



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POS DRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI
OIPOSDRU



Investește în oameni!

Proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Ing. Ramona Bianca MOȘ

TEZĂ DE DOCTORAT

FILME OXIDICE EPITAXIALE MULTIFUNCȚIONALE
UTILIZATE LA FABRICAREA BENZILOR
SUPRACONDUCTOARE DE GENERAȚIA a II-a

Conducător științific

Prof. dr. ing. Lelia CIONTEA

UNIVERSITATEA TEHNICĂ
DIN CLUJ-NAPOCA

Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului

2011



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POS DRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI
OIPOSDRU



Investește în oameni!

FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Axa prioritară: 1 „Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere”

Domeniul major de intervenție: 1.5 „Programe doctorale și postdoctorale în sprijinul cercetării”

Titlul proiectului: Proiect de dezvoltare a studiilor de doctorat în tehnologii avansate- ”PRODOC”

Cod Contract: POSDRU 6/1.5/S/5

Beneficiar: Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

FACULTATEA DE INGINERIA MATERIALELOR ȘI A MEDIULUI

Ing. Ramona Bianca MOȘ

TEZĂ DE DOCTORAT

FILME OXIDICE EPITAXIALE MULTIFUNCȚIONALE UTILIZATE LA FABRICAREA BENZILOR SUPRACONDUCTOARE DE GENERAȚIA a II-a

Comisia de evaluare a tezei de doctorat:

- PREȘEDINTE:** - Prof.dr.ing. *Ioan Vida-Simiti* - decan, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
- MEMBRI:**
- Prof.dr.ing. *Lelia Ciontea* - Conducător științific, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
 - Prof.dr.ing. *Adelina Ianculescu* - Referent, Universitatea Politehnică din București
 - Prof.dr. *Cristian Silvestru* - Referent, Universitatea Babeș- Bolyai, Cluj-Napoca, Membru Corespondent al Academiei Române
 - Prof.dr.fiz. *Traian Petrișor* - Referent, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

Str. Memorandumului nr. 28, Cod postal 400114, Cluj-Napoca, Romania
tel. +4 0264 401 200, 401248, tel./fax +4 0264 592 055

CUPRINS

1. STUDIU DE LITERATURĂ PRIVIND MATERIALELE OXIDICE SUPRACONDUCTOARE	
	Pag.
Introducere.....	1
1.1 Supraconductibilitatea de temperatură înaltă.....	4
1.2 Structura și proprietățile supraconductorului de temperatură înaltă YBCO.....	6
1.3 Benzi supraconductoare de generația a II-a („coated conductors”).....	7
1.4 Centri de pinning artificiali.....	8
1.5 Stratul tampon.....	10
1.6 Substraturi metalice	13
1.7 Creșterea epitaxială.....	15
Bibliografie-Capitolul 1.....	18
2. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA COMPUȘILOR OXIDICI CU ROL DE STRAT TAMPON	
2.1 Metode de sinteză.....	24
2.1.1 Metode chimice de preparare din soluție a filmelor subțiri.....	24
2.1.1.1 Depunerea derivaților metalorganici (Metal-Organic Deposition – MOD).....	30
2.1.1.2 Depunere asistată de polimer (Polymer Assisted Deposition-PAD).....	31
2.1.2 Procedee de depunere din soluție a filmelor subțiri	34
2.1.3 Cristalizarea. Creșterea epitaxială a filmelor subțiri oxidice.....	38
2.2 Metode de caracterizare.....	42
2.2.1 Caracterizarea soluției precursorare.....	43
2.2.1.1 Spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS).....	43
2.2.1.2 Spectroscopie în infraroșu IR.....	43
2.2.1.3 Relaxometrie RMN.....	44
2.2.1.4 Unghi de contact.....	44
2.2.1.5 Metode termice de analiză (TG-DTA).....	46
2.2.1.6 Spectrometrie de masă (MS).....	47
2.2.2 Structura, textura și microstructura filmelor subțiri.....	47
2.2.2.1 Microscopie optică (MO).....	47
2.2.2.2 Microscopie electronică cu baleiaj (SEM).....	48

2.2.2.3	Microscopie electronică de baleiaj (TEM).....	49
2.2.2.4	Microscopie de forță atomică (AFM).....	50
2.2.2.5	Difracție de raze X	52
Bibliografie-Capitolul 2.....		56
3.	FILME SUBȚIRI EPITAXIALE MULTIFUNȚIONALE DE BaZrO ₃ OBȚINUTE PRIN METODE CHIMICE	
3.1	Considerații generale.....	61
3.2	Caracterizarea precursorilor în vederea obținerii filmelor subțiri de BZO.....	63
3.2.1	Caracterizarea reactanților.....	63
3.2.2	Chimia și caracterizarea precursorilor individuali.....	66
3.3	Obținerea și caracterizarea soluției și a pulberii precursore de BZO.....	83
3.3.1	Prepararea soluției precursore.....	83
3.3.2	Caracterizarea soluției și a pulberii precursore.....	84
3.4	Tratamentul termic al filmelor subțiri de BaZrO ₃	87
3.4.1	Substraturi monocristaline (h00)MgO.....	88
3.5	Caracterizarea structurală a filmelor de BZO.....	89
3.6	Caracterizarea morfologică a filmelor de BZO.....	91
3.7	Obținerea și caracterizarea filmelor nanocompozite epitaxiale pe bază de BZO prin metode chimice.....	95
3.7.1	Prepararea soluției precursore și depunerea prin centrifugare a filmelor subțiri de YBCO-BZO.....	95
3.7.2	Depunerea și tratamentul termic a filmelor subțiri de YBCO-BZO.....	96
3.7.3	Caracterizarea structurală a filmelor nanocompozite.....	98
3.7.4	Caracterizarea morfologică a filmelor nanocompozite.....	102
3.7.5	Caracterizarea electrică și de transport.....	107
3.8	Concluzii.....	110
Bibliografie-Capitolul 3.....		112
4.	DEPUNEREA ȘI CARACTERIZAREA FILMELOR DE ZIRCONAT DE LANTAN (La ₂ Zr ₂ O ₇) PRIN METODE CHIMICE	
4.1	Considerații generale.....	115
4.2	Obținerea și caracterizarea soluției precursore de La ₂ Zr ₂ O ₇	118
4.2.1	Sinteza soluției precursore.....	118
4.2.2	Caracterizarea soluției de depunere.....	119
4.3	Depunerea și tratamentul termic al filmelor subțiri de La ₂ Zr ₂ O ₇	123
4.4	Caracterizarea structurală și morfologică a filmului de LZO/STO.....	125

4.5	Caracterizarea filmelor subțiri de LZO depuse pe substraturi metalice texturate.....	127
4.5.1	Caracterizarea structurală și morfologică a filmelor subțiri de LZO/NiCuW..	127
4.5.2	Caracterizarea structurală și morfologică a filmelor subțiri de LZO/NiW.....	129
4.6	Influența creșterii filmelor subțiri multistrat de LZO asupra proprietăților și structurale.....	131
4.7	Caracterizarea morfologică-TEM a filmelor subțiri multistrat de LZO.....	135
4.8	Obținerea și caracterizarea arhitecturilor pe baza de CeO ₂ depuse pe substraturi metalice biaxial texturate de NiW.....	138
4.8.1	Caracterizarea pulberii precursorare de CeO ₂	138
4.8.2	Depunerea și tratamentul termic al filmelor subțiri de CeO ₂	140
4.8.3	Caracterizarea structurală și morfologică a arhitecturii CeO ₂ /LZO/NiW.....	142
4.8.4	Analize preliminare în vederea creșterii filmelor de CeO ₂ /NiW.....	143
4.8.5	Filme subțiri de NiW/LZO(patru straturi)/CeO ₂	144
4.9	Mecanismul de creștere a filmelor de LZO pe substraturi metalice biaxial texturate de Ni-5% at.W.....	145
4.10	Concluzii.....	147
	Bibliografie-Capitolul 4.....	148

5. CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ ȘI MORFOLOGICĂ A FILMELOR SUBȚIRI DE CeO₂ OBȚINUTE PRIN METODA „POLYMER ASSISTED DEPOSITION (PAD)”

5.1	Considerații generale.....	149
5.2	Sinteza soluției de depunere.....	151
5.2.1	Procesul de ultrafiltrare.....	152
5.2.2	Chimismul soluției precursorare.....	153
5.3	Parametrii fizico-chimici ai soluției precursorare.....	154
5.3.1	Vâscozitatea, unghiul de contact, tensiunea superficială.....	154
5.4	Caracterizarea gelului precursor (CeEDTA)PEI ⁺	156
5.4.1	Spectroscopie în infraroșu.....	156
5.4.2	Cromatografie ionică.....	157
5.4.3	Analize termice TG-DTA.....	158
5.5	Depunerea și tratamentul termic al filmelor de CeO ₂	160
5.6	Caracterizarea filmelor subțiri de CeO ₂	161
5.6.1	Influența agentului de complexare asupra filmelor subțiri de CeO ₂	161
5.6.1.1	Caracterizarea filmelor subțiri de CeO ₂ depuse din soluția precursorare în care pH-ul a fost ajustat cu NH ₄ OH.....	161
5.6.1.2	Caracterizarea filmelor subțiri de CeO ₂ depuse din soluția precursorare în care pH-ul a fost ajustat cu PEI.....	164
5.6.2	Influența tratamentului de piroliză în diferite atmosfere asupra morfologiei realizată.....	171
5.6.3	Efectul atmosferei de cristalizare - N ₂ asupra morfologiei.....	173

5.6.4	Studiul creșterii filmelor de CeO ₂ /YSZ pirolizate în atmosferă de N ₂ și cristalizate în O ₂	175
5.6.5	Efectul creșterii concentrației soluției precursore asupra morfologiei.....	179
5.6.6	Influența tratamentului termic realizat în două etape asupra morfologiei.....	182
5.7	Concluzii.....	187
	Bibliografie-Capitolul 5.....	188
	CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	190
	MULȚUMIRI	
	ANEXE - Lucrări publicate din tematica tezei de doctorat	

Abrevieri

AFM (Atomic Force Microscopy) - Microscopia de Forță Atomică

BZO - BaZrO₃

CSD (Chemical Solution Deposition) - Depunere Chimică din Soluție

dm - pierderea relativă de masă

DTA (Differential Thermogravimetry Analysis) - Analiză Termică Diferențială

DTG (Derivative Thermal Gravimetry) - Derivata Curbei Termogravimetrice

EDTA - acid etilendiamino tetraacetic

FT-IR (Fourier Transform Infrared) - Spectroscopie în Infraroșu

IBAD (Ionic on Beam Assisted Deposition) - Depunere Asistată de un Bombardament Ionic

LAO - LaAlO₃

LZO- La₂Zr₂O₇

MOD (Metal-Organic Deposition) – Depunerea Chimică cu Compuși Metalorganici

MS (Mass Spectrometry) - Spectrometrie de Masă

PAD (Polymer Assisted Deposition) - Depunere Asistată de Polimer

PEI - polietilenimină

RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates) - Procedeu pe bază de Substraturi

Biaxial Texturate

SEM (Scanning Electron Microscop) - Microscopie Electronică cu Baleiaj

STO - SrTiO₃

TEM (Transmission electron microscopy) - Microscopia Electronică de Transmisie

TFA- trifluoroacetat

TG (Thermogravimetry Analysis) - Analiză Termogravimetrică

XRD (X - Ray Diffraction) - difracție de raze X

YBCO - YBa₂Cu₃O_{7-x}

YSZ - oxid de zirconiu stabilizat cu oxid de ytriu

INTRODUCERE

În ultimii ani, filmele subțiri oxidice au generat un reviriment al cercetărilor în domeniul Științei și Ingineriei Materialelor datorită proprietăților lor funcționale. Conductivitatea ionică și electronică, termoelectricitatea, magnetorezistența, feroelectricitatea și supraconductibilitatea sunt câteva din funcționalitățile intens exploatate. În mod deosebit, supraconductibilitatea oferă oportunități pentru satisfacerea cererii în continuă creștere a consumului de energie. Capacitatea, fiabilitatea și eficiența rețelelor electrice poate fi îmbunătățită considerabil prin utilizarea cablurilor supraconductoare și altor dispozitive supraconductoare (transformatoare, limitatoare sau generatoare de curent). Deși tehnologia există, obstacole importante legate de performanță și costuri continuă să mai persiste pentru a atinge întregul potențial al acestora și pentru a fi competitive cu cablurile convenționale de cupru.

După descoperirea supraconductibilității de temperatură înaltă ($T_c = 93\text{K}$) în compușii oxidici pe bază de Cu (1986), comunitatea științifică a făcut eforturi susținute pentru elaborarea tehnologiilor de fabricație a cablurilor supraconductoare pe bază de materiale supraconductoare de temperatură înaltă (High Temperature Superconductors - HTS). Numeroase grupuri de cercetare s-au implicat în mărirea performanțelor cablurilor HTS prin îmbunătățirea proprietăților de transport ale filmului de YBCO și a arhitecturii supraconductoare.

O cerință esențială pentru obținerea benzilor supraconductoare de generația a II-a pe bază de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) cu densități de curent critic mari este eliminarea fazelor nestoechiometrice care pot apare la limita cristalitelor din filmul supraconductor. În supraconductorii de temperatură înaltă aceste faze conduc la un cuplaj slab între cristalite și, prin urmare, la o reducere a densității de curent critic. O soluție viabilă constă în realizarea

unei combinații optime de straturi tampon depuse pe substraturi metalice texturate care să transmită structura filmului supraconductor de YBCO.

În ultimii ani au fost dezvoltate două metode pentru depunerea de filme de YBCO pe benzi metalice biaxial texturate în vederea fabricării cablurilor supraconductoare. Prima metodă utilizată constă în depunerea pe un substrat policristalin de Hastelloy C276 a unui strat texturat de oxid de zirconiu stabilizat cu oxid de ytriu ($ZrO_2-8\%Y_2O_3$) (YSZ) prin ablaie laser asistată de bombardament ionic (IBAD - Ion Beam Assisted Deposition) pentru dezvoltarea texturii. În final, textura stratului de YSZ este transmisă filmului de YBCO printr-un proces de creștere epitaxială. A doua metodă (RABiTS - Rolled Assisted Biaxial Textured Substrates) implică utilizarea unui substrat biaxial texturat din aliaje pe bază de Ni pe care se crește epitaxial atât arhitectura de straturi tampon, cât și filmul de YBCO. Deși prin ambele metode s-au realizat eșantioane de cabluri supraconductoare cu densități de curent critic mai mari de 10^6 A/cm², la temperatura azotului lichid (77 K) și în câmp magnetic zero, metoda RABiTS are avantajul că este scalabilă industrial.

Filmele supraconductoare se obțin prin metode fizice și chimice. Dintre metodele chimice de depunere utilizate pentru obținerea de filme supraconductoare de YBCO și filme cu rol de strat tampon, descompunerea compușilor metalorganici (Metal-Organic Decomposition, MOD) a apărut relativ recent ca o abordare competitivă cu costuri de producție scăzute care permite un control al chimiei precursorilor și îmbunătățirea proprietăților supraconductoare ale filmului de YBCO.

Obiectivul tezei este obținerea și caracterizarea filmelor oxidice cu rol de strat tampon de $BaZrO_3$, $La_2Zr_2O_7$ și CeO_2 utilizate la realizarea benzilor supraconductoare de temperatură înaltă prin metode chimice. Descompunerea termică a precursorilor, creșterea și caracterizarea monocristalelor aduc un element de noutate în acest domeniu. Totodată, s-a urmărit obținerea prin metode chimice a filmelor nanocompozite de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}-BaZrO_3$, în care nanoparticulele de $BaZrO_3$ au rol de centri de pinning. Metodele de sinteză utilizate la obținerea filmelor subțiri au fost depunerea chimică din soluție, CSD și depunerea asistată de polimer, PAD. În vederea stabilirii mecanismelor de formare a filmelor epitaxiale, precursorii au fost caracterizați prin analize termice (TG-DTA), spectrometrie de masă (MS), spectroscopie IR, relaxometrie RMN, difracție de raze X XRD (pe pulbere și pe monocristale), cromatografie ionică (IC), spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS). Filmele subțiri au fost caracterizate structural prin difracție de raze X de înaltă rezoluție, difracție de raze X 2D în configurație $\theta-2\theta$, figuri polare și microscopie electronică

în transmisie, și morfologic prin microscopie optică (OM), microscopie electronică de baleiaj (SEM) și microscopie de forță atomică (AFM). Grosimea filmelor subțiri s-a măsurat cu ajutorul spectrometriei elipsometrice.

Teza este structurată pe următoarele capitole:

Capitolul 1 reunește și aduce la zi informații din literatura de specialitate cu privire la cablurile supraconductoare de generația a II-a pe bază de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, la filmele subțiri cu rol de strat tampon (BaZrO_3 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ și CeO_2) în arhitecturile supraconductoare, precum și a filmelor nanocompozite de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - BaZrO_3 .

Capitolul 2 trece în revistă informațiile din literatura de specialitate cu privire la sinteza principalelor metode de obținere a filmelor oxidice epitaxiale prin metode chimice și la caracterizarea structurală și morfologică a materialelor oxidice cu rol de barieră de difuzie cu aplicații în domeniul cablurilor supraconductoare de temperatură înaltă.

Capitolul 3 prezintă, într-o primă parte, studii privind sinteza și caracterizarea filmelor subțiri epitaxiale de BaZrO_3 depuse pe substraturi monocristaline de (100) MgO obținute din soluție prin metode chimice. O atenție specială a fost acordată studiului chimiei precursorilor utilizați la obținerea soluției de depunere precum și descompunerii termice a acestora. A doua parte este dedicată studiului filmelor nanocompozite de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - BaZrO_3 obținute prin metode chimice. Introducerea unor defecte nanometrice artificiale de BZO - centri de pinning - au rolul de a mări densitatea de curent critic a filmului supraconductor de YBCO.

Capitolul 4 prezintă rezultatele cercetărilor referitoare la obținerea, tratamentul termic și caracterizarea filmelor subțiri epitaxiale de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ depuse atât pe substraturi monocristaline de (100) SrTiO_3 , cât și pe substraturi metalice biaxial texturate (200) NiW . Totodată, în capitol se prezintă sinteza și caracterizarea structurală și morfologică a filmelor oxidice multistrat de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{NiW}$, precum și posibilitatea creșterii epitaxiale a arhitecturii $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{NiW}$, care acționează ca suport „template” pentru creșterea filmului supraconductor de YBCO.

Capitolul 5 descrie o nouă metodă chimică de depunere asistată de polimer - PAD pentru obținerea de filme subțiri de CeO_2 depuse pe substraturi monocristaline de (100) YSZ , prin prisma influenței diferiților factori preparativi și de tratament termic asupra caracteristicilor structurale și morfologice.

Concluziile sunt prezentate la sfârșitul fiecărui capitol, interpretările rezultatelor făcându-se în strânsă corelație cu studiile prezentate. Lucrarea se încheie cu un capitol de concluzii generale care cuprinde sinteza rezultatelor obținute.