pp. 270–272, 2012.
- [16] K. Kubo and N. Ohata, "A Quantum Theory of Double Exchange. I," J. Phys. Soc. Jpn., vol. 33, no. 1, pp. 21–32, Jul. 1972.
- [17] V. T. Petrashov, I. A. Sosnin, I. Cox, A. Parsons, and C. Troadec, "Giant Mutual Proximity Effects in Ferromagnetic/Superconducting Nanostructures," *Phys Rev Lett*, vol. 83, no. 16, pp. 3281–3284, Oct. 1999.
- [18] J. G. Simmons, "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film," J. Appl. Phys., vol. 34, no. 6, pp. 1793–1803, Jun. 1963.
- [19] J. M. Rowell, Tunneling Phenomena in Solids (ed. E. Burstein, S. Lundqvist, Plenum Press, New York) chapter 27 pp. 385-404. 1969.

- [20] A. Sawa et al., "Spin-polarized tunneling of La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> junctions," Physica C Supercond., vol. 339, no. 4, pp. 287–297, Nov. 2000.
- [21]Z. Y. Chen et al., "Spin-polarized transport across a La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> interface: Role of Andreev bound states," Phys Rev B, vol. 63, no. 21, p. 212508, May 2001.
- [22] M. van Zalk, A. Brinkman, J. Aarts, and H. Hilgenkamp, "Interface resistance of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>\La<sub>0.67</sub>\Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> ramp-type contacts," *Phys Rev B*, vol. 82, no. 13, p. 134513, Oct. 2010.
- [23] B. A. Gray et al., "Superconductor to Mott insulator transition in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/LaCaMnO<sub>3</sub> heterostructures," Sci. Rep., vol. 6, p. 33184, Sep. 2016.
- [24] S. Takei and V. Galitski, Microscopic theory for a ferromagnetic-nanowire/superconductor heterostructure: Transport, fluctuations and topological superconductivity, Phys. Rev. B, vol. 86, p. 054521, 2012.
- [25]Š. Benačka, V. Štrbik, Z. Őszi, M. Darula, I. Kostic, and K. Karlovsky, "Resistance anomaly near superconductingnormal metal interface," *Acta Phys. Slovaca*, vol. 50, no. 4, pp. 397–402, 2000.
- [26] N. Gál, V. Štrbík, Š. Gaži, Š. Chromik, and M. Talacko, "Resistance Anomalies at Superconducting Transition in Multilayer N/S/F/S/N Heterostructures," J. Supercond. Nov. Magn., vol. 32, pp. 1–5, 2018.
- [27] M. Sojková, T. Nurgaliev, V. Štrbík, Š. Chromik, B. Blagoev, and M. Španková, "LSMO/YBCO Heterostructures and Investigation of 'Negative' Resistance Effect in the Interface," Acta Phys. Pol. A, vol. 131, no. 4, pp. 842–844, Apr. 2017.