



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. NĂSUI MIRCEA

TEZĂ DE DOCTORAT

FILME EPITAXIALE OBȚINUTE PRIN METODE
CHIMICE UTILIZATE ÎN ARHITECTURI
SUPRACONDUCTOARE PE BAZĂ DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Conducător științific:

Prof. dr.ing. Lelia Ciontea

UNIVERSITATEA TEHNICA
DIN CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE INGINERIA MATERIALELOR SI A MEDIULUI

2011



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMFOSDRU



Fondul Social European
POS DRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI
OIPOSDRU



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 SI A MEDIULUI

Ing. NĂSUI MIRCEA

TEZĂ DE DOCTORAT

**FILME EPITAXIALE OBȚINUTE PRIN METODE
CHIMICE UTILIZATE ÎN ARHITECTURI
SUPRACONDUCTOARE PE BAZĂ DE $YBa_2Cu_3O_{7-x}$**

COMISIA

Președinte:	Prof. dr. ing. Ioan Vida-Simiti	<i>Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca</i>
Conducător științific:	Prof. dr. ing. Lelia Ciontea	<i>Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca</i>
Referenți:	C.P.I.dr. Maria Zaharescu	<i>Institutul de Chimie Fizică "I. G. Murgulescu", Membru Corespondent Academia Română</i>
	Prof. dr. ing. Anca Silvestru	<i>Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca</i>
	Prof.dr. fiz. Traian Petrișor	<i>Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca</i>

Universitatea Tehnica 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

INTRODUCERE

Capitolul 1 Stadiul actual al cercetărilor în domeniul tezei - cabluri supraconductoare	4
1.1 Scurt istoric asupra cercetărilor în domeniu.....	4
1.2 Fenomenul de supraconductibilitate - Efectul Meissner-Ochsenfeld.....	7
1.3 Aplicații ale supraconductorilor.....	10
1.4 Compusul $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO)- prezentare generală.....	11
1.5 Arhitecturi supraconductoare.....	15
1.6 Compusul $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) cu rol de strat tampon-prezentare generală.....	17
1.7 Nanocentri artificiali de pinning în YBCO.....	19
1.8 Elaborarea filmelor subțiri epitaxiale.....	20
1.8.1 Metode chimice de sinteză pentru preparare filmelor oxidice.....	22
1.8.1.1 Procedul sol-gel.....	23
1.8.1.2 Descompunerea derivaților metal-organici.....	26
1.8.2 Alegerea substraturilor pentru depunerea filmelor oxidice.....	31
1.8.3 Metoda de depunere a filmelor subțiri.....	34
1.8.4 Procesul de cristalizare a filmelor.....	35
Bibliografie	
Capitolul 2 Tehnici de investigare pentru obținerea și caracterizarea filmelor subțiri	46
2.1 Introducere.....	46
2.2 Caracterizarea pulberii și soluției precursoare.....	47
2.2.1 Caracterizarea soluției precursoare.....	47
2.2.2 Caracterizarea pulberii precursoare.....	51
2.3 Caracterizarea structurală.....	53
2.4 Caracterizarea morfologică.....	55
2.4.1 Microscopia de forță atomică (AFM).....	55
2.4.2 Microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	56
2.4.3 Microscopia electronică de transmisie (TEM).....	57
2.5 Caracterizarea electrică și magnetică.....	58
2.5.1 Caracterizarea electrică.....	58
2.5.2 Caracterizarea magnetică.....	59
Bibliografie	
Capitolul 3 Manganiți de lantan dopați cu stronțiu $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) cu rol de strat tampon	63
3.1 Introducere.....	63
3.2 Sinteza soluției precursoare.....	65
3.3 Caracterizarea precursorilor.....	66
3.3.1 Precursorul de lantan- $\text{La}(\text{Prop})_3$	67

3.3.1.1	Monocristalul precursor - obținerea și caracterizarea structurală.....	67
3.3.1.2	Descompunerea termică a pulberii precursoare.....	73
3.3.1.3	Studiul de relaxometrie a soluției precursorului de lantan.....	75
3.3.1.4	Obținerea și caracterizarea filmelor de La_2O_3	76
3.3.2	Precursorul de mangan- $\text{Mn}(\text{Prop})_3$	79
3.3.3	Precursorul de stronțiu- $\text{Sr}(\text{Prop})_2$	83
3.4	Caracterizarea pulberii și soluției precursoare de LSMO.....	86
3.4.1	Influența atmosferei asupra descompunerii pulberii precursoare.....	88
3.4.2	Cinetica de reacție a pulberii precursoare de LSMO.....	91
3.4.3	Caracterizarea prin spectroscopie FT-IR a soluției precursoare.....	93
3.5	Depunerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ pe substraturi monocristaline de $(100)\text{SrTiO}_3$	94
3.5.1	Model de creștere a filmelor de LSMO.....	95
3.5.2	Pregătirea și caracterizarea morfologică a substratului monocristalin SrTiO_3	96
3.5.3	Influența substratului asupra modului de creștere a filmelor epitaxiale de LSMO.....	99
3.5.4	Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de LSMO.....	99
3.5.4.1	Caracterizarea structurală și morfologică a filmelor de LSMO....	100
3.5.4.2	Influența concentrației soluției de depunere asupra caracteristicilor morfologice a filmelor epitaxiale de LSMO.....	112
3.5.4.3	Caracterizarea electrică și magnetică a filmelor de $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ depuse prin CSD.....	113
3.6	Concluzii.....	116
	Bibliografie	

Capitolul 4 Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) prin metode chimice 122

4.1	Introducere.....	122
4.2	Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de YBCO-Prop.....	124
4.2.1	Prepararea soluției precursoare.....	125
4.2.2	Caracterizarea precursorilor.....	126
4.2.2.1	Caracterizarea precursorului de ytriu- $\text{Y}(\text{Prop})_3$	126
4.2.2.2	Caracterizarea precursorului de bariu- $\text{Ba}(\text{TFA})_2$	132
4.2.2.3	Caracterizarea precursorului de cupru- $\text{Cu}(\text{Prop})_2$	134
4.2.3	Caracterizarea soluției și a pulberii precursoare de YBCO-Prop.....	142
4.2.4	Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de YBCO-Prop pe substraturi monocristaline de STO.....	150
4.2.4.1	Evoluția descompunerii pulberii precursoare în timpul tratamentului de piroliza.....	152
4.2.4.2	Caracterizarea structurală a filmelor epitaxiale de YBCO.....	154

4.2.4.3	Caracterierea morfologică a filmelor epitaxiale de YBCO.....	159
4.2.4.4	Caracterizarea electrică și magnetică a filmelor epitaxiale de YBCO.....	161
4.2.4.5	Filme epitaxiale de YBCO cu nanocentri artificiali de pinning.....	163
4.3	Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale YBCO-TEA.....	166
4.3.1	Chimia precursorilor.....	167
4.3.1.1	Precursorul de ytriu (Y-TEA).....	167
4.3.1.2	Precursorul de bariu (Ba-TEA).....	168
4.3.1.3	Precursorul de cupru (Cu-TEA).....	169
4.3.2	Caracterizarea soluției și a pulberii precursoare.....	169
4.3.3	Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de YBCO-TEA pe substraturi monocristaline de LAO.....	177
4.3.4	Optimizarea tratamentului termic pentru obținerea filmelor epitaxiale YBCO-TEA.....	185
4.3.4.1	Studiul structurii electronice (XPS) a filmelor de YBCO-TEA....	192
4.3.4.2	Evoluția fazelor și a microstructurii filmelor de YBCO-TEA în timpul pirolizei rapide.....	193
4.3.5	Dependența susceptibilității magnetice AC a filmelor subțiri supraconductoare - determinarea J_c , T_c și ΔT_c	198
4.4	Concluzii.....	201
	Bibliografie	

Capitolul 5 Obținerea și caracterizarea arhitecturilor supraconductoare prin metode chimice.....	206	
5.1	Introducere.....	206
5.2	Obținerea arhitecturii STO/LSMO/YBCO prin metode chimice.....	206
5.2.1	Caracterizarea preliminară a arhitecturii STO/LSMO/YBCO.....	208
5.2.1.1	Caracterizarea structurală și morfologică.....	208
5.2.1.2	Caracterizarea electrică.....	210
5.3	Concluzii.....	212
	Bibliografie	

Concluzii Generale și contribuții originale

Perspective

Anexe

Abrevieri

AFM (Atomic force microscopy) - microscopia de forță atomică

BYF - $Ba_{1-x}Y_xF_{2+x}$

CSD (Chemical Solution Deposition) – depunere chimică din soluție

DTG (Derivative thermal gravimetry) – derivata curbei termogravimetrice

DTA (Differential Thermogravimetry Analysis) - analiză termică diferențială

dm – pierderea relativă de masă

FT-IR (Fourier transform infrared) – spectroscopie în infraroșu

FWHM (Full width at half maximum) – înălțimea la semiînălțime a peak-ului de analizat

HR-XRD – difracție de raze X de înaltă rezoluție

IBAD (Ionic on Beam Assisted Deposition) – depunere asistată de un bombardament ionic

Jc- densitatea de curent critic

LAO - $LaAlO_3$

LSMO – $La_{0.66}Sr_{0.33}MnO_3$

MS (Mass Spectrometry) - spectrometrie de masă

Prop – gruparea propionat ($CH_3CH_2COO^-$)

RABiTS (Rolling-Assisted-Biaxially Textured-Substrates) – procedeu pe bază de substraturi biaxial texturate

STO - $SrTiO_3$

SEM (Scanning Electron Microscop) - microscopie electronică de baleiaj

TG (Thermogravimetry Analysis) – analiză termogravimetrică

TEM (Transmission electron microscopy)- microscopia de transmisie

TFA- trifluoroacetat

T_c – temperatura critica de tranziție la stare supraconductoare

YBCO - $YBa_2Cu_3O_{7-x}$