

Mihai S. Gabor  
Mircea Năsui  
Traian Petrișor Jr.  
Ramona B. Șonher



# Filme subțiri: Creștere și proprietăți



U.T.PRESS  
Cluj-Napoca, 2025  
ISBN 978-606-737-751-4

**Mihai S. GABOR**  
**Mircea NĂSUI**  
**Traian PETRIȘOR Jr.**  
**Ramona B. ȘONHER**

# **Filme subțiri: Creștere și proprietăți**



**U.T.PRESS**  
**Cluj - Napoca, 2025**  
**ISBN 978-606-737-751-4**



Editura U.T.PRESS  
Str. Observatorului nr. 34  
400775 Cluj-Napoca  
Tel.: 0264-401.999  
e-mail: [utpress@biblio.utcluj.ro](mailto:utpress@biblio.utcluj.ro)  
[www.utcluj.ro/editura](http://www.utcluj.ro/editura)

Recenzia: Prof.dr.fiz. Traian Petrișor  
Prof.dr.ing. Lelia Ciontea

Pregătire format electronic on-line: Gabriela Groza

Copyright © 2025 Editura U.T.PRESS

Reproducerea integrală sau parțială a textului sau ilustrațiilor din această carte este posibilă numai cu acordul prealabil scris al editurii U.T.PRESS.

ISBN 978-606-737-751-4

# Prefață

---

În contextul mondial al dezvoltării de noi materiale care să satisfacă pe deplin necesitățile societății în care trăim, știința nanomaterialelor a prins tot mai mult contur. Una dintre direcțiile de cercetare din acest domeniu complex al nanomaterialelor, de mare actualitate în ultimele decenii, a fost construită în jurul filmelor subțiri.

Cartea de față este structurată în patru capitole în care sunt tratate următoarele subiecte: (1) *Anizotropia magnetică în filme subțiri*, (2) *Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă*, (3) *Filme supraconductoare oxidice obținute prin metode chimice* și (4) *Filme oxidice multifuncționale*.

Fiecare capitol și își propune să ofere o perspectivă cuprinzătoare asupra creșterii și proprietăților filmelor subțiri obținute atât prin metode fizice cât și chimice, prezentând cercetările întreprinse și descoperirile cele mai recente din fiecare domeniu de activitate. Capitolele cărții abordează o anumită temă sau aplicație, oferind informații detaliate despre tehnici de depunere, caracterizare și optimizare a creșterii filmelor subțiri. Majoritatea exemplelor prezentate conțin datele experimentale ale cercetărilor originale ale fiecărui autor.

*Primul capitol* tratează filmele metalice magnetice subțiri și ultrasubțiri folosite intens în sisteme cu dimensionalitate redusă în cadrul electronicii de spin. Sunt descrise pe scurt principalele tehnici de creștere și de caracterizare statică și dinamică ale straturilor subțiri magnetice. Sunt introduse cele mai importante tipuri de anizotropii magnetice: de formă, magnetocristalină, magnetoelastică și de suprafață. În ultima parte a capitolului sunt ilustrate exemple concrete de sisteme care prezintă aceste tipuri de anizotropii magnetice, pornind de la structuri policristaline până la structuri epitaxiale crescute prin pulverizare catodică sau epitaxie prin jet molecular.

*Capitolul doi* al cărții se concentrează pe dezvoltarea și optimizarea filmelor epitaxiale de YBCO utilizând metoda depunerii chimice din soluție. Această



metodă implică utilizarea acetaților și trifluoroacetaților ca săruri metalice, fiind recunoscută pentru versatilitatea și eficiența sa în crearea straturilor subțiri de materiale supraconductoare. În cadrul acestui capitol, sunt detaliate două abordări inovative pentru prepararea filmelor de YBCO, ambele având un impact ecologic favorabil datorită pH-ului ajustat la 5 și respectiv 7. Aceste metode ecologice au permis reducerea conținutului de fluor cu 70% față de tehnicile tradiționale descrise în literatură, adresând astfel preocupările legate de toxicitatea și impactul asupra mediului al proceselor de fabricație.

*Capitolul trei* se dorește a fi o sinteză a metodelor de caracterizare a proprietăților de transport supraconductor a filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă. Sunt prezentate măsurători de transport electric folosite în caracterizarea proprietăților supraconductoare precum și principalele modalități de interpretare a rezultatelor măsurătorilor. Acestea din urmă sunt ilustrate pornind de la date experimentale obținute fie în cadrul Centrului de Supraconductibilitate, Spintronică și Știința Suprafețelor sau prin colaborare cu grupuri de cercetare partenere, fie din baze de date publice.

*Capitolul patru* abordează două dintre cele mai utilizate metode chimice de depunere a filmelor subțiri oxidice și anume metoda chimică de depunere din soluție și metoda asistată de polimer utilizate la obținerea straturilor tampon dintr-o arhitectură supraconductoare. Totodată, sunt prezentate atât aspecte teoretice cât și rezultate experimentale obținute pornind de la sinteza precursorilor până la obținerea filmelor subțiri cu accent pe corelația dintre compoziția materialului, structură și morfologie, caracteristici importante pentru utilitatea stratului tampon.

Datele experimentale expuse în această carte au fost obținute în cadrul Centrului de Supraconductibilitate, Spintronică și Știința Suprafeței - C4S sau prin colaborare cu grupuri de cercetare partenere. Centrul C4S din Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, a fost înființat în urmă cu mai mult de 30 de ani de prof. dr. Traian Petrișor și prof. dr. Lelia Ciontea. Dedicarea și perseverența lor au făcut posibilă crearea unei școli în domeniul științei și ingineriei filmelor subțiri în cadrul Universității Tehnice din Cluj-Napoca. Autorii își exprimă pe această cale recunoștința și prețuirea și le dedică această carte.

*Autorii*

# Cuprins

---

## Capitolul 1. Anizotropia magnetică în filme subțiri

1.1	Introducere.....	1
1.2	Tehnici de preparare și caracterizare magnetică .....	2
1.2.1	Depunerea filmelor subțiri metalice .....	2
1.2.1.1	Pulverizarea catodică .....	2
1.2.1.2	Evaporarea termică .....	4
1.2.1.3	Nucleație și creștere .....	5
1.2.2	Caracterizarea magnetică a filmelor subțiri .....	9
1.2.2.1	Magnetometria cu probă vibrantă .....	9
1.2.2.2	Rezonanța feromagnetică .....	10
1.3	Anizotropia magnetică .....	13
1.3.1	Anizotropia de formă.....	13
1.3.2	Anizotropia magnetocristalină .....	16
1.3.3	Anizotropia magnetoelastică .....	20
1.3.4	Anizotropia de suprafață .....	20
1.4	Filme epitaxiale de aliaje Heusler cu anizotropie magnetică în plan magnetică.....	23
1.5	Efecte magnetoelastice.....	28
1.6	Filme cu anizotropie magnetică perpendiculară.....	32
1.7	Efecte de interfață în heterostructuri epitaxiale.....	47
	Bibliografie	

## Capitolul 2. Filme supraconductoare oxidice obținute prin metode chimice

2.1	Introducere.....	55
2.2	Metode chimice de sinteză.....	58
2.2.1	Procedeul sol-gel .....	60

2.2.2	Descompunerea derivaților metal-organici.....	62
2.2.2.1	Acetilacetați metalici .....	63
2.2.2.2	Trifluoroacetați metalici.....	68
2.2.2.3	Acizi carboxilici.....	67
2.3	Alegerea substraturilor pentru depunerea filmelor oxidice supraconductoare.....	67
2.4	Metoda de depunere a filmelor subțiri.....	70
2.4.1	Chimia soluției precursorare .....	71
2.5	Procesul de cristalizare a filmelor.....	72
2.6	Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de YBCO.....	74
2.6.1	Metoda YBCO-Prop-30%F.....	74
2.6.1.1	Caracterizarea precursorilor.....	76
2.6.1.2	Caracterizarea pulberii precursorare de YBCO-Prop.....	79
2.6.1.3	Obținerea filmelor epitaxiale de YBCO-Prop pe substraturi monocristaline de STO.....	80
2.6.1.4	Caracterizarea structurală și morfologică a filmelor epitaxiale de YBCO.....	81
2.6.1.5	Caracterizarea electrică și magnetică a filmelor epitaxiale de YBCO.....	86
2.6.2	Metoda YBCO-Prop – fără flor.....	88
3.6.2.1	Caracterizarea pulberii precursorare.....	89
3.6.2.2	Obținerea filmelor epitaxiale de YBCO.....	90
3.6.2.3	Caracterizarea structurală și morfologică a filmelor epitaxiale de YBCO.....	93
2.6.3	Filme nanocompozite de YBCO cu centrii de pinning ex-situ prin metode chimice.....	96

## Bibliografie

## Capitolul 3. Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

3.1	Introducere .....	106
3.2	Caracteristica E-J .....	107
3.3	Dependența rezistivității electrice de temperatură și câmp magnetic.....	113
3.4	Proprietăți anizotrope ale transportului supraconductor .....	122

3.4.1 Scalarea Blatter .....	126
3.4.2 Modelul <i>vortex path</i> .....	135
3.5 Dependența de temperatură a curentului critic .....	141
3.6 Dependența de câmpul magnetic a densității de curent critic.....	146
Bibliografie	

## Capitolul 4: Filme oxidice multifuncționale

4.1 Introducere .....	167
4.2 Metode chimice de sinteză.....	168
4.2.1 Depunerea chimică din soluție (CSD): Descompunerea compușilor metalorganici.....	168
4.2.2 Depunerea asistată de polimer (PAD).....	174
4.3 Metode de depunere a filmelor subțiri.....	179
4.4 Filme oxidice obținute prin metoda CSD-MOD.....	182
4.3.1 Sinteza și caracterizarea filmelor subțiri de $\text{LaNiO}_3$ .....	186
4.5 Materiale oxidice obținute prin metoda PAD.....	193
4.5.1 Sinteza și caracterizarea filmelor subțiri de $\text{CeO}_2$ .....	193
4.5.2 Efectul dopării cu ioni de Gd a filmelor subțiri de $\text{CeO}_2$ .....	199
4.5.3 Creșterea și caracterizarea nanoinsulelor de $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.66}\text{MnO}_3$ .....	205
4.5.4 Caracterizarea filmelor subțiri și a monocristalului de $\text{LaMnO}_3$ .....	209
Bibliografie	

# Capitolul 1

---

## Anizotropia magnetică în filme subțiri

Mihai Gabor

### 1.1 Introducere

Filmele metalice magnetice subțiri și ultrasubțiri sunt studiate activ și folosite intens în sisteme cu dimensionalitate redusă în cadrul electronicii de spin sau spintronicii. În acest tip de sisteme atomii de la suprafețe și interfețe joacă un rol decisiv, având proprietăți substanțial diferite față de atomii din volumul filmului. Astfel, proprietățile filmelor ultrasubțiri sunt dictate, într-o anumită măsură, atât de proprietățile atomilor din volum cât și a celor de la suprafețe sau interfețe. Energia magnetică într-un film feromagnetic depinde de orientarea magnetizării acestuia relativ la axele cristaline și la direcția normală la suprafața filmului. Această proprietate reprezintă anizotropia magnetică. Un exemplu remarcabil al efectului atomilor de interfață este anizotropia magnetică perpendiculară, care sub o anumită grosime critică a filmului feromagnetic conduce la magnetizarea spontană a acestuia pe direcția perpendiculară la suprafața filmului. Această proprietate este fundamentală pentru realizarea unei game largi de dispozitive spintronice și spinorbitronice, în care anizotropia are rolul de a stabiliza și de a permite controlul stărilor magnetice, în vederea stocării și procesării informației. În cadrul acestui capitol vom descrie pe scurt principalele tehnici de creștere de și de caracterizare magnetică statică și dinamică ale filmelor subțiri. Vom introduce cele mai importante tipuri de anizotropii magnetice: de formă, magnetocristalină, magnetoelastică și de suprafață. În ultima parte a capitolului vom discuta exemple concrete de sisteme care prezintă aceste tipuri de anizotropii magnetice, pornind de la structuri policristaline până la structuri epitaxiale crescute prin pulverizare catodică sau epitaxie prin jet molecular.

## 1.2 Tehnici de depunere și caracterizare magnetică

În această secțiune se vor descrie pe scurt principiile care stau la baza diferitelor metode sau tehnici folosite la creșterea și caracterizarea proprietăților magnetice ale filmelor și multistraturilor.

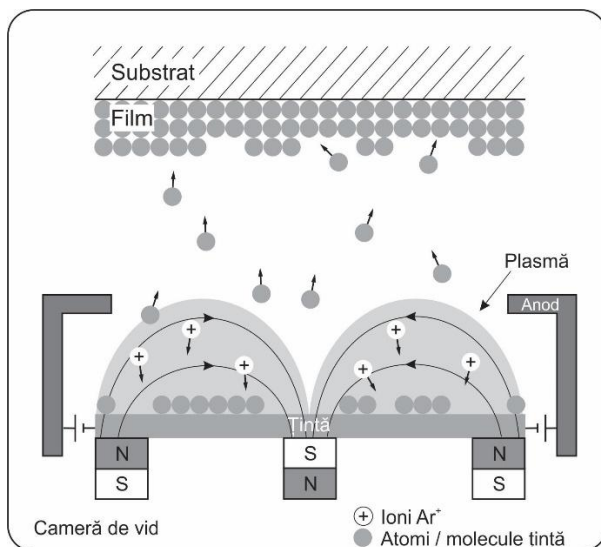
### 1.2.1 Depunerea filmelor subțiri metalice

Depunerea fizică din fază de vapori (PVD în limba engleză “Physical Vapor Deposition”) reprezintă un ansamblu de metode de creștere de filme subțiri care constau în transformarea unui material din stare condensată în stare de vapori și recondensarea acestuia pe un substrat. Cele mai comune metode de depunere PVD sunt: pulverizarea catodică, evaporarea termică sau în fascicul de electroni și ablația LASER. Dintre acestea, primele două metode sunt cele mai potrivite pentru creșterea de filme pe bază de metale de tranziție și aliaje ale acestora.

#### 1.2.1.1 Pulverizarea catodică

Pulverizarea catodică este o metodă de creștere de filme subțiri prin care atomi și molecule sunt ejectate de pe suprafața unei ținte, prin bombardare acesteia cu ioni energetici (cu energii între 1eV și 1keV), și care prin condensarea pe un substrat aflat în fața țintei formează filmul subțire. Exceptând depunerile reactive, pentru a evita reacțiile chimice la nivelul țintei și a substratului, ionii care bombardează ținta sunt în general ioni de gaze nobile (de obicei Ar). În figura 1.1 sunt reprezentate schematic elementele de bază ale unei instalații de pulverizare catodică de tip magnetron. Acesta constă dintr-o incintă vidabilă care, în cazul nostru, permite obținerea unei presiuni de bază de aproximativ  $2 \times 10^{-8}$  Torr. În cazul cel mai nefavorabil, în care toți atomii reziduali ar condensa pe substrat, această presiune ar corespunde unei rate de creștere de 0.005 monostraturi atomice (MSA)/s. Pentru o rată de creștere tipică a filmului de 1-2 MSA/s, aceasta ar corespunde unui grad de impurificare a filmului în timpul creșterii de 0.25 – 0.5 %. Aceasta este situația cea mai puțin favorabilă, însă deoarece este improbabil ca toți atomii gazului rezidual să reacționeze cu filmul în timpul creșterii, în realitate acest grad de impurificare este cu aproximativ un ordin de mărime mai mic. Ținta din materialul care urmează să fie depus se montează pe

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

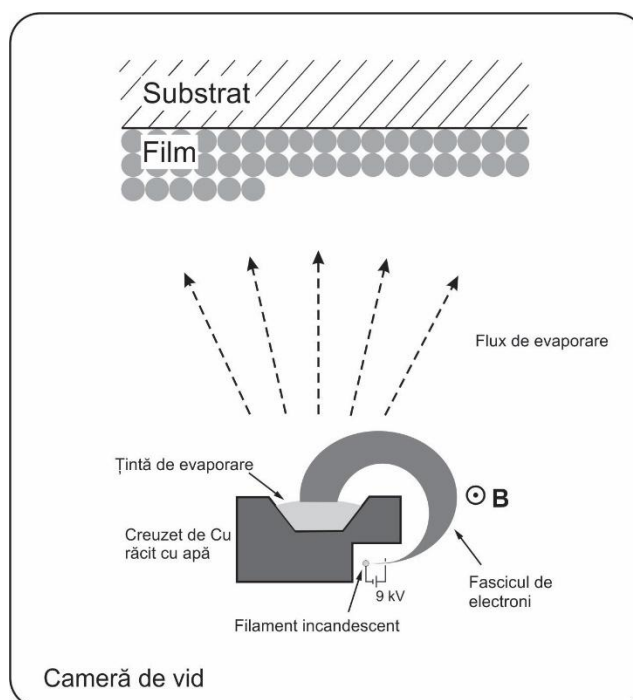


**Fig. 1.1** Reprezentare schematică a instalației și a procesului de pulverizare catodică. Atomii și moleculele pulverizate din țintă prin bombardament cu ioni de  $\text{Ar}^+$  condensează pe suprafața substratului sub forma unui film subțire.

un magnetron care conține o serie de magneți permanenți puternici ( $\text{NdFeB}$ ) care creează un câmp magnetic la nivelul țintei. Fluxul de ioni energetici se obține prin producerea unei plasme de ioni de  $\text{Ar}^+$  și menținerea țintei la un potențial negativ (catod). În timpul bombardării cu ioni de  $\text{Ar}^+$  o serie de electroni secundari sunt emiși din suprafața țintei. Electronii emiși se ciocnesc cu atomii de  $\text{Ar}$ , produc ionizări și în acest mod plasma se auto-întreține. Rolul câmpului magnetic produs de magnetron este să capteze acești electroni care se vor mișca în spirală de-a lungul linilor de câmp, iar astfel plasma va fi confinată în apropierea superfetei țintei. De obicei instalațiile de depunere conțin mai mult de un magnetron, ceea ce permite ca prin depuneri succesive să se poată obține structuri multistrat.

În cazul pulverizării catodice, procesul de transfer a materialului țintei din fază solidă în fază de vapori nu se desfășoară la echilibru termodinamic, el este un proces cinetic ce se realizează prin transfer de impuls de la ionii energetici incidenți la atomii și moleculele țintei. Din acest motiv, în principiu, ținta de depunere poate să fie orice fel de material solid (metalic sau ceramic). Aceasta reprezintă un avantaj relativ la metodele de depunere prin evaporare termică, unde, datorită ratelor de evaporare diferite pentru materiale aflate la aceeași temperatură, pot să apară deviații importante între compoziția filmului și cea a

## Anizotropia magnetică în filme subțiri



**Fig. 1.2** Reprezentare schematică a procesului de evaporare în fascicul de electroni. Ținta de evaporare este încălzită până la topire cu ajutorul fasciculului de electroni accelerați la tensiune înaltă iar vaporii condensează pe substrat formând filmul subțire.

sursei de evaporare. Pe de altă parte, în procesul de bombardare a țintei, o fracțiune din ionii de  $Ar^+$  sunt reflectați de suprafața țintei spre substrat și bombardează filmul în timpul creșterii. Aceasta poate duce la creșterea interdifuziei la interfețele unui multistrat comparativ cu structurile multistrat depuse prin metode de depunere prin evaporare termică.

### 1.2.1.2 Evaporare termică

Evaporarea termică este o metodă de creștere a filmelor subțiri care constă în încălzirea materialului ce se dorește a fi depus până la temperatura de topire, evaporarea și condensarea vaporilor pe substrat. În figura 1.2 sunt reprezentate schematic elementele de bază ale unei instalații de evaporare în fascicul de electroni. Sursa de evaporare este plasată într-un creuzet răcit cu apă. Aceasta este încălzită până la evaporare cu ajutorul unui fascicul de electroni emiși de un



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

filament incandescent și accelerați la o tensiune de ordinul 6-10 kV. Pentru a evita contaminarea filamentului în timpul depunerii, acesta este plasat în partea inferioară a creuzetului, iar fasciculul de electroni este curbat prin intermediul unui câmp magnetic. Un tip special de filme subțiri sunt filmele epitaxiale, pentru care există o relație bine definită între structura cristalină a substratului și cea a filmului depus. În vederea preparării de filme epitaxiale de calitate ridicată creșterea trebuie să se realizeze într-o manieră controlată, strat atomic cu strat atomic, aceasta necesitând rate de depunere extrem de scăzute, sub 1 MSA/s. Astfel, pentru evitarea contaminării, în timpul depunerii sau în timpul tratamentelor termice *in-situ*, este necesar ca în camera de depunere să se obțină o presiune de bază în gama  $10^{-10}$  Torr (vid ultra-înalt). Aceasta necesită facilități de pompaj complexe care trebuie să conțină pompaj preliminar uscat, pompaj turbo-molecular, pompaj ionic și pompaj cu sublimare de Ti. Prezența vidului ultra-înalt permite instalarea în camera de depunere de facilități de caracterizare *in-situ*, cum ar fi difracția speculară de electroni de energie înaltă (RHEED – în limba engleză “reflection high energy electron diffraction”). Spre deosebire de pulverizarea catodică, prin intermediul acestei metode, creșterea filmului subțire se realizează la echilibru termodinamic, ceea ce permite depunerea de multistraturi cu o morfologie a interfețelor aproape perfectă.

### 1.2.1.3 Nucleație și creștere

Modul de creștere a unui film subțire prin PVD este determinat de primele stagii ale depunerii care sunt guvernate de diferitele interacțiuni care au loc între atomii incidenti și substrat. Cele mai importante procese care au loc în primele etape ale creșterii filmului (figura 1.3) sunt: adsorbția, desorbția, difuzia pe suprafață și formarea de clustere 2D (insule) sau clustere 3D.

Atomii incidenti difuzează pe suprafața substratului până când găsesc o zonă în care prin poziționarea lor energia totală a sistemului să scadă. Pe o suprafață perfectă un astfel de loc se poate găsi deasupra unui atom din substrat. Deoarece un atom izolat pe o suprafață perfectă adaugă legături nesatisfăcute, există o tendință ca mai mulți atomi să formeze clustere 2D sau 3D, astfel încât numărul de legături nesatisfăcute și energia sistemului să scadă. Să considerăm un cluster 3D de rază  $r$ . Lucrul mecanic necesar pentru a crește volumul unui cluster este

## Anizotropia magnetică în filme subțiri

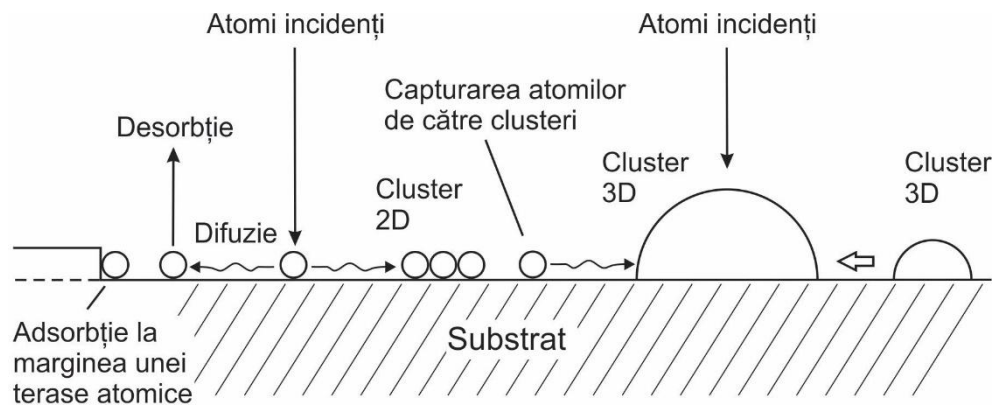


Fig. 1.3 Principalele procese care au loc în primele etape ale creșterii unui film subțire.  
Adaptat după [1].

$\Delta p dV = \gamma dA$ , unde  $\Delta p$  este variația presiunii,  $dV$  variația volumului,  $dA$  variația suprafeței iar  $\gamma$  este densitatea de energie superficială.

Deoarece pentru un cluster sferic  $dA/dV = 2/r$ , vom avea  $\Delta p = 2\gamma/r$ . Aceasta înseamnă că variația presiunii este mai mare pentru clusteri mai mici. Adică presiunea de vapori, și în consecință concentrația atomică, este mai mare în apropierea clusterelor mai mici decât în apropierea celor mai mari. Acest gradient de concentrație va determina un transfer de material de la clusterii mai mici la cele mai mari, iar clusterii mai mari o să crească pe seama clusterelor mai mici [2]. Într-un final se va produce fenomenul de coalescență a clusterelor și de creștere a filmului subțire cu structură amorfă sau policristalină. În cazul în care substratul este monocristalin și temperatura acestuia este suficient de ridicată filmul poate să crească orientat epitaxial.

În realitate suprafața substratului nu este perfectă, ea conține numeroase defecte. Cel mai simplu exemplu de defect este marginea unei terase atomice. Un atom de pe suprafață care are suficientă mobilitate se va poziționa întotdeauna la marginea acesteia. Motivul poate fi simplu înțeles, un atom izolat pe suprafață poate să aibă, de exemplu, două legături nesatisfăcute, iar prin poziționarea lui la

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

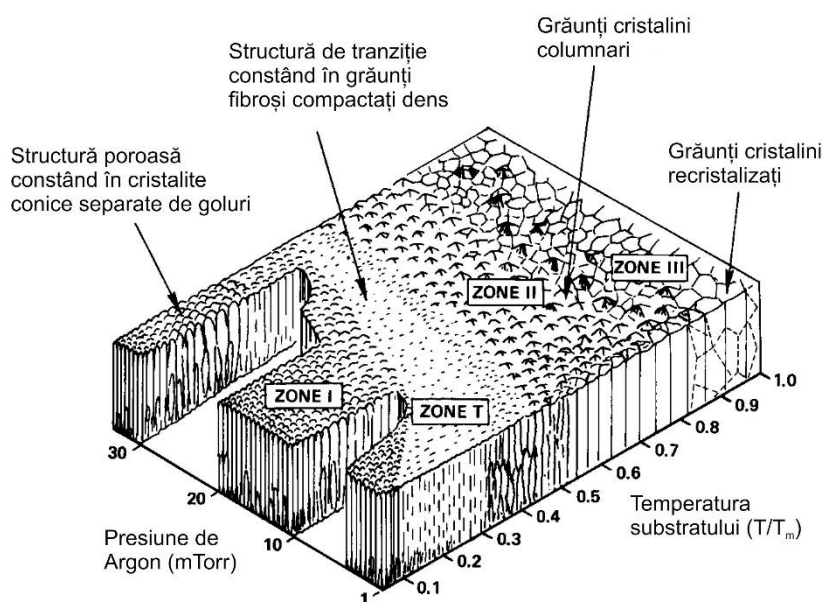


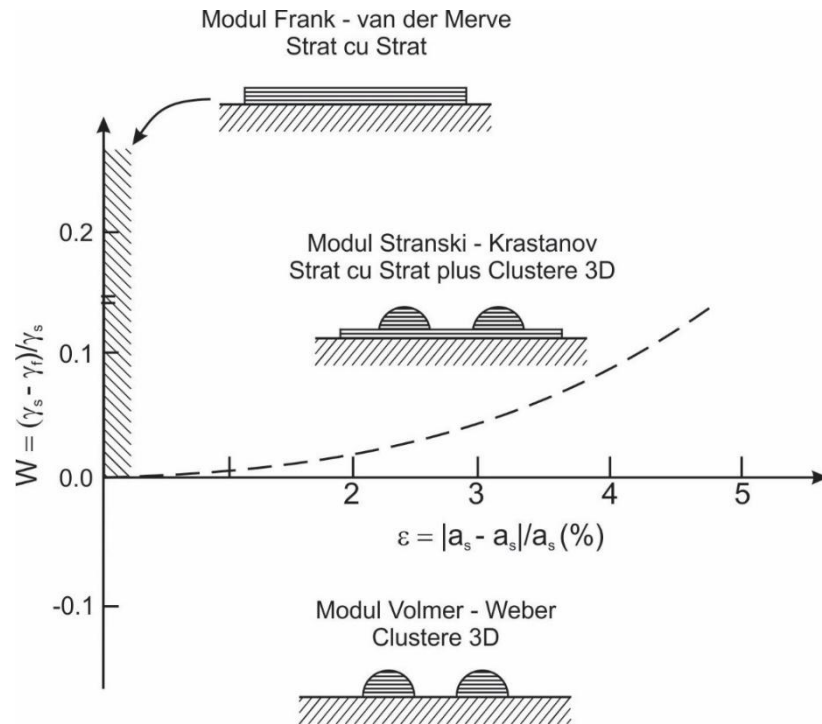
Fig. 1.4 Diagrama Thornton (T- temperatura substratului,  $T_m$  – temperatura de topire).  
Adaptat după [3].

marginea terasei numărul de legături nesatisfăcute va scădea la unu și energia sistemului se va diminua. De fapt, marginea unei terase este un loc preferențial de adsorbție a atomilor care joacă un rol extrem de important, mai ales în creșterea epitaxială.

O descriere fenomenologică a morfologiei și structurii unui film subțire crescut prin pulverizare catodică, în funcție de presiunea gazului de lucru și de temperatura substratului a fost dată de către Thornton [3]. În figura 1.4 este prezentată diagrama Thornton. Se pot distinge patru zone. Zona I este caracterizată de o structură poroasă cu cristalite conice. Se mai poate observa o zonă de tranziție cu grăunți fibroși compactați dens, care se vor transforma în cristalite columnare în zona II. Zona III este zona în care are loc recristalizarea prin creșterea temperaturii substratului.

Proprietățile fizice ale unui film depind atât de compoziția chimică cât și de structura lui cristalografică. Acesta este cazul cu precădere pentru semiconductori, supraconductori de temperatură înaltă sau perovskiți feromagnetici. Creșterea epitaxială presupune depunerea unui film

## Anizotropia magnetică în filme subțiri



**Fig. 1.5** Diferența relativă dintre energia superficială a filmului și a substratului  $W$  în funcție de nepotrivirea reticulară dintre film și substrat  $\epsilon$ . Sunt indicate cele mai importante trei moduri de creștere. Adaptat după [2].

monocristalin pe un substrat monocristalin astfel încât rețeaua cristalină a filmului să aibă o orientare bine definită relativ la cea a substratului. Cu toate că se pot depune filme epitaxiale și prin pulverizare catodică, tehnica PVD cea mai folosită pentru creșterea de astfel de filme este *epitaxia prin jet molecular*. Această tehnică a fost dezvoltată în primul rând pentru creșterea semiconductorilor însă se poate folosi cu succes și pentru creșterea epitaxială a filmelor metalice. Metoda presupune evaporarea în vid ultra-înalt și condensarea vaporilor pe un substrat aflat la o temperatură suficient de înaltă pentru ca atomii incidenți să aibă mobilitatea necesară ca să găsească pozițiile de energie minimă. În mod ideal, prin această metodă se dorește ca filmul să crească plan atomic cu plan atomic prin extinderea teraselor sau a clusterelor 2D ca urmare a adsorbției de atomi la marginea acestora (figura 1.3). Procesul de creștere este guvernat de doi

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

parametri: diferența relativă dintre energia superficială a filmului ( $\gamma_f$ ) și a substratului ( $\gamma_s$ )  $W = (\gamma_s - \gamma_f)/\gamma_s$  și nepotrivirea reticulară dintre film și substrat:  $\varepsilon = |a_s - a_f|/a_s$ , unde  $a_s$  este constanta de rețea în-plan a substratului, iar  $a_f$  a filmului. În funcție de acești doi parametri, trei moduri importante de creștere pot fi identificate, indicate schematic în figura 1.5 [2]. Dacă filmul are o densitate de energie superficială mai mare decât a substratului ( $W < 0$ ) acesta crește sub formă de clustere 3D în modul Volmer – Weber. În cazul în care filmul are o densitate de energie superficială mai mică decât a substratului ( $W > 0$ ) creșterea poate decurge în două moduri. Dacă parametrul de rețea al filmului este identic (homoepitaxie) sau nu mult diferit de cel al substratului (heteroepitaxie) se obține o creștere strat atomic cu strat atomic (modul Frank – van der Merve). În cazul heterostructurilor filmul poate să crească stresat, adică să adopte parametrul de rețea al substratului, ceea ce duce la creșterea energiei elastice a filmului, sau se pot forma dislocații care vor duce la scăderea energiei elastice acumulate, însă cu costul creșterii energiei asociate acestora. Dacă diferența dintre parametrul de rețea al filmului și al substratului este relativ mare, iar densitatea de energie superficială a filmului este mai mică decât a substratului ( $W > 0$ ), acesta poate să crească în modul Stranski – Krastanov, în care inițial filmul crește strat atomic cu strat atomic, iar apoi pe suprafața acestuia se dezvoltă clustere 3D.

### 1.2.2 Caracterizarea magnetică a filmelor subțiri

În general, pentru caracterizarea proprietăților magnetice ale filmelor subțiri se folosesc metode statice și dinamice, acestea fiind complementare și optimizate pentru studiul anumitor proprietăți. În continuare vom descrie pe scurt principiile a două astfel de tehnici: magnetometria cu probă vibrantă și rezonanța feromagnetică.

#### 1.2.2.1 Magnetometria cu probă vibrantă

Magnetometria cu probă vibrantă este o metodă statică de determinare a momentului magnetic al unei probe în funcție de câmpul magnetic extern aplicat. În figura 1.6 este reprezentat schematic un magnetometru cu probă vibrantă. Aceasta tehnică se bazează pe măsurarea tensiunii electromotoare induse în bobinele de detecție prin variația fluxului magnetic produs de câmpul

## Anizotropia magnetică în filme subțiri

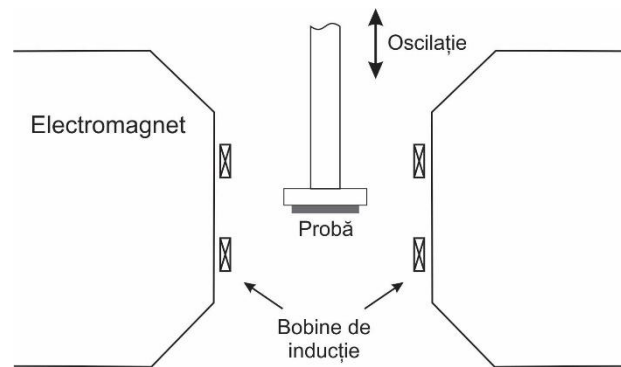


Fig. 1.6 Reprezentarea schematică a unui magnetometru cu probă vibrantă.

dipolar al probei aflată în mișcare oscilatorie. Proba este atașată de capătul unei tije diamagnetice, plasată între bobinele de detecție și pusă în mișcare oscilație.

Tensiunea electromotoare alternativă indusă care este proporțională cu momentul magnetic al probei este amplificată cu ajutorul unui amplificator *lock-in* sensibil numai la frecvența de vibrație a probei. Bobinele de detecție sunt conectate în compensare, astfel încât semnalul să fie insensibil la variațiile câmpului magnetic extern [4]. Magnetometrul cu probă vibrantă este un instrument cu o sensibilitate ridicată care poate detecta cu precizie ridicată momente magnetice de ordinul  $10^{-6}$  emu ( $10^{-9}$  Am<sup>2</sup>). Pentru un film cu suprafața de  $4 \times 4$  mm<sup>2</sup> această valoare ar corespunde momentului magnetic al unui strat atomic de Co. Cu un astfel de instrument se pot măsura cicluri de histerezis care permit determinarea magnetizării la saturație, a câmpului coercitiv și a câmpurilor de anizotropie.

### 1.2.2.2 Rezonanța feromagnetică

Rezonanța feromagnetică (RFM) este o metodă dinamică de caracterizare a proprietăților magnetice care se bazează pe studiul modului fundamental de oscilație colectivă a unui ansamblu de momente. Modul colectiv este excitat prin aplicarea unui câmp magnetic extern de radiofrecvență ( $h_{rf}$ ) prin intermediul unei radiații electromagnetice de microunde. Pentru grosimi ale filmelor mai

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

mici decât adâncimea de penetrare a microundelor (ordinul sutelor de nm), într-o foarte bună aproximație, momentele magnetice atomice rămân aliniat pe toată grosimea filmului, iar momentul magnetic total nu este altceva decât suma algebrică a tuturor momentelor magnetice. Astfel, filmul magnetic poate fi considerat un *macrospin* a cărui dinamică este descrisă de ecuația Landau–Lifshitz–Gilbert [5]:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} + \frac{\alpha}{M_s}\mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt}, \quad 1.2.1$$

unde  $\mathbf{M}$  este magnetizarea,  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  este câmpul magnetic efectiv în jurul căruia precesează magnetizarea (include câmpul magnetic extern aplicat, câmpul magnetic rf care determină precesia, câmpul de demagnetizare, câmpul de anizotropie și alte câmpuri efective),  $\gamma = g\mu_B/\hbar$  este factorul giromagnetic ( $g = 2.0023$  este factorul Lande pentru electronul liber,  $\mu_B$  – magnetonul Bohr,  $\hbar$  – constanta Planck redusă),  $M_s$  este magnetizarea la saturație, iar  $\alpha$  este parametrul de amortizare Gilbert. Frecvența de rezonanță se poate obține cu ajutorul derivatelor duble ( $\partial^2 E/\partial\theta\partial\varphi = E_{\theta\varphi}$ ) ale energiei magnetice libere  $E$  (se vor discuta două cazuri în secțiunile următoare) calculate după unghiul polar ( $\theta$ ) și unghiul azimutal ( $\varphi$ ) al magnetizării [5-7], rezultând:

$$\omega_{\text{rez}} = \frac{\gamma}{M \sin\theta} (E_{\theta\theta}E_{\varphi\varphi} - E_{\theta\varphi}^2)^{1/2}. \quad 1.2.2$$

Experimentele RFM se pot realiza în două moduri, la câmp sau la frecvență constantă. Pentru experimentele la frecvență constantă se variază intensitatea ( $H$ ) și orientarea polară ( $\theta_H$ ) și azimutală ( $\varphi_H$ ) a câmpului magnetic extern și se măsoară valoarea câmpului de rezonanță și lărgimea curbei de rezonanță. Prin măsurarea câmpului de rezonanță  $H_r = f(H, \theta_H, \varphi_H)$  se pot obține detalii despre câmpurile de anizotropie magnetică și despre factorul  $g$ , care ne dă informații despre contribuția orbitală relativ la cea de spin la momentul magnetic [ $g = 2(\mu_L/\mu_s + 1)$ ]. Prin determinarea lărgimii liniei de rezonanță  $\Delta H_r = f(H, \theta_H, \varphi_H)$  se obțin informații legate de diferitele mecanisme de relaxare ale magnetizării. Nu în ultimul rând, intensitatea semnalului RFM este direct proporțională cu momentul magnetic total al probei [ $\propto M_s \left(1 - \frac{H_r}{H_r + 4\pi M_{\text{eff}}}\right)$ ],

## Anizotropia magnetică în filme subțiri

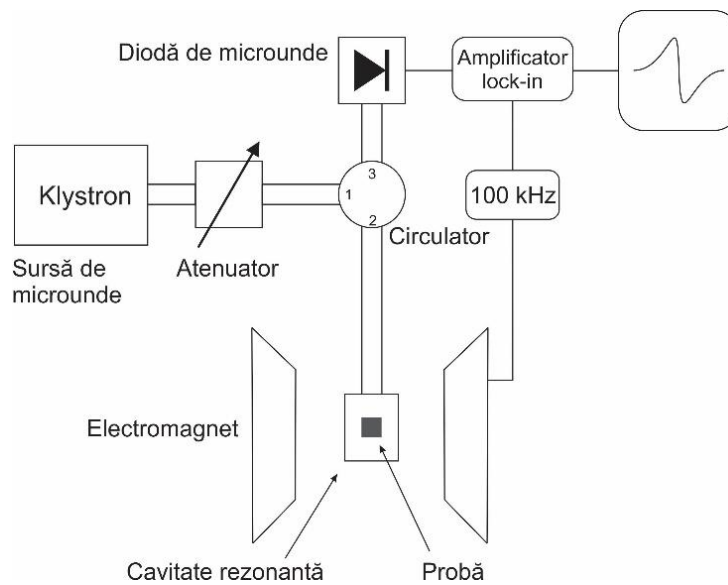


Fig. 1.7 Diagrama simplificată a unui spectrometru RFM.

astfel încât se pot face determinări ale acestuia prin compararea cu semnalul unei probe cunoscute [5].

Din punct de vedere experimental, semnalul RFM este determinat prin măsurarea energiei radiației electromagnetice de microunde absorbită de către probă. În figura 1.7 este reprezentată diagrama simplificată a unui spectrometru RFM. Proba se montează într-o cavitate de rezonanță de microunde. Radiația electromagnetică este transmisă spre cavitate din sursă (un tub Klystron) printr-un atenuator și prin intermediul unui circulator de microunde (pe calea 1-2). În mod ideal, toată puterea transmisă de sursă este înmagazinată în cavitatea rezonantă, în care este stabilizat un mod de undă (de obicei  $TE_{012}$  - dictat de geometria cavității), iar puterea reflectată este minimă. Absorbția energiei de microunde de către probă echivalează cu modificări ale caracteristicilor cavității (permitivitate și permeabilitate), ceea ce va duce ieșirea acesteia din maximum de rezonanță și la reflexia înapoi a puterii care este transmisă prin circulator (calea 2-3) și detectată de o diodă Schottky de microunde. Pentru îmbunătățirea sensibilității, câmpul magnetic produs de electromagnet este modulat cu ajutorul



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

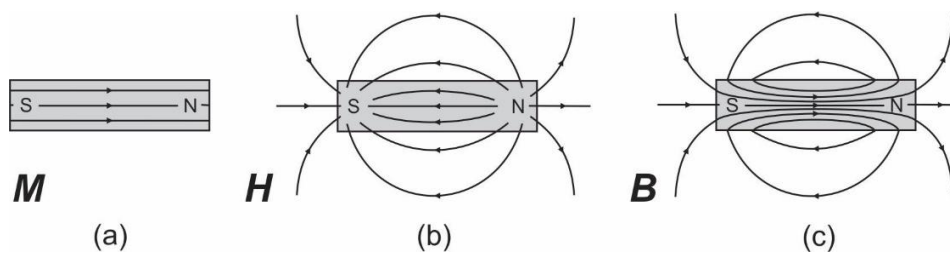
unor bobine Helmholtz, iar detecția se face cu ajutorul unui amplificator *lock-in*. Astfel, limita de detecție a unui spectrometru RFM este de aproximativ  $10^{10}$  spini aliniați feromagnetic, ceea ce corespunde unui film de un strat atomic pe un substrat de  $1 \text{ cm}^2$  [8].

### 1.3 Anizotropia magnetică

În general, anizotropia unei mărimi fizice reprezintă dependența acesteia de direcția în spațiu de-a lungul căreia o măsurăm. Susceptibilitatea magnetică ( $\chi = M/H$ ) a unui material este o măsură a magnetizării ( $M$ ) acestuia la aplicarea unui câmp magnetic extern ( $H$ ). Anizotropia magnetică este dependența susceptibilității de direcția pe care aplicăm câmpul magnetic extern [ $\chi = f(\theta_H, \varphi_H)$ ], cu alte cuvinte aceasta reprezintă preferința magnetizării unui material de a se alinia pe anumite direcții particulare. Anizotropia magnetică este de mai multe tipuri, în cazul filmelor subțiri cele mai importante sunt: anizotropia de formă, magnetocristalină, anizotropia de suprafață și anizotropia magnetoelastică.

#### 1.3.1 Anizotropia de formă

Să considerăm un magnet în formă de paralelipiped care a fost magnetizat uniform pe direcția mai lungă de la stânga la dreapta, așa cum este indicat în figura 1.8(a). În acest caz, la capătul din dreapta al magnetului se formează un



**Fig. 1.8** (a) Magnetizarea  $M$ , (b) intensitatea câmpului magnetic  $H$  și (c) inducția magnetică  $B$  pentru un magnet paralelipedic magnetizat uniform.

## Anizotropia magnetică în filme subțiri

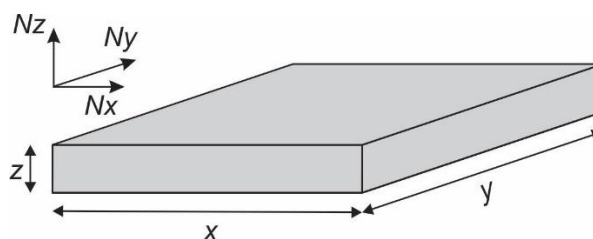


Fig. 1.9 Coeficienții de demagnetizare pentru un film subțire de dimensiuni  $(x,y,z)$ .

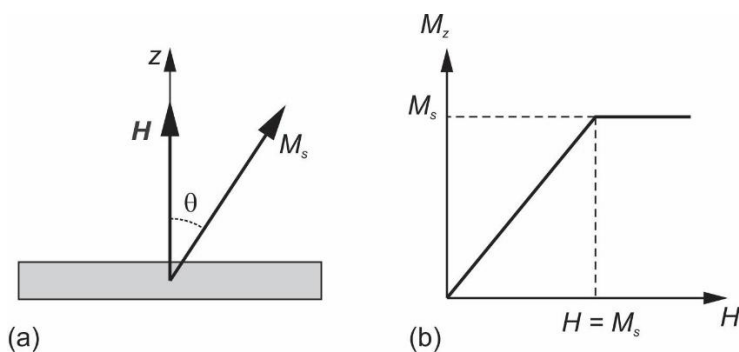
pol nord iar la capătul din stânga se formează un pol sud. Observăm că liniile de câmp  $\mathbf{H}$ , care ies din polul nord și intră în polul sud, există atât în exteriorul cât și în interiorul magnetului. În interiorul magnetului liniile au sens opus magnetizării și au tendința să *demagnetizeze* magnetul. Acest câmp de demagnetizare  $\mathbf{H}_d$  are direcție opusă magnetizării  $\mathbf{M}$  care îl creează. Astfel, în interiorul magnetului inducția magnetică o să fie  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H}_d + \mathbf{M})$ , iar în exteriorul magnetului inducția magnetică o să fie bineînțeles  $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$ , așa cum este indicat în figura 1.8.

Câmpul de demagnetizare  $H_d$  este proporțional cu magnetizarea care îl creează  $H_d = -N_d M$ , unde  $N_d$  este coeficientul de demagnetizare. Acesta se poate calcula analitic pentru unele geometrii speciale, de exemplu în cazul unei sfere, deoarece cele trei direcții sunt echivalente,  $N_d = 1/3$ . În cazul unui film paralelipipedic de dimensiuni  $(x,y,z)$  pentru care  $z \ll x, y$  (figura 1.9) se poate arăta că [9]:

$$N_x \approx \frac{2z}{\pi x}; \quad N_y \approx \frac{2z}{\pi y}; \quad N_z = 1 - N_x - N_y. \quad 1.3.1$$

În cazul unui film subțire deoarece grosimea este neglijabilă relativ la celelalte două dimensiuni, relațiile de mai sus ne conduc la:  $N_z = 1$ ;  $N_x = 0$ ;  $N_y = 0$ . Aceasta înseamnă că pe direcția perpendiculară la planul filmului o să avem un câmp de demagnetizare  $H_d = -M$ , iar în planul filmului câmpul de demagnetizare o să fie nul. Așadar, direcția perpendiculară la planul filmului este

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



**Fig. 1.10** (a) Reprezentare schematică a unui film subțire magnetizat pe direcția perpendiculară la plan. (b) Magnetizarea pe direcția perpendiculară în funcție de câmpul magnetic aplicat.

o axă dificilă de magnetizare, iar planul filmului este un plan de ușoară magnetizare.

Să considerăm un film subțire monodomenial pe care îl magnetizăm pe direcția perpendiculară prin aplicarea unui câmp magnetic extern (figura 1.10). Densitatea de energie magnetostatică se poate scrie:

$$E_{ms} = -\frac{1}{2}\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d = \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 \cos^2 \theta, \quad 1.3.2$$

unde  $\mu_0$  este permeabilitatea magnetică a vidului și unde am folosit faptul că magnetizarea pe direcția perpendiculară este  $M_s \cos \theta$ , iar câmpul de demagnetizare pe această direcție este  $H_d = -M_s \cos \theta$ . Termenul  $\frac{1}{2}$  trebuie adăugat deoarece aceasta este o self-energie și trebuie să evităm să numărăm de două ori dipoli magnetici în interacțiune, o dată ca și sursă a câmpului și încă o dată ca dipol în câmp. Pentru a calcula densitatea de energie totală a filmului în câmp trebuie să adăugăm și energia Zeeman, astfel:

$$E = \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 \cos^2 \theta - \mu_0 M_s H \cos \theta, \quad 1.3.3$$

unde  $H$  este câmpul magnetic extern. În funcție de valoarea câmpului magnetic aplicat, magnetizarea o să aibă o asemenea orientare încât energia să fie minimă sau cuplul asupra magnetizării să fie zero:

## Anizotropia magnetică în filme subțiri

$$\frac{dE}{d\theta} = -M_s^2 \sin \theta \cos \theta + M_s H \sin \theta = 0. \quad 1.3.4$$

Ecuția de mai sus se poate împărți cu  $\sin \theta$ , deoarece acesta este diferit de zero până la saturație, astfel se obține:

$$M(H) = M_s \cos \theta = H. \quad 1.3.5$$

Această ecuație ne spune că magnetizarea pe direcția perpendiculară o să crească liniar cu câmpul aplicat până când ajunge la saturație. În concluzie, în lipsa altui tip de anizotropie, magnetizarea filmului se va așeza în planul acestuia iar pentru alinierea acesteia pe direcția perpendiculară trebuie să aplicăm un

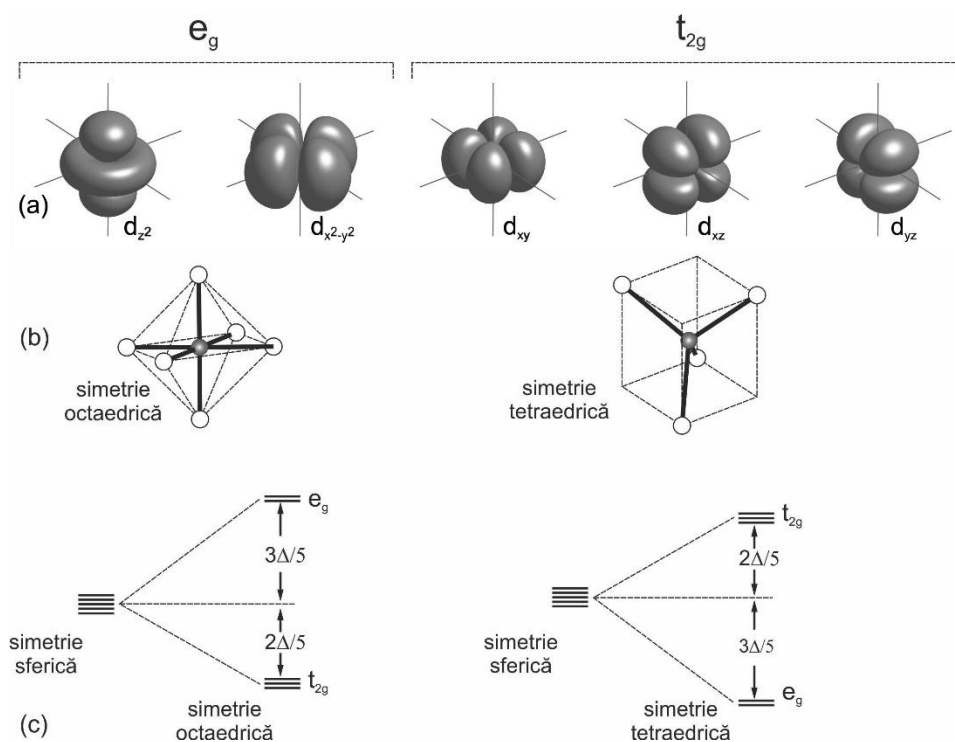
câmp magnetic extern  $H = M_s$  (sau  $H = 4\pi M_s$  în cgs). Pentru un film de Co,  $\mu_0 H$  este de aproximativ 1.8 T, iar pentru un film de Fe de 2.18 T.

### 1.3.2 Anizotropia magnetocristalină

Anizotropia magnetocristalină este rezultatul cuplajului dintre momentul magnetic de spin și orbitalul electronic (cuplajul spin-orbită) precum și a interacțiunii acestuia din urmă cu câmpul electric din vecinătatea lui (câmpul electric cristalin) [9]. Pentru a înțelege interacțiunea dintre orbitali atomici și câmpul electric cristalin o să facem referire la figura 1.11(a) în care este reprezentată partea unghiulară a orbitalilor hidrogenoizi  $d$ . Acești orbitali sunt separați în două clase: orbitali  $e_g$ , care au lobi de-a lungul axelor de coordonate și orbitali  $t_{2g}$ , care au lobi între axele de coordonate. Se poate observa că toți orbitalii  $d$  au o dependență unghiulară pronunțată. Aceasta este foarte important deoarece în cazul în care simetria locală a câmpului cristalin nu este sferică, orbitali vor interacționa anizotrop cu câmpul, cu alte cuvinte, anumite orientări ale orbitalilor vor fi favorabile energetic.

Câmpul cristalin local este un câmp electric generat de distribuția de sarcină datorată ionilor liganzi. Pentru un cristal cubic, cele mai comune simetrii ale ionilor liganzi sunt simetria octaedrică și tetraedrică [figura 1.11(b)]. Pentru un ion liber sau pentru un ion într-un câmp electric cristalin de simetrie sferică orbitalii  $d$  sunt degenerați. În cazul în care simetria locală nu este sferică

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



**Fig. 1.11** (a) Topologia orbitalilor 3d grupați în cele două clase  $e_g$ , cu lobi de-a lungul axelor de coordonate și  $t_{2g}$  cu lobi între axele de coordonate (b) un ion în simetrie octaedrică și tetraedrică (c) ridicarea parțială a degenerării pentru orbitalii 3d într-un câmp cristalin cu simetrie octaedrică și tetraedrică.

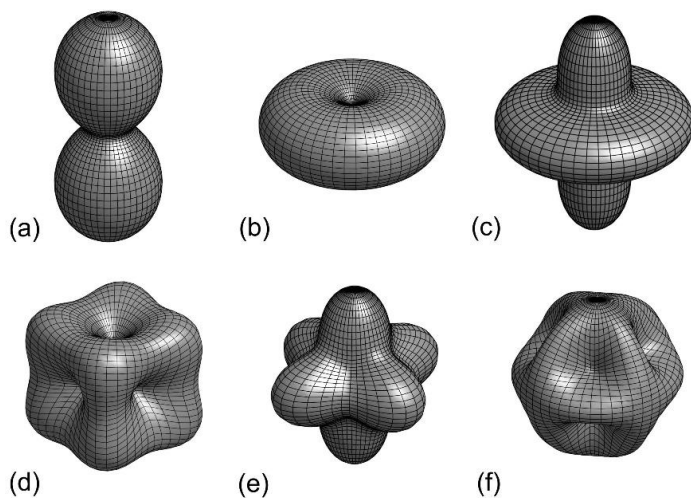
degenerarea este parțial ridicată. Să considerăm cazul simetriei octaedrice. Este evident faptul că orbitalii  $t_{2g}$ , care au lobi între axe, au o mai mică suprapunere cu orbitalii ionilor vecini, în schimb pentru orbitalii  $e_g$  situația este inversă. Din acest motiv, repulsia coulombiană dintre distribuția de sarcină a ionilor vecini și orbitalii  $e_g$  o să fie mai puternică decât dintre aceasta și orbitalii  $t_{2g}$ . Astfel, într-o simetrie octaedrică orbitalii  $t_{2g}$  o să aibă o energie electrostatică mai mică decât orbitalii  $e_g$  și degenerarea se va ridica parțial [figura 1.11(c)]. În cazul simetriei tetraedrice situația este inversă, iar orbitalii  $e_g$  o să aibă o energie mai mică decât orbitalii  $t_{2g}$  [figura 1.11(b)] [10]. Astfel, este evident că într-un câmp cristalin produs de ioni liganzi există anumite direcții preferențiale de aliniere a orbitalilor 3d.

## Anizotropia magnetică în filme subțiri

În cazul metalelor feromagnetice de tranziție interacțiunea dintre orbitalii 3d și câmpul cristalin este puternică (de ordinul 1eV). Aceasta va conduce la *blocarea* momentului cinetic orbital. De fapt, s-a arătat că în acest caz funcțiile de undă ce descriu orbitalii 3d sunt reale și sunt combinații liniare de funcții de undă care se deplasează în sens opus și au proiecția momentului cinetic  $\pm L_z$ . Așadar, momentul cinetic orbital și, în consecință, momentul magnetic orbital al orbitalilor 3d aflați în câmpul electric produs de ionii liganzi este zero. Cu alte cuvinte, deoarece funcția de undă este reală ea este independentă de timp și astfel nu poate să existe un *curent circular* care să producă momentul cinetic orbital [11]. În general, momentul magnetic este o sumă dintre momentul magnetic orbital ( $\mu_L$ ) și momentul magnetic de spin ( $\mu_S$ ). Acesta din urmă este datorat momentului cinetic de spin care este intrinsec izotrop și deci nu poate fi influențat de câmpul cristalin al rețelei. Deoarece momentul magnetic orbital este zero și momentul magnetic de spin este izotrop, pentru a explica anizotropia magnetocristalină mai trebuie adăugat un ingredient, și anume interacțiunea spin-orbită. Aceasta este un efect relativist prin intermediul căruia momentul cinetic de spin al electronului se cuplează cu momentul cinetic orbital. În cazul metalelor feromagnetice de tranziție acest cuplaj este relativ slab (de ordinul 0.05 eV) însă va duce la *amestecarea* orbitalilor puri 3d (care au moment cinetic zero) și la apariția unui moment cinetic și magnetic orbital (5-10% din  $\mu_S$ ). Tot prin intermediul interacțiunii spin-orbită momentul magnetic de spin se va cupla cu momentul magnetic orbital și va deveni anizotrop. Axa (sau axele) pe care momentul magnetic orbital o să fie blocat de către câmpul electric cristalin va deveni axă de ușoară magnetizare.

Deoarece la originea anizotropiei magnetocristaline se află câmpul cristalin produs de ionii liganzi, aceasta trebuie să respecte simetria cristalului. Cele mai întâlnite tipuri de anizotropii sunt cea uniaxială și cea cubică, care sunt asociate cu cristalele hexagonale și, respectiv, cu cele cubice. Energia de anizotropie se poate scrie fenomenologic în funcție de puteri ale cosinurilor directori ai axelor cristalografice [9]. În ordinul doi, densitatea de energie de anizotropie magnetocristalină uniaxială este:

$$\varepsilon_u = K_{u1}c^2 + K_{u2}c^4, \quad 1.3.6$$



**Fig. 1.12** Suprafețe izoenergetice de anizotropiei uniaxiale corespunzătoare (a) unui plan ( $K_{u1} > 0$ ), (b) unei axe ( $K_{u1} < 0$ ) sau (c) unui con de ușoară magnetizare ( $K_{u1} < 0$  și  $K_{u2} > K_{u1}/2$ ). Suprafețe izoenergetice de anizotropiei cubice pentru (d)  $K_{c1} > 0$ , (b)  $K_{c1} < 0$  și (c)  $K_{c2} > 0$ .

unde  $K_{u1}$  și  $K_{u2}$  sunt constantele de anizotropie uniaxială de ordinul unu și doi, iar  $c$  este cosinusul director al unei axe principale (pentru un cristal hexagonal această axă este axa cristalografică  $c$ ). În figura 1.12 (a)-(c) sunt reprezentate diferite suprafețe izoenergetice uniaxiale calculate cu ajutorul acestei relații pentru diferite valori ale constantelor de anizotropie. În funcție de semnul constantei de ordinul unu pot să existe două cazuri, în care avem fie un plan ( $K_{u1} > 0$ ), fie o axă ( $K_{u1} < 0$ ) de ușoară anizotropie [figura 1.12 (a),(b)]. Prin luarea în considerare și a constantei de ordinul doi se pot obține anizotropii mai speciale, cum este de exemplu conul de ușoară magnetizare, care se obține pentru  $K_{u1} < 0$  și  $K_{u2} > K_{u1}/2$  [figura 1.12 (c)].

În cazul anizotropiei cubice, relația fenomenologică pentru energia liberă asociată se scrie:

$$\varepsilon_c = K_{c1}(a^2b^2 + b^2c^2 + c^2a^2) + K_{c2} \cdot a^2b^2c^2, \quad 1.3.7$$

## Anizotropia magnetică în filme subțiri

unde  $K_{c1}$  și  $K_{c2}$  sunt constantele de anizotropie cubică de ordinul unu și doi, iar  $a$ ,  $b$  și  $c$  sunt cosinuși directori ai axelor cristalografice principale. În figura 1.12 (d)-(f) sunt reprezentate suprafețe izoenergetice cubice calculate pentru diferite valori ale constantelor de anizotropie. În funcție de semnul constantei de ordinul unu pot să existe două cazuri în care direcțiile cristalografice principale sunt fie axe de ușoară magnetizare ( $K_{c1} > 0$ ) [figura 1.12 (d)], fie de axe de dificilă magnetizare ( $K_{c1} < 0$ ) [figura 1.12 (e)]. Se poate observa că și constanta de ordinul doi produce o anizotropie cu direcțiile de tip [111] axe de ușoară magnetizare, însă cu simetrie diferită de cazul în care  $K_{c1} < 0$  [figura 1.12 (f)].

### 1.3.3 Anizotropia magnetoelastică

Magnetostricțiunea este fenomenul prin care forma unui material feromagnetic se schimbă pe parcursul procesului de magnetizare. Există și fenomenul invers prin care prin deformarea unui material feromagnetic se induce o modificare a direcțiilor de ușoară magnetizare. Acest fenomen se numește anizotropie magnetoelastică și implică existența unui cuplaj între direcția magnetizării și deformarea cristalului. Această legătură se realizează prin intermediul anizotropiei magnetocristaline deoarece prin deformarea cristalului se modifică simetria câmpului electric cristalin.

Fenomenologic, energia liberă asociată anizotropiei magnetoelastice uniaxiale se scrie [9]:

$$u_{ME} = -\frac{3}{2}\lambda\sigma_{xx}\left(\gamma_x^2 - \frac{1}{3}\right), \quad 1.3.8$$

unde  $\lambda$  este coeficientul de magnetostricțiune,  $\sigma_{xx}$  este stresul uniaxial (efortul unitar), iar  $\gamma_x$  este cosinusul director al magnetizării relativ la direcția pe care este aplicat stresul.

### 1.3.4 Anizotropia de suprafață

Anizotropia de suprafață sau interfață este asociată cu ruperea de simetrie care are loc la nivelul suprafețelor sau interfețelor. Fără a indica o origine exactă, Néel a arătat [13] că la suprafața unui cristal cubic apare o anizotropie superficială uniaxială, a cărei energie pe unitatea de suprafață se poate scrie ca:



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

$$\varepsilon_s = K_{s1}c^2 + K_{s2}c^4, \quad 1.3.9$$

unde  $K_{s1}$  și  $K_{s2}$  sunt constantele de anizotropie de suprafață de ordinul întâi și doi, iar  $c$  este cosinusul director al magnetizării cu direcția perpendiculară. În primul ordin, dacă  $K_{s1}$  este pozitiv, este favorizată magnetizarea în planul filmului, iar dacă este negativ este favorizată magnetizarea perpendiculară la plan. Deoarece pentru un material sub formă de film subțire odată cu scăderea grosimii filmului numărul de atomi de pe suprafață față de cel din volum devine relativ important, această anizotropie poate să ajungă suficient de puternică și să domine anizotropia de volum.

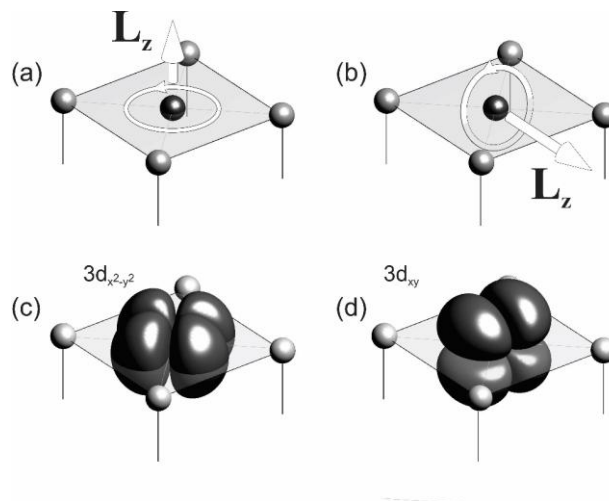
Pentru a înțelege originea fizică a acestei anizotropii o să folosim modelul propus de Bruno [14]. Acesta a arătat că în anumite condiții anizotropia energiei cuplajului spin-orbită, care este echivalentă cu energia magnetocristalină necesară pentru a roti magnetizarea de pe direcția de ușoară magnetizare pe cea de dificilă magnetizare, este legată de anizotropia momentului magnetic orbital prin:

$$\Delta E_{SO} = \frac{\xi}{4\mu_B} (m_o^u - m_o^d) > 0, \quad 1.3.9$$

unde  $\xi$  este constanta de cuplaj spin-orbită (0.01 – 0.1 eV pentru materialele feromagnetice 3d),  $\mu_B$  este magnetonul Bohr, iar  $m_o^u$  și  $m_o^d$  sunt momentele magnetice orbitale de-a lungul axei de ușoară și, respectiv, dificilă magnetizare. Această ecuație ne indică faptul că momentul magnetic orbital este mai mare pe direcția de ușoară magnetizare.

Să considerăm un atom la suprafața unui cristal cu simetrie cubică cu fețe centrate (figura 1.13). Pentru a înțelege originea anizotropiei de suprafață, o să reprezentăm doi orbitali unul în-plan [figura 1.13(c)] și unul perpendicular-pe-plan [figura 1.13(d)]. În cazul orbitalului în-plan, datorită câmpului cristalin puternic orbitalul va fi *blocat*. După cum am explicat mai sus, orbitalii 3d aflați într-un câmp cristalin puternic sunt combinații lineare de funcții de undă reale. Cu alte cuvinte, deoarece funcția de undă este reală ea este independentă de timp și astfel nu poate să existe un *curent circular* care să producă momentul cinetic orbital. Cu toate acestea, datorită cuplajului spin-orbită un *curent circular* relativ

## Anizotropia magnetică în filme subțiri



**Fig. 1.13** Blocarea direcțională a momentului cinetic orbital și apariția anizotropiei de suprafață (adaptat după [12]).

mic va exista și va produce un moment cinetic orbital perpendicular la planul suprafeței [figura 1.13(a)].

Pe de altă parte, în cazul orbitalilor perpendiculari-pe-plan, datorită faptului că în exteriorul suprafeței nu există ioni liganzi, câmpul cristalin în care se află orbitalul este mult mai mic, iar acesta va rămâne în mare parte *neblocat* [figura 1.13(d)]. Din acest motiv, o să existe un *curent circular* care să producă un moment cinetic orbital mai mare [figura 1.13(b)] decât în cazul anterior.

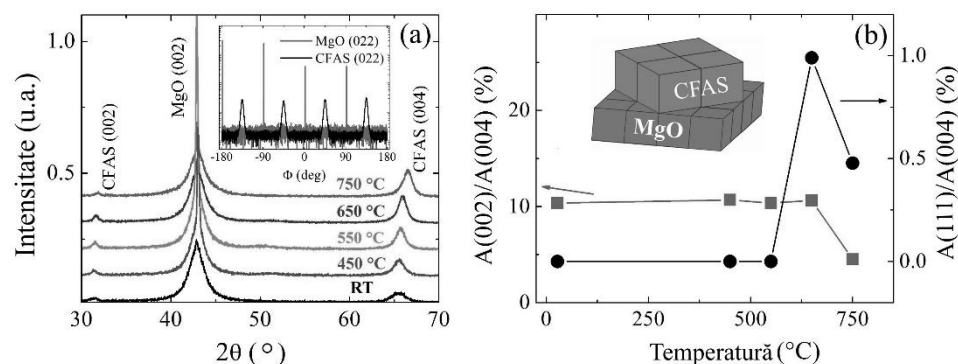
Deoarece momentul cinetic orbital (sau magnetic  $\mathbf{m}_o = -\mu_B \mathbf{L}/\hbar$ ) este mai mare în-plan decât pe direcția perpendiculară la plan, conform modelului propus de Bruno, suprafața liberă a unui material feromagnetic 3d o să fie un plan de ușoară magnetizare. Cu toate acestea, în structuri multistrat în care avem interfețe dintre filme feromagnetice și nemagnetice (cum sunt de exemplu multistraturile Pt/Co) câmpul cristalin perpendicular la plan poate să fie mai *puternic* decât cel în planul interfeței. Astfel, putem să avem o situație inversă, în care momentul orbital în-plan să fie mai mic decât în afara planului și direcția perpendiculară la plan să devină axă de ușoară magnetizare. Într-o asemenea situație, pentru grosimi suficient de mici, anizotropia de suprafață poate să devină mai importantă decât anizotropia de formă și filmul prezintă magnetizare spontană perpendiculară.

## 1.4 Filme epitaxiale de aliaje Heusler cu anizotropie magnetică în plan

Unul dintre parametrii cheie care guvernează proprietățile dispozitivelor spintronice [15] este polarizarea de spin a curentului electronic. Optimizarea acestui parametru implică dezvoltarea de materiale magnetice cu proprietăți electronice speciale, cum ar fi aliajele feromagnetice Heusler de tip semimetalic. Deoarece prezintă o bandă interzisă la nivelul Fermi pentru spinii minoritari, aceste materiale au o polarizare de spin teoretică de 100 % la temperaturi joase [16]. Un tip special de aliaje Heusler sunt cele pe bază de cobalt, cum ar fi  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$  (CFAS). Aceste materiale au temperatură Curie înaltă, o constantă de amortizare Gilbert scăzută și polarizare de spin ridicată [17-20]. Structura cristalină și ordonarea chimică, care pot fi ajustate prin tratamente termice, au un impact direct asupra proprietăților electronice ale aliajelor Heusler, astfel este de așteptat ca și proprietățile magnetice să fie puternic influențate de acestea.

Filme de CFAS de grosime 25 nm au fost depuse prin pulverizare catodică în curent continuu dintr-o țintă stoechiometrică pe substraturi monocristaline de MgO (001) folosind o instalație de depunere cu o presiune de bază mai mică de  $2 \times 10^{-8}$  Torr [21]. Pentru a le proteja de oxidare datorită expunerii la atmosferă, filmele de CFAS au fost acoperite cu un strat de MgO de grosime 5 nm, care a fost depus prin pulverizare catodică în curent de radiofrecvență dintr-o țintă policristalină de MgO. În vederea optimizării proprietăților structurale și de ordonare chimică, filmele au fost tratate termic *ex-situ* în vid la temperaturi de până la 750 °C. Proprietățile structurale ale eșantioanelor au fost analizate prin difracție de raze-X (DRX) folosind un difractometru cu patru cercuri. În figura 1.14 (a) sunt prezentate spectrele de difracție măsurate în geometrie  $2\theta/\omega$  (în afara planului) pentru filmele de CFAS tratate termic la diferite temperaturi. Se poate observa că pe lângă maximul de difracție aparținând substratului de MgO, filmele prezintă două maxime de difracție corespunzătoare planelor (002) și (004) ale cristalului de CFAS. Aceasta indică faptul că filmele au crescut cu textură de tip (001) în afara planului. Pentru a confirma creșterea epitaxială a filmelor s-au realizat măsurători de difracție de tip  $\phi$ -scan, prezentate în figura 1.14 (a). Simetria cubică observată pentru reflexiile CFAS (022) și MgO (022) ne indică faptul că filmele au crescut epitaxial, iar rețeaua cristalină cubică a filmului de CFAS este rotită cu 45° față de cea a substratului de MgO, adică în conformitate

## Anizotropia magnetică în filme subțiri



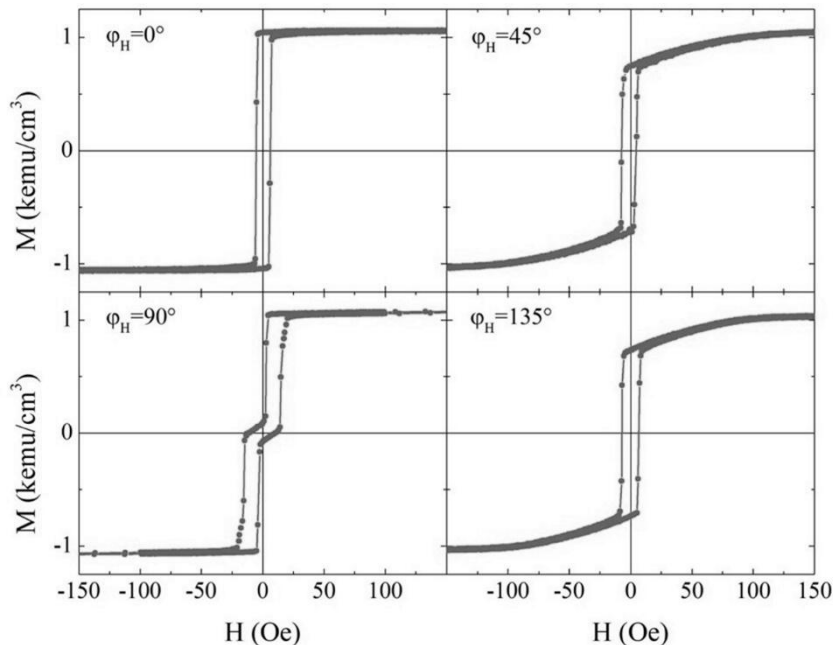
**Fig. 1.14** (a) Spectre de difracție de raze X măsurate în geometrie  $2\theta/\omega$  pentru filmele de CFAS tratate termic la diferite temperaturi; Măsurători de tip  $\phi$ -scan, indicând simetria cubică a cristalului de CFAS și rotația cu  $45^\circ$  relativ la rețeaua cristalină a substratului. (b) Raportul dintre ariile maximelor de difracție (002) și (004), precum și a maximelor (111) și (004). Reprezentare schematică a epitaxiei filmului de CFAS pe substratul de MgO.

cu relația CFAS(001)[110]//MgO(001)[100], așa cum este indicat schematic în figura 1.14(b). În ceea ce privește ordinea chimică, cristalul de CFAS poate exista în faza  $L2_1$  ordonată chimic, faza B2 caracterizată prin dezordine pe siturile atomice ale Fe și Al-Si și ordine regulată pe siturile atomice ale Co, și faza A2 cu dezordine chimică pe toate siturile atomice. Din punct de vedere al difracției de raze X, structura ordonată  $L2_1$  se caracterizează prin prezența reflexiilor de super-rețea impare ( $h + k + l = 2n + 1$ ), precum (111) sau (311). În schimb, acest tip de reflexii sunt interzise în cazul structurii B2 care se caracterizează prin reflexii pare de tip  $h + k + l = 4n + 2$ , cum este (002). Reflexiile (004) sau (224) sunt fundamentale, corespunzătoare structurii cubice, și nu sunt afectate de ordonarea chimică [22].

Deoarece reflexia (004) este una fundamentală și intensitatea ei nu depinde de ordonarea chimică, raportul dintre ariile maximelor de difracție  $A(002)/A(004)$  reprezintă o măsură a gradului de ordine pe siturile atomice ale Co. Acest raport, care este prezentat în figura 1.14 (b) are o valoare aproximativ independentă de temperatura de tratament termic până la 650 °C. Pentru probele tratate la 750 °C, raportul  $A(200)/A(400)$  prezintă o scădere relativ importantă.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

Aceasta indică faptul că înainte de tratamentul termic filmele depuse prezintă deja ordine de tip B2 și, deși avem o creștere monotonă a cristalinității filmelor, ordonarea B2 nu se schimbă până la temperatura de 650 °C. Raportul dintre ariile



**Fig. 1.15** Curbe de histeresis măsurate pentru proba tratată la 650°C, la diferite orientări ale câmpului magnetic extern relativ la direcția [110] a cristalului de CFAS.

maximelor de difracție  $A(111) / A(004)$  reprezintă o măsură a gradului de ordonare chimică de tip  $L2_1$ . Acest raport, prezentat în figura 1.14 (b), are o valoare diferită de zero numai pentru temperaturi mai mari de 550 °C. O observație interesantă este că pentru temperatura de 750 °C atât raportul  $A(002) / A(004)$  cât și  $A(111) / A(004)$  prezintă o scădere relativ la temperatura de 650 °C. Aceasta poate fi o indicație a dezvoltării dezordinii de tip  $DO3$  [22], adică o dezordine chimică între siturile atomice ale Co și Fe. Din argumentele de mai sus, se poate concluziona că până la 550 °C filmele de CFAS prezintă ordine chimică de tip B2. Pentru temperaturi mai mari, acestea prezintă faza  $L2_1$ , cu un grad maxim de ordine  $L2_1$  la o temperatură de 650 °C. Este de menționat faptul că din motive de stabilitate termodinamică filmul cu cea mai bună ordonare chimică este cel mai probabil un amestec de faze B2 și  $L2_1$ .

## Anizotropia magnetică în filme subțiri

Pentru toate filmele studiate s-au măsurat curbe de histerezis folosind un magnetometru cu probă vibrantă. Câmpul magnetic extern a fost aplicat la diferite orientări  $\phi_H$  măsurate relativ la marginea substratului de MgO, care coincide cu direcția [110] a cristalului de CFAS. În figura 1.15 sunt prezentate curbe de histerezis măsurate pentru proba tratată termic la 650°C. În funcție de orientarea câmpului, curbele au caracteristici diferite. Pentru  $\phi_H = 0^\circ$  se observă un ciclu dreptunghiular cu inversare bruscă a magnetizării, în timp ce pentru  $\phi_H = 90^\circ$  inversarea magnetizării are loc în două etape. Pentru  $\phi_H = 45^\circ$  și  $\phi_H = 135^\circ$  curbele obținute sunt tipice pentru axe de dificilă magnetizare a anizotropie cubice. Acest tip de comportament a mai fost anterior raportat pentru aliajele Heusler [23] și este în acord calitativ cu descrierea anizotropiei în-plan în termeni de superpoziție dintre o anizotropie cubică și o anizotropie uniaxială. În consecință, măsurările magnetice dinamice, efectuate prin tehnica RFM, au fost interpretate presupunând că densitatea de energie liberă a sistemului conține, pe lângă energia Zeeman, energia de demagnetizare și termeni datorăți celor două contribuții cubice și uniaxiale [18]:

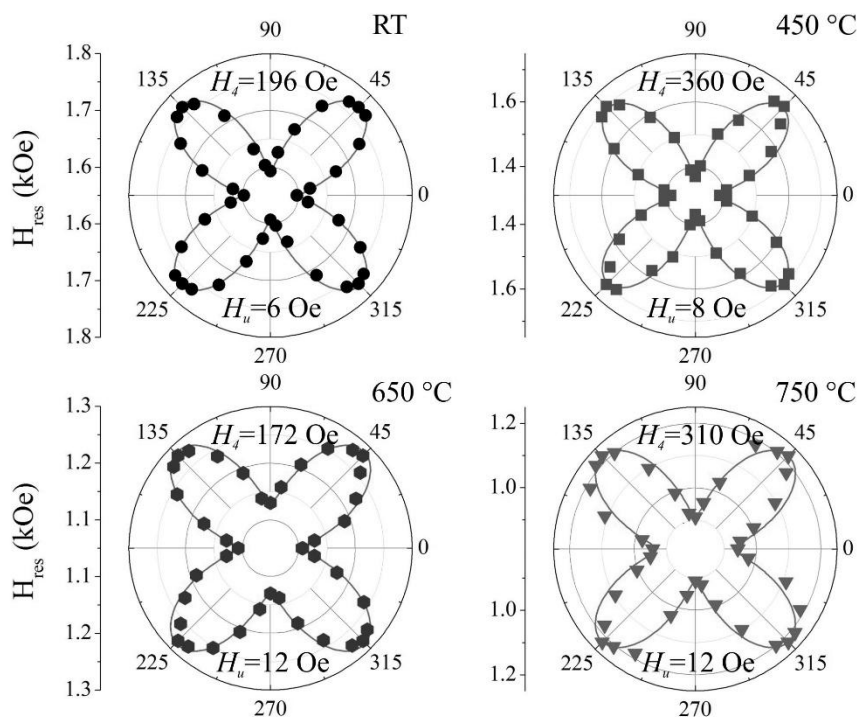
$$E = -M_s H [\sin \theta_M \sin \theta_H \cos(\phi_M - \phi_H) + \cos \theta_M \cos \theta_H] - (2\pi M_s^2 - K_\perp) \sin^2 \theta_M - \frac{1}{2} K_u [1 + \cos 2(\phi_M - \phi_u)] \sin^2 \theta_M - \frac{1}{8} K_4 [3 + \cos 4(\phi_M - \phi_4)] \sin^4 \theta_M, \quad 1.4.1$$

unde  $\theta_M$  și  $\phi_M$  reprezintă unghiul polar și azimutal care definesc direcția magnetizării,  $\phi_u$  și  $\phi_4$  reprezintă unghiul azimutal dintre axa de ușoară magnetizare a anizotropiei uniaxiale și, respectiv, cubice relativ la marginea substratului.  $K_u$ ,  $K_4$  și  $K_\perp$  sunt constantele de anizotropie uniaxială, cubică și perpendiculară. Definim câmpurile de anizotropie uniaxială  $H_u = 2K_u/M_s$ , cubică  $H_4 = 4K_4/M_s$  și perpendiculară  $H_\perp = 2K_\perp/M_s$ , precum și magnetizarea efectivă  $4\pi M_{\text{eff}} = 4\pi M_s - H_\perp$ .

În figura 1.15 este prezentată dependența unghiulară a câmpului magnetic de rezonanță măsurat la o frecvență de microunde de 12 GHz pentru probe tratate termic la diferite temperaturi. Dependența unghiulară prezintă o simetrie cubică dominantă peste care este suprapusă o contribuție uniaxială relativ mică. Axa de ușoară magnetizare a anizotropiei uniaxiale este paralelă cu una dintre axele de ușoară magnetizare a anizotropiei cubice și coincide cu direcția [110] a cristalului de CFAS. Proprietățile de simetrie ale cristalului de CFAS crescut epitaxial pe

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

substratul de MgO sunt în acord cu simetria cubică a anizotropiei dominante, ceea ce indică faptul că aceasta are o origine magnetocristalină. Originea simetriei uniaxiale nu este foarte clară, însă cel mai probabil că poate fi indusă de



**Fig. 1.16** Dependența unghiulară a câmpului de rezonanță feromagnetică a modului uniform la 12 GHz, pentru filme de CFAS tratate termic la diferite temperaturi. Punctele sunt date experimentale iar liniile continue reprezintă regresii numerice folosind modelul descris în text.

morfoloogia substratului [23]. Prin regresia modelului matematic descris mai sus, folosind datele experimentale de dependență unghiulară a câmpului magnetic de rezonanță se pot obține câmpurile de anizotropie, indicate în figura 1.16. Câmpul de anizotropie cubică ( $H_4$ ) are un minim pentru proba tratată termic la 650 °C, probă care are cel mai înalt grad de ordonare  $L2_1$ . Aceasta ne indică faptul că anizotropia magnetocristalină este corelată cu dezordinea chimică. Câmpul de anizotropie uniaxială este relativ mic și este independent de ordonarea chimică, ceea ce sugerează că cel mai probabil este de origine dipolară, datorat prezenței teraselor atomice pe suprafața substratului. La marginea teraselor, se formează

## Anizotropia magnetică în filme subțiri

sarcini magnetice virtuale care creează un câmp dipolar în planul filmului și care este responsabil pentru apariția acestei anizotropii.

### 1.5 Efecte magnetoelastice

Studiul proprietăților magnetice ale filmelor subțiri depuse pe substraturi flexibile este de o importanță deosebită datorită potențialului acestora de a fi integrate în dispozitive spintronice flexibile, cum ar fi senzorii magnetorezistivi adaptați la suprafețe non planare. În cazul acestor tipuri de dispozitive, curbarea substratului poate conduce la apariția unui stres relativ important la nivelul filmului care, prin intermediul efectelor magnetoelastice, poate afecta anizotropia magnetică a acestuia, iar modificarea anizotropiei poate influența proprietățile funcționale ale dispozitivului.

Rezonanța feromagnetică este o tehnică care poate fi folosită pentru studiul efectelor magnetoelastice prin intermediul variației câmpului de rezonanță a modului uniform. Am văzut că pentru un film subțire supus unui stres uniaxial energia liberă magnetoelastică este:

$$u_{ME} = -\frac{3}{2}\lambda\sigma_{xx}\left(\gamma_x^2 - \frac{1}{3}\right), \quad 1.5.1$$

unde  $\lambda$  este coeficientul de magnetostricțiune al filmului feromagnetic,  $\sigma_{xx}$  este stresul uniaxial (efortul unitar), iar  $\gamma_x$  este cosinusul director al magnetizării relativ la direcția pe care este aplicat stresul. Pentru un film supus unei deformări de încovoiere, deoarece grosimea filmului este mult mai mică decât raza de curbura ( $R$ ), efortul unitar se poate scrie ca  $\sigma_{xx} = Et/2R$ , unde  $t$  este grosimea substratului (grosimea filmului se consideră neglijabilă relativ la cea a substratului), iar  $E$  este modulul lui Young. Deoarece în filmul depus poate să existe un stres rezidual acumulat în timpul depunerii, relația de mai sus trebuie modificată prin adăugarea unui termen suplimentar rezidual:

$$u_{ME}^{rez} = -\frac{3}{2}\lambda\left[\sigma_{xx}^{rez}\left(\gamma_x^2 - \frac{1}{3}\right) + \sigma_{yy}^{rez}\left(\gamma_y^2 - \frac{1}{3}\right)\right], \quad 1.5.2$$

unde  $\sigma_{xx}^{rez}$  și  $\sigma_{yy}^{rez}$  sunt componentele principale ale tensorului efortului unitar rezidual. Densitatea totală de energie magnetică ( $u$ ) mai include energia Zeeman



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

$u_{zeeman} = -M_s H \cos(\phi_M - \phi_H)$ , energia dipolară  $u_{dipolară} = -4\pi M_s \cos^2 \theta_M$ , un termen de energie datorat unei eventuale anizotropii perpendiculare de suprafață  $u_{perp} = -K_{perp} \cos^2 \theta_M$ , unde  $M_s$  este magnetizarea la saturație,  $\theta_M$  și  $\phi_M$  sunt unghiurile polare și azimutale ale magnetizării iar  $\phi_H$  unghiul azimutal al câmpului magnetic extern relativ la direcția pe care este aplicat stresul. În aceste condiții, câmpul de rezonanță al modului uniform poate fi obținut rezolvând ecuația [8]:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left(\frac{1}{M_s \sin \theta_M}\right)^2 \left( \frac{\partial^2 u}{\partial \theta_M^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \phi_M^2} - \left( \frac{\partial^2 u}{\partial \theta_M \partial \phi_M} \right)^2 \right), \quad 1.5.3$$

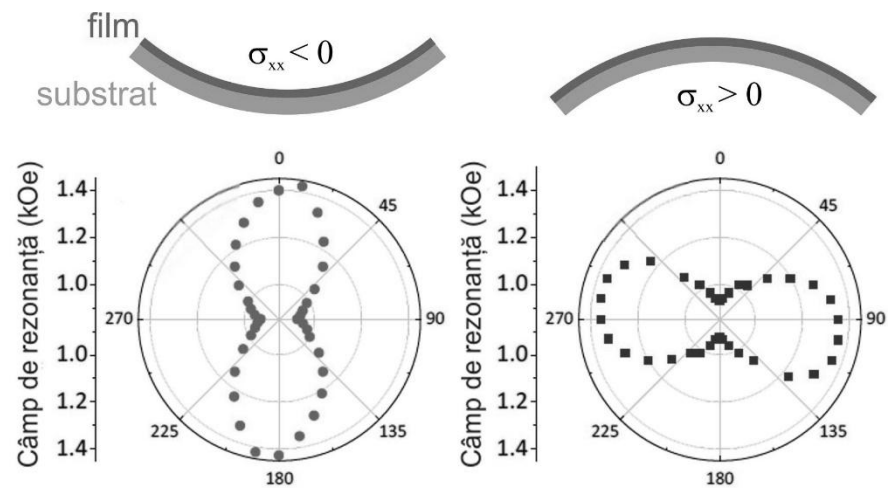
unde  $\omega$  este frecvența unghiulară a modului uniform,  $\gamma$  este factorul giromagnetic ( $\gamma = g \times 8.749 \times 10^6 s^{-1} Oe^{-1}$ ). Astfel, frecvența unghiulară de rezonanță este  $\omega^2 = \gamma^2 H_1 H_2$ , unde:

$$\begin{aligned} H_1 &= 4\pi M_s - \frac{2K_{perp}}{M_s} + H_r \cos(\phi_M - \phi_H) + \frac{3\lambda}{M_s} (\sigma_{xx} \cos^2 \phi_M) + \\ &\quad \frac{3\lambda}{M_s} (\sigma_{xx}^{rez} \cos^2(\phi_M - \phi_{rez}) + \sigma_{yy}^{rez} \cos^2(\phi_M - \phi_{rez})), \\ H_2 &= \frac{3\lambda}{M_s} (\sigma_{xx} \cos 2\phi_M) + H_r \cos(\phi_M - \phi_H) + \frac{3\lambda}{M_s} (\sigma_{xx}^{rez} - \\ &\quad \sigma_{yy}^{rez}) \cos 2(\phi_M - \phi_{rez}), \end{aligned} \quad 1.5.4$$

iar  $H_r$  este câmpul de rezonanță și  $\phi_{rez}$  este unghiul dintre axa pe care se aplică stresul și o axă principală a stresului rezidual.

Folosind acest formalism s-au studiat proprietățile magnetoelastice ale unor filme policristaline de  $Co_2FeAl$  depuse prin pulverizare catodică pe substraturi flexibile de Kapton [24]. Stresul uniaxial a fost aplicat prin lipirea probelor pe blocuri de aluminiu de diferite raze  $R$  (13.2 mm, 32.2 mm, 59.2 mm). Ținând cont de modulul lui Young al filmului ( $E = 243 \times 10^{10} \text{ dyn. cm}^{-2}$ ), aceste raze de curbură corespund unor valori ale efortului unitar  $\sigma_{xx}$  de 1.15, 0.47 și 2.26 rezonanță pentru efortului unitar pozitiv și negativ aplicat probei. Din figura 1.17 Se poate observa că schimbarea semnului efortului uniaxial are un efect important asupra anizotropiei magnetice a probei, acela de inversare a axei de ușoară magnetizare cu cea de dificilă magnetizare.

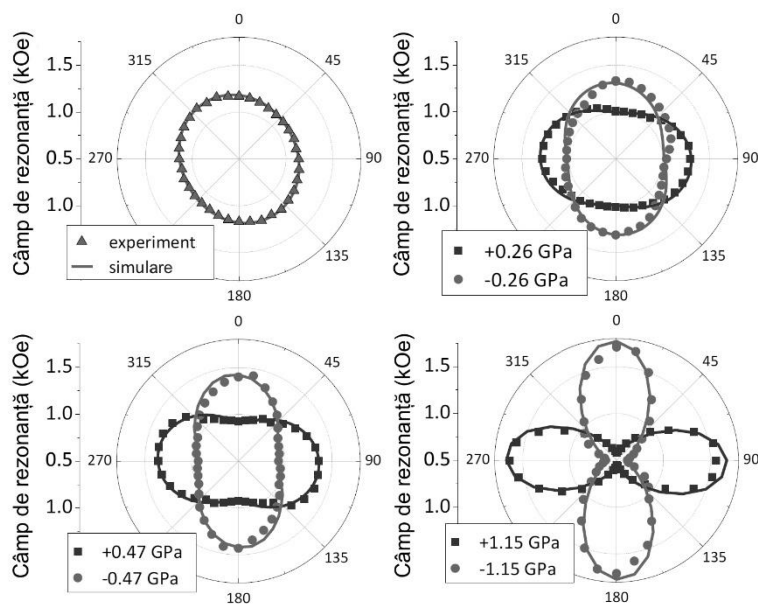
## Anizotropia magnetică în filme subțiri



**Fig.1.17** Dependența unghiulară a câmpului de rezonanță pentru efort unitar negativ de compresiune (-0.47 GPa) și pozitiv (0.47 GPa) de întindere aplicat probei.

În figura 1.18 este prezentată dependența unghiulară a câmpului de rezonanță pentru proba netensionată și pentru proba supusă la diferite eforturi unitare de compresiune sau întindere. Se poate observa că proba netensionată prezintă o anumită anizotropie uniaxială care, cel mai probabil, s-a dezvoltat în timpul depunerii probei. Datele experimentale au fost simulate folosind modelul descris mai sus, ceea ce a permis extragerea următorilor parametri:  $|\sigma_{xx}^{rez} - \sigma_{yy}^{rez}| = 90 \text{ MPa}$ ,  $\varphi_{rez} = 30^\circ$ ,  $H_{perp} = 53 \times 10^4 \text{ erg.cm}^{-3}$ ,  $\gamma = 1.835 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$  și  $\lambda = 14 \times 10^{-6}$ . Primii doi parametri caracterizează anizotropia reziduală, care are o amplitudine de aproximativ 25 Oe și este dezalinată cu  $30^\circ$  relativ la direcția principală de aplicare a efortului unitar. Se poate observa prezența unei anizotropii de suprafață pozitive care are, similar cu anizotropia de formă, axa de dificilă magnetizare perpendiculară la planul filmului. Prin simularea numerică a acestor date experimentale se poate determina coeficientul de magnetostricțiune  $\lambda = 14 \times 10^{-6}$  al filmului de CFA. Cu toate acestea, există o metodă mai simplă de determinare a coeficientului de magnetostricțiune determinând câmpul de rezonanță pentru un câmp magnetic aplicat pe direcția de aplicare a efortului unitar ( $\varphi_H = 0$ ). În acest caz, din relațiile de mai sus se

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



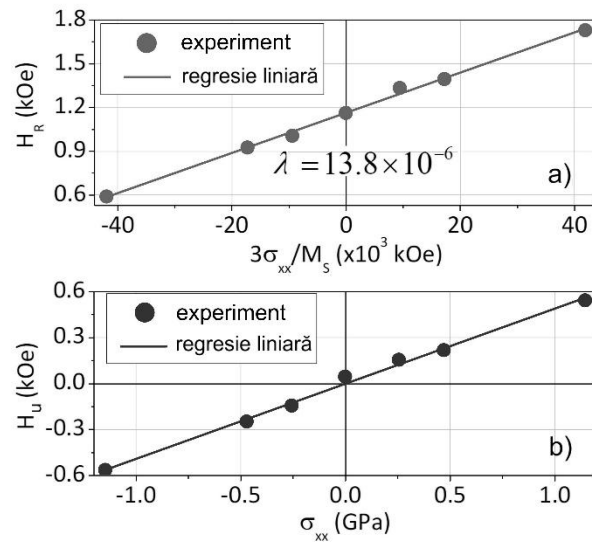
**Fig.1.18** Dependența unghiulară a câmpului de rezonanță pentru proba nedeformată și pentru proba supusă la diferite eforturi unitare negative (de compresiune) și pozitive (de întindere).

obține:

$$H_r(\varphi_H = 0) = B - \frac{3\lambda}{M_s} \sigma_{xx}, \quad 1.5.5$$

unde B este un termen independent de efortul unitar  $\sigma_{xx}$ . Astfel, dacă se reprezintă câmpul de rezonanță pe direcția stresului în funcție de  $\frac{3\sigma_{xx}}{M_s}$ , panta dependenței liniare o să reprezinte coeficientul de magnetostricțiune  $\lambda$ . În figura 1.19 (a) se poate observa această dependență liniară; coeficientul de magnetostricțiune determinat prin această modalitate mai directă este de  $\lambda = 13.8 \times 10^{-6}$ , valoare apropiată de cea obținută prin simularea numerică a dependenței unghiulare a câmpului de rezonanță. Valoarea pozitivă a coeficientului indică faptul că direcția pe care se aplică un efort unitar de întindere o să devină axă de ușoară anizotropie. Câmpul de anizotropie uniaxială indusă de efortul unitar  $\sigma_{xx}$  calculat folosind:  $2H_u = H_{res}(\varphi_H = 0) -$

## Anizotropia magnetică în filme subțiri

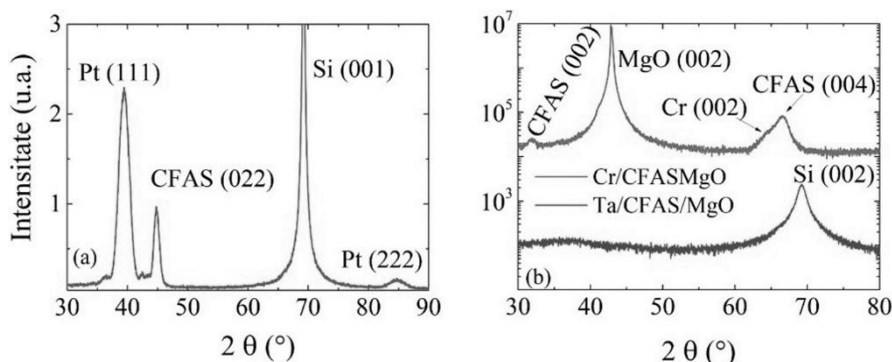


**Fig.1.19** (a) Dependența a câmpului de rezonanță și a (b) câmpului de anizotropie în funcție de efortul unitar.

$H_{res}(\varphi_H = 90^\circ)$  este reprezentat în figura 1.19 (b). Se poate observa că pentru efortul unitar maxim aplicat în condițiile noastre experimentale valorile extreme ale lui  $H_u$  sunt de aproximativ  $\pm 0.6$  kOe. Această valoare este relativ importantă având în vedere efortul unitar necesar pentru a deforma asemenea probe, ceea ce indică faptul că acest tip de sisteme flexibile au un potențial important de a fi integrate în senzori magnetorezistivi de deformare.

## 1.6 Filme cu anizotropie magnetică perpendiculară

Anizotropia de suprafață sau interfață este asociată cu ruperea de simetrie care are loc la nivelul suprafețelor sau interfețelor. Modelul lui Bruno, descris în secțiunea 1.3.2, prezice că pentru o suprafață anizotropia este întotdeauna cu axa de difiică magnetizare perpendiculară la planul filmului. Cu toate acestea, în cazul interfețelor, dacă legăturile chimice prin interfață sunt suficient de puternice este posibil ca anizotropia de interfață să favorizeze magnetizarea perpendiculară.

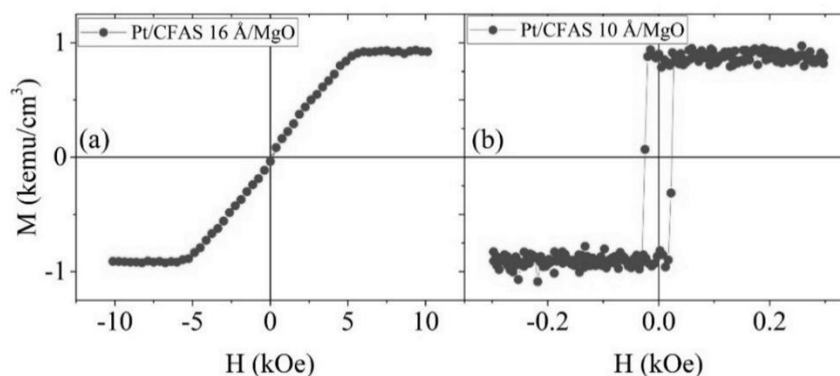


**Fig.1.20** (a) Spectru de difracție de raze X măsurat pe proba reprezentativă Pt(4 nm)/CFAS (10 nm) / MgO (1 nm). Se poate observa prezența maximelor de difracție (111) și (222) aparținând stratului de Pt, a maximului (022) al filmului Heusler și (001) al substratului de Si. (b) Spectre de difracție pentru probele Cr/CFAS (10 nm)/MgO și Ta/CFAS (10 nm)/MgO, indicând creșterea epitaxială și, respectiv, amorfă a filmelor.

În cazul filmelor de aliaje Heusler de tip  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  (CFAS), anizotropia magnetică perpendiculară (AMP) a fost evidențiată în structuri de tipul metal greu/Aliaj Heusler/oxid [25-27]. Originea AMP în astfel de structuri este un subiect de dezbatere în comunitatea științifică. Aceasta ar putea fi legată atât de oxidarea la interfața Heusler/oxid [28, 29], cât și de efecte ale interacțiunii spin-orbită la interfața metal greu/Heusler [30, 31].

Pentru a elucida natura AMP în astfel de structuri s-au studiat proprietățile structurale și magnetice a unor probe de tipul Si/SiO<sub>2</sub>/Ta (3 nm)/Pt (4 nm)/CAFS (0.8-10 nm)/MgO (1 nm)/Ta (3 nm) [32]. Multistraturile au fost depuse prin pulverizare catodică. Partea activă a probei constă din filmul de CFAS de grosime variabilă interfațat cu un metal greu (Pt) și un oxid (MgO). Stratul tampon de Ta (3 nm) a fost depus pentru a îmbunătăți rugozitatea substratului, iar stratul ultim de Ta (3nm) este folosit pentru a evita oxidarea probelor prin expunerea lor la atmosferă. Structura probelor a fost caracterizată prin difracția de raze X folosind un difractometru cu patru cercuri. Proprietățile magnetice statice au fost studiate folosind un magnetometru cu probă vibrantă (MPV), iar cele dinamice prin utilizarea unui spectrometru de rezonanță feromagnetică (RFM) folosind o cavitate TE (011), în banda X (9.79 GHz). Spectrele Auger au

## Anizotropia magnetică în filme subțiri

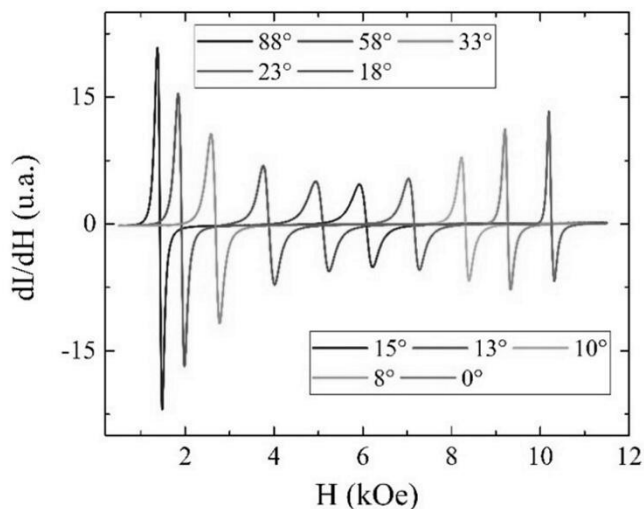


**Fig.1.21** Cicluri de histerezis pentru probele (a) Pt(4 nm)/CFAS (1.6nm)/MgO (1 nm) și (b) Pt(4 nm)/CFAS (1.6nm)/MgO (1 nm) măsurate prin aplicarea câmpului magnetic perpendicular pe planul filmului.

fost înregistrate în mod diferențial, folosind un spectrometru cu analizor cu oglindă cilindrică care lucrează la o energie a fascicului de electroni de 3keV. Analiza profilului de adâncime a fost realizată prin înregistrarea succesivă de spectre Auger și prin gravarea suprafeței prin bombardament cu ioni de Ar de energie joasă (600 eV).

În figura 1.21 (a) este prezentat un spectru de difracție de raze X măsurat pe proba reprezentativă Pt(4 nm)/CFAS (10 nm) / MgO (1 nm). Se poate observa prezența maximelor de difracție (111) și (222) aparținând stratului de Pt, a maximului (022) al filmului Heusler și (001) al substratului de Si. Acest lucru indică faptul că stratul Pt are o textură (111) în afara planului, în timp ce filmele Heusler sunt (011) texturate în afara planului. Se poate observa prezența oscilațiilor Laue în jurul maximului Pt (111), ceea ce confirmă calitatea cristalină bună pentru filmele de Pt [33]. Nu s-a putut observa niciun maxim de difracție aparținând filmelor de Ta, ceea ce indică faptul că filmul este într-o stare amorfă sau nanocristalină.

Proprietățile magnetice statice ale filmelor au fost caracterizate prin măsurători MPV. În figura 1.21 sunt prezentate cicluri de histerezis măsurate pentru două grosimi reprezentative ale filmelor feromagnetice, cu câmpul

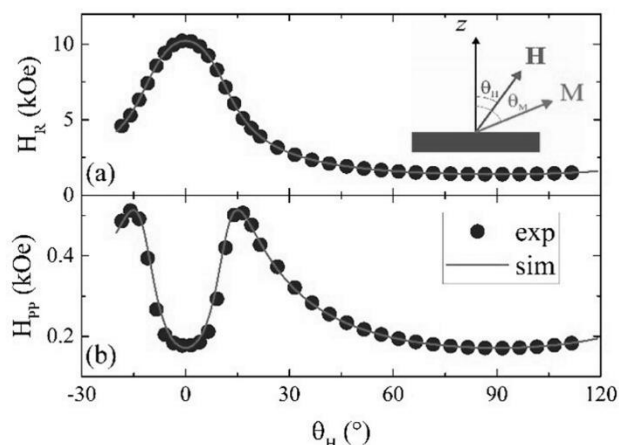


**Fig. 1.22** Spectre de RFM tipice măsurate la 9.79 GHz și la diferite unghiuri  $\vartheta_H$  pentru proba Pt(4 nm)/CFAS (2.4nm)/MgO (1 nm).

magnetic aplicat perpendicular pe planul filmului. Peste o anumită grosime critică de tranziție, probele prezintă anizotropie magnetică în plan. Aceasta este indicată de forma ciclului de histereză din figura 1.21 (a), care este tipică pentru o axă dificilă de magnetizare și care indică o rotire continuă a magnetizării până la saturație. Sub această grosime critică, filmele prezintă AMP ceea ce este indicat de forma pătratică a ciclului de histereză din figura 1.21 (b).

Pentru a obține mai multe informații cu privire la anizotropia magnetică a filmelor, s-au efectuat măsurători RFM cu câmpul magnetic aplicat la diferite unghiuri  $\theta_H$  relativ la direcția normală la planul probei. În figura 1.22 sunt prezentate spectre RFM pentru proba Pt(4 nm)/CFAS(2.4 nm)/MgO(1 nm) măsurate la diferite unghiuri,  $\vartheta_H$ . Definim câmpul de rezonanță  $H_R$  ca intersecția spectrului cu linia de bază, iar lărgimea de linie  $H_{PP}$  ca distanța dintre maximele pozitive și negative ale spectrului. În figura 1.23 este prezentată dependența de  $\theta_H$  a câmpului de rezonanță  $H_R$  și a lărgimii liniei de rezonanță  $H_{PP}$  pentru proba cu o grosime a stratului de CFAS de 2.4 nm. Pentru a extrage parametrii

## Anizotropia magnetică în filme subțiri



**Fig. 1.23** (a) Câmpul de rezonanță și (b) lărgimea liniei de rezonanță în funcție de unghiul  $\theta_H$  pentru proba Pt(4 nm)/CFAS (2.4nm)/MgO (1 nm). Se poate observa și o reprezentare schematică a geometriei de măsură. Punctele și liniile continue reprezintă date experimentale și, respectiv, simulări numerice folosind modelul descris în text.

relevanți FMR, s-a analizat dependența spectrelor RFM de  $\theta_H$  folosind un model în care energia totală pe unitatea de volum este dată de:

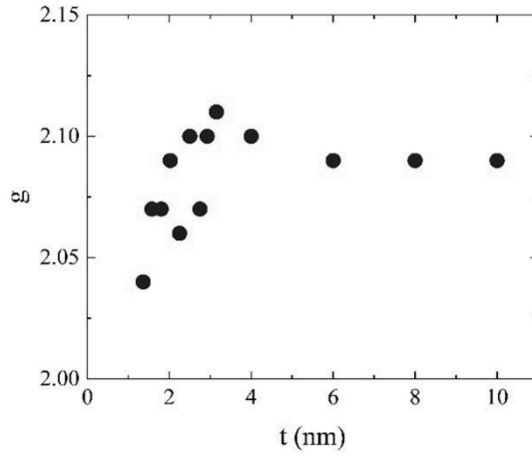
$$E = -M_S H \cos(\theta_H - \theta_M) + 2\pi M_S^2 \cos^2 \theta_M - K_{\perp} \cos^2 \theta_M, \quad 1.6.1$$

unde primul termen reprezintă energia Zeeman, al doilea termen este energia de demagnetizare, iar ultimul termen este energia asociată anizotropiei de suprafață.  $M_S$  este magnetizarea la saturație,  $\theta_H$  și  $\theta_M$  sunt unghiurile polare ale direcției câmpului magnetic și a magnetizării, definite în figura 1.23, iar  $K_{\perp}$  este constanta de anizotropie magnetică perpendiculară. Folosind această expresie pentru energia totală, din ecuația Landau-Lifshitz-Gilbert, se poate deriva condiția de rezonanță ca [34]:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = H_1 \times H_2, \quad 1.6.2$$



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



**Fig.1.24** Dependența factorului  $g$  de grosimea filmului feromagnetic.

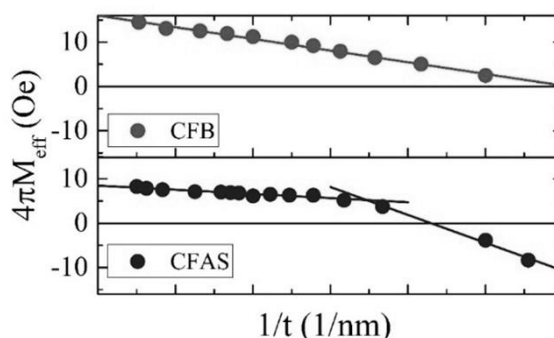
unde  $\omega$  este frecvența unghiulară a radiației de microunde,  $\gamma$  este raportul giromagnetic  $\gamma = g\mu_B\hbar$ , unde  $g$  este factorul Landé,  $\mu_B$  este magnetonul Bohr și  $\hbar$  este constanta Planck redusă, iar  $H_1$  și  $H_2$ :

$$\begin{aligned} H_1 &= H_R \cos(\theta_H - \theta_M) - 4\pi M_{\text{eff}} \cos^2 \theta_M, \\ H_2 &= H_R \cos(\theta_H - \theta_M) - 4\pi M_{\text{eff}} \cos 2\theta_M, \end{aligned} \quad 1.6.3$$

unde  $4\pi M_{\text{eff}}$  este magnetizarea efectivă definită ca  $4\pi M_{\text{eff}} = 4\pi M_S - \frac{2K_{\perp}}{M_S}$  și  $H_R$  este câmpul de rezonanță. Pentru fiecare valoare a lui  $\theta_H$ ,  $\theta_M$  la rezonanță este calculat din condiția de minimizare a energiei  $\frac{\partial E}{\partial \theta_M} = 0$ . Prin urmare, dependența  $H_R$  de  $\theta_H$  poate fi simulată numeric folosind  $4\pi M_{\text{eff}}$  și  $g$  ca parametri. În figura 1.23 (a) este prezentată o curbă simulată tipică.

În figura 1.24 este prezentată dependența factorului  $g$  de grosimea filmului feromagnetic. Se pot observa două regimuri. Pentru grosimi relativ mari, peste 2.5-3 nm, factorul  $g$  prezintă valori relativ de constante între 2.07 și 2.11, iar pentru grosimi mai mici,  $g$  prezintă o scădere monotonă. Acesta este un efect de interfață și, de obicei, este atribuit faptului că la interfețe, datorită ruperii simetriei, momentul cinetic orbital nu mai este în totalitate blocat și va contribui

## Anizotropia magnetică în filme subțiri



**Fig.1.25** Magnetizarea efectivă în funcție de inversul grosimii pentru filme de CFAS și de CFB. În cazul filmelor de CFAS se poate observa prezența celor două regimuri de anizotropie. Liniile continue reprezintă regresii liniare.

la raportul giromagnetic [35,36]. O altă posibilitate, care nu poate fi exclusă în cazul nostru, este reducerea factorului  $g$  datorat difuziei la interfața dintre stratul feromagnetic și filmul nemagnetic [35,36].

În figura 1.25 este prezentată dependența magnetizării efective de  $4\pi M_{\text{eff}}$  de inversul grosimii stratului de CFAS. În general, constanta de anizotropie magnetică perpendiculară efectivă  $K_{\perp}$  poate fi scrisă ca suma unei contribuții de volum ( $K_V$ ), care include contribuții magnetocristaline și magnetoelastice, și o contribuție de suprafață ( $K_S$ ):  $K_{\perp} = K_V + K_S / t$ , unde  $t$  este grosimea stratului feromagnetic. Astfel, magnetizarea efectivă poate fi scrisă ca:

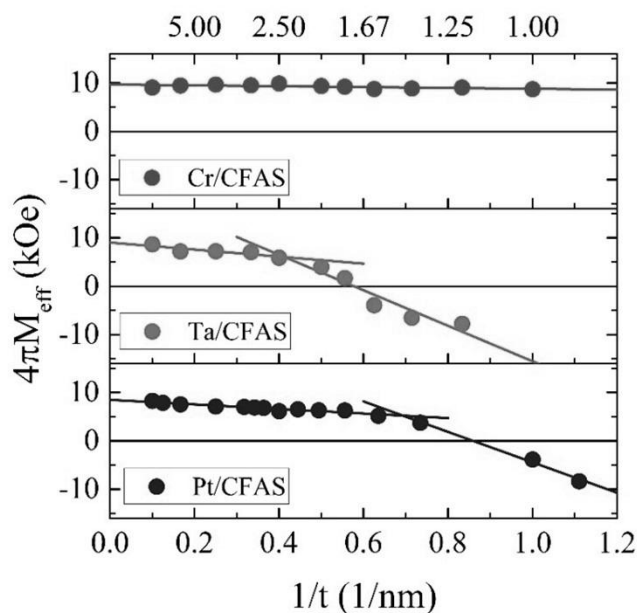
$$4\pi M_{\text{eff}} = \left(4\pi M_S - \frac{2K_V}{M_S}\right) - \frac{2K_S}{M_S} \frac{1}{t}. \quad 1.6.4$$

Relația de mai sus implică o dependență liniară a magnetizării efective de inversul grosimii filmului feromagnetic. Cu toate acestea, așa cum se poate observa în figura 1.25, nu există o dependență liniară unică pentru întregul interval de grosime, ci două regimuri peste și sub o anumită grosime critică. Prin utilizarea valorilor  $M_S$  determinate din măsurătorile MPV s-a determinat, pentru grosimi relativ mari, o constantă de anizotropie de suprafață  $K_S$  de  $0.22 \pm 0.02$  erg/cm<sup>2</sup> și o contribuție de volum  $K_V$  de  $(1,51 \pm 0,7) \times 10^6$  erg /cm<sup>3</sup>. Folosind

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

valorile extrase ale constantelor de anizotropie, se poate determina o grosime critică de tranziție de aproximativ 0.55 nm. Acest lucru nu este în concordanță cu datele experimentale, așa cum se poate observa din figura 1.21 și 1.25, un film de CFAS de 1 nm grosime prezintă AMP puternică și este magnetizat perpendicular. Aceasta este o consecință a faptului că filmul CFAS de 1 nm grosime se încadrează în cel de-al doilea regim de anizotropie sub grosimea critică. Apariția acestui al doilea regim de anizotropie cu anizotropie magnetică perpendiculară efectivă mai mare poate avea mai multe explicații. Pentru astfel de filme subțiri, trebuie să ținem cont întotdeauna de influențele posibile ale rugozității suprafeței. Dacă rugozitatea este relativ mare, la marginea teraselor se va dezvolta un câmp de demagnetizare în-plan, care va reduce anizotropia de formă și va favoriza magnetizarea perpendiculară. Aceasta este echivalentă cu apariția unei contribuții suplimentare de anizotropie de suprafață dipolară [37]. Rugozitatea este un parametru care nu este ușor de cuantificat experimental în astfel de structuri multistrat. Cu toate acestea, este rezonabil să se presupună comparabilă, pentru heterostructuri similare în care filmul de aliaj Heusler este înlocuit cu un strat de CoFeB (CFB). Ca atare, dacă regimul de anizotropie la grosimi mici se datorează rugozității, acesta trebuie să fie observabil și în cazul probelor cu CFB. Totuși, aceasta nu este cazul, așa cum se poate observa în figura 1.25, probele cu CFB au un comportament liniar pentru întreaga gamă de grosimi, ceea ce sugerează că rugozitatea nu este responsabilă pentru comportamentul în două regimuri observat în cazul probelor Heusler. Un alt mecanism fizic posibil care poate explica prezența celor două regimuri este variația tensiunilor în film datorită tranziției de la modul de creștere coerent la modul incoerent [38, 39]. În cadrul acestui model, stratul feromagnetic crește tensionat până la grosimea critică, iar apoi tensiunile sunt parțial relaxate prin formarea de dislocații. Modificările contribuției magnetoelastice la anizotropia totală corespunzătoare acestei tranziții structurale pot fi responsabile pentru prezența celor două regimuri. Acest scenariu este probabil în cazul acestor probe, deoarece atât stratul Pt de jos, cât și filmul superior de Heusler cresc texturat. Pentru a testa această ipoteză, s-au depus două seturi de probe suplimentare. Primul set a fost format din probe de Si / SiO<sub>2</sub> // Ta (6 nm) / CFAS (t<sub>CFAS</sub>) / MgO (1 nm) / Ta (3 nm). Motivația pentru creșterea acestui tip de eșantioane a fost obținerea de filme Heusler ne-texturate. Într-adevăr, măsurătorile de difracție de raze X [figura. 1.20 (b)], nu au indicat prezența unor

## Anizotropia magnetică în filme subțiri



**Fig. 1.26** Magnetizarea efectivă în funcție de inversul grosimii pentru probe amorfе (Ta/CFAS), epitaxiale (Cr/CFAS) și texturate (Pt/CAFS). Liniile continue reprezintă regresii liniare.

maxime de difracție, cu excepția celui care aparține substratului Si. Acest lucru sugerează că atât filmul de Ta, cât și de CFAS sunt fie nanocristaline, fie amorfе. Astfel, în acest tip de structuri nu ne așteptăm la prezența tranziției de creștere coerent-incoerent. Al doilea set de probe a constat din structuri epitaxiale MgO (001) // Cr (4 nm) / CFAS ( $t_{\text{CFAS}}$ ) / MgO (1 nm) / Ta (3 nm). Analizele de difracției de raze X [figura. 1.20 (b)], au indicat prezența exclusivă a maximelor de difracție de tip (001) ale substratului de MgO și ale straturilor Cr și CFAS. Acest lucru confirmă creșterea epitaxială a filmelor, cu excepția stratului de protecție de Ta, care este amorf. Având în vedere creșterea epitaxială, am putea aștepta pentru aceste probe o posibilă tranziție coerent - incoerent, eventual, la grosimi ale stratului de CFAS mai mari având în vedere nepotrivirea reticulară relativ scăzută dintre rețeaua cristalină a filmului de CFAS și a filmului de Cr (rotită cu  $45^\circ$  în plan - 0,7%) . Dependența de inversul grosimii a magnetizării efective a probelor

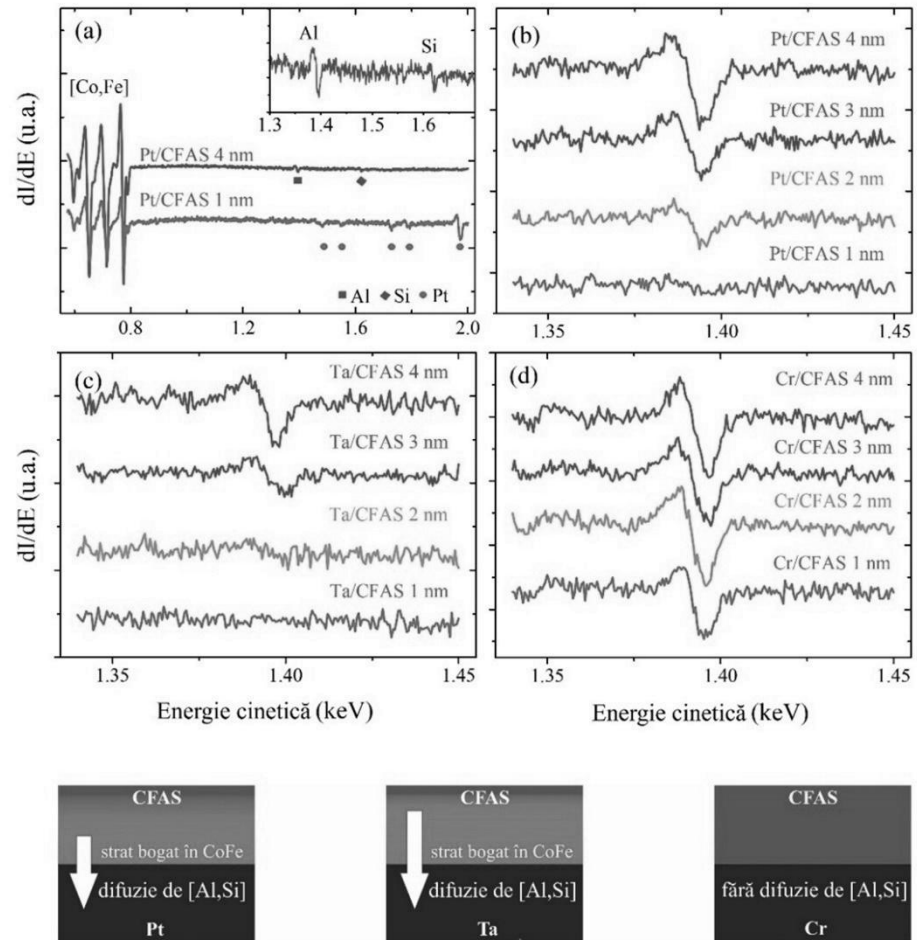
## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

amorf Ta/CFAS și epitaxiale Cr/CFAS, alături de probele Pt/CFAS este prezentată în figura 1.26. Este de menționat faptul că pentru probele Ta/CFAS, AMP a fost obținut pentru grosimi sub 1.6 nm, în timp ce pentru probele Cr/CFAS, AMP nu a fost obținută pentru grosimi de până la 1 nm. Interesant este că, în cazul probelor epitaxiale Cr/CFAS, pentru care s-ar putea aștepta o posibilă tranziție coerent-incoerent, se observă un singur comportament liniar pentru întregul interval de grosime. În cazul probelor amorfe Ta/CFAS, pentru care nu este de așteptat să existe o tranziție coerent - incoerent, se poate distinge un comportament în două regimuri. Deși nu se poate exclude o posibilă tranziție coerent - incoerent la grosimi mai mari rezultatele indică faptul că acest mecanism nu este responsabil pentru comportamentul în două regimuri care se observă la grosimi relativ mici. Așadar, alte mecanisme trebuie să fie responsabile pentru acest tip de comportament.

Prin regresia liniară a datelor experimentale în regimul de grosimi mari, s-a determinat pentru probele Ta/CFAS o constantă de anizotropie de suprafață  $K_S$  de  $0.27 \pm 0.08$  erg / cm<sup>2</sup>. Contribuția de volum,  $K_V$ , a fost determinată a fi una neglijabilă, așa cum era de așteptat pentru filmele amorfe. În mod remarcabil, anizotropia de suprafață  $K_S$  pentru probele Ta/CFAS este similară, în limita erorilor, cu cea obținută pentru probele Pt/CFAS. Mai mult decât atât, chiar și în regimul de grosimi mici,  $K_S$  ar putea fi considerat similar pentru cele două seturi de probe. Diferența clară între cele două seturi de probe este aceea că Ta/CFAS prezintă o grosime critică mai mare (în jur de 2.4 nm), care separă cele două regimuri de anizotropie, în comparație cu Pt /CFAS (aproximativ 1.5 nm). Acest lucru sugerează că un posibil mecanism responsabil pentru comportamentul în două regimuri ar putea fi legat de difuzia atomică la interfețele Pt/CFAS și Ta/CFAS. Este cunoscut faptul că Ta este predispus la difuzia elementelor ușoare [38]. Prin urmare, o grosime critică mai mare pentru probele Ta/CFAS va presupune o difuzie atomică mai mare la interfața Ta/CFAS în comparație cu cea de la interfața Pt/CFAS.

Pentru a testa ipoteza difuziei la interfețe, s-au efectuat analize de spectroscopie electronică Auger (SEA) pe cele trei probe: Pt/CFAS, Cr/CFAS și Ta/CFAS. SEA este o tehnică sensibilă la suprafață care poate oferi informații despre compoziția chimică a suprafeței cu o limită de detecție de 1-2 nm. În vederea analizelor SEA, s-a pornit de la probe cu grosimea stratului de CFAS de 10 nm grosime care au fost gravate prin bombardare cu fascicul de ioni de Ar<sup>+</sup>

## Anizotropia magnetică în filme subțiri



**Fig. 1.27(a)** Spectre SEA înregistrate pentru proba Pt / CFAS după gravarea stratului CFAS până la o grosime 4 nm (Pt / CFAS 4 nm) și, respectiv, de 1 nm. Spectre SEA înregistrate pentru probele (b) Pt / CFAS, (c) Ta / CFAS și (d) Cr / CFAS după gravarea stratului de CFAS până la 4, 3, 2 și, respectiv, 1 nm. Reprezentare schematică a procesului de difuzie a [Al, Si] și formarea stratului bogat în CoFe.

până la o grosime de 4 nm și apoi s-au înregistrat primele spectre SEA. Ulterior, gravarea în fascicul de ioni de Ar și înregistrarea de spectre SEA s-a repetat în pași de 1 nm până la atingerea interfeței Pt(Cr, Ta)/CFAS. În figura 1.27(a) sunt prezentate două spectre înregistrate pentru proba Pt/CFAS, unul după gravarea

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

stratului CFAS până la o grosime 4 nm (Pt/CFAS 4 nm) și celălalt după gravarea stratului CFAS până la o grosime de 1 nm (Pt/CFAS 1 nm). În cazul spectrului Pt/CFAS 4 nm, se pot observa maxime corespunzând elementelor Co și Fe, alături de cele ale Al și Si. De asemenea, se poate observa în detaliu spectrul Pt/CFAS 4 nm în jurul maximelor corespunzătoare pentru Al și Si. Amplitudinea maximelor corespunzătoare pentru Co și Fe este mult mai mare decât amplitudinea celor pentru Al și Si. Acest lucru se datorează concentrației și sensibilității relative Auger mai mari a elementelor Co și Fe în comparație cu Al și Si. În cazul Pt/CFAS 1 nm spectrul conține maximele corespunzătoare elementelor Co și Fe, cu o amplitudine mai mică, și maximele care aparțin elementului Pt. Prezența maximelor pentru Co și Fe împreună cu cele pentru Pt nu este surprinzătoare. Aceasta este datorată posibilei inter-difuzii la interfață și rezoluției în adâncime finită a SEA, care sondează atât stratul de CFAS, cât și stratul de Pt. Maximele pentru Al și Si nu sunt observabile, cel mai probabil din cauza semnalului relativ mic care se încadrează sub limita de detecție a tehnicii SEA. Pentru a testa această posibilitate, s-au înregistrat spectre Auger într-o fereastră de energie îngustă în jurul maximumului Al, folosind un timp de achiziție mai lung și mediind 10 spectre pentru fiecare spectru înregistrat. Aceste spectre înregistrate pentru probele Pt/CFAS, Ta/CFAS și Cr/CFAS după gravarea stratului de CFAS până la 4, 3, 2 și 1 nm sunt prezentate în figura 1.27 (b) - (d). În cazul probei Pt/CFAS, maximumul aparținând elementului Al este observabil pentru grosimi ale filmului de CFAS până la 1 nm, în timp ce în cazul probei Ta/CFAS pentru grosimi de până la 2 nm. Interesant este că, în cazul probei Cr/CFAS, maximumul corespunzător elementului Al este vizibil chiar și pentru o grosime a stratului de CFAS de 1 nm, cu toate că are o amplitudine mai mică. Aceste observații sugerează că la interfața Pt(Cr,Ta)/CFAS există o difuzie a elementelor mai ușoare (Al și, cel mai probabil, Si) către substrat, cu un grad diferit, în funcție de natura stratului nemagnetic. Așa cum este prezentat schematic în figura 1.27, datorită acestei difuzii a elementelor mai ușoare înspre filmul nemagnetic, la interfață se formează un strat cu o concentrație ridicată de CoFe. Grosimea stratului bogat în CoFe depinde de natura filmului nemagnetic. Acesta are cea mai mare grosime pentru filmul de Ta (între 2 și 3 nm), are grosime mai redusă pentru stratul Pt (între 1 și 2 nm) și este cel mai probabil inexistent sau extrem de subțire (sub 1 nm) în cazul stratului de Cr. Prezența stratului bogat în CoFe este în acord cu apariția celor două regimuri de AMP în funcție de

## Anizotropia magnetică în filme subțiri

grosimea stratului Heusler. În cazul eșantioanelor Pt/CFAS/MgO, regimul cu AMP efectivă scăzută apare pentru o grosime a stratului CFAS peste 1.6 nm. În acest caz, interfața inferioară a filmului de CFAS constă dintr-un strat bogat în Pt/CoFe, iar interfața superioară din CFAS/MgO. În principiu, ambele interfețe ar putea contribui la AMP prin hibridizarea Co-O în cazul interfeței CFAS/MgO [29] sau prin hibridizarea d-d între benzile Co 3d și benzile Pt 5d [41,42]. Cu toate acestea, contribuția lor la AMP este relativ mică și, așa cum am menționat anterior, nu ar stabiliza magnetizarea perpendiculară decât la grosimi foarte mici ale filmului de CFAS. În cazul regimului cu AMP efectivă puternică (sub 1.6 nm), interfața inferioară este similară constând din Pt/CoFe și va contribui neglijabil la AMP. Cu toate acestea, interfața superioară este acum constituită din CoFe/MgO și va induce o AMP puternică prin hibridizarea orbitalilor [Co, Fe]  $3d_{z^2}$  și O  $2p_z$  [43]. Premisa că AMP este indusă de interfața CoFe/MgO este, de asemenea, în concordanță cu observațiile cu privire la dependența AMP de natura filmelor tampon nemagnetice. După cum se poate observa în figura 1.25, în cazul probelor Cr/CFAS, în care nu a fost evidențiat un strat bogat în CoFe, există un singur regim de anizotropie cu o AMP relativ redusă. În cazul probelor Ta/CFAS, regimul cu AMP relativ puternică este prezent pornind de la o grosime CFAS mai mare în comparație cu probele Pt/CFAS, în acord cu observația că stratul bogat în CoFe este mai gros pentru Ta/CFAS în raport cu cele pentru Pt/CFAS. Deoarece AMP este obținută fără a fi nevoie de tratamente termice, putem să presupunem că difuzia [Al, Si] are loc în timpul creșterii filmului CFAS, ceea ce duce la formarea stratului de interfață bogat în CoFe direct în timpul depunerii. O depunere suplimentară de MgO pe acest strat bogat în CoFe va genera o AMP puternică prin hibridizarea orbitalilor [Co, Fe]  $3d_{z^2}$  și O  $2p_z$ .

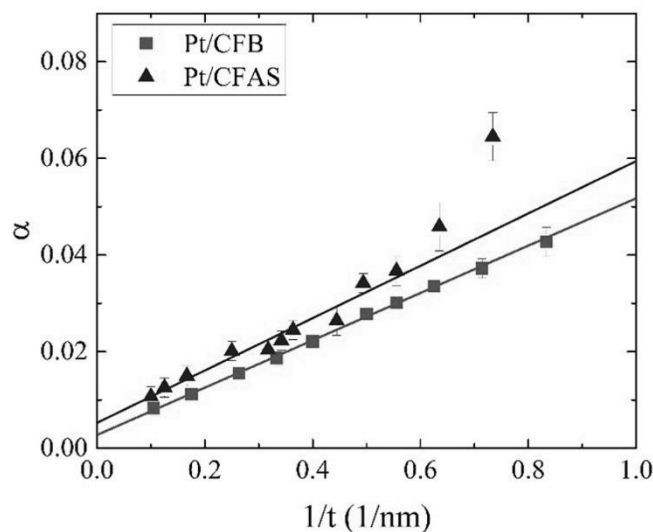
În continuare vom discuta despre dependența parametrului Gilbert în funcție de grosimea filmului de CFAS. Acesta a fost determinat din variația lărgimii liniei de rezonanță  $H_{pp}$  în funcție de unghiul  $\theta_H$ . Este bine-cunoscut faptul că, în general, lărgimea liniei de rezonanță este dată de o sumă de contribuții extrinseci și intrinseci [44-46]:

$$\begin{aligned}
 H_{pp} &= H_{pp}^{\text{int}} + H_{pp}^{\text{ext}}, \\
 H_{pp}^{\text{int}} &= \alpha(H_1 + H_2) \left| \frac{dH_R}{d(\omega/\gamma)} \right|, \\
 H_{pp}^{\text{ext}} &= \left| \frac{dH_R}{d(4\pi M_{\text{eff}})} \right| \Delta(4\pi M_{\text{eff}}) + \left| \frac{dH_R}{d\theta_H} \right| \Delta\theta_H + \Delta H_{\text{TMS}},
 \end{aligned}
 \tag{1.5.4}$$



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

unde  $\alpha$  este parametrul intrinsec de amortizare Gilbert, iar cei trei termeni din ultima ecuație sunt termenii contribuției extrinseci datorate distribuției de anizotropie, abaterii de la planaritate a filmelor și datorită împrăștierii dintre doi magnoni. În cazul filmelor noastre, dependența  $\theta_H$  a  $H_{PP}$  de lățimea linie poate fi simulată folosind doar contribuția intrinsecă și extrinsecă datorită distribuției de anizotropie. Pentru aceasta,  $|dH_R / d(\omega/\gamma)|$  și  $|dH_R / d(4\pi M_{\text{eff}})|$  au fost calculate numeric folosind  $\alpha$  și  $\Delta(4\pi M_{\text{eff}})$  ca parametri ajustabili. În figura 1.23(b) este prezentat un exemplu de curbă calculată numeric, de asemenea, sunt datele experimentale, pentru proba Pt/CFAS de 2.4 nm grosime. În figura 1.28 este prezentată dependența parametrului de amortizare  $\alpha$  de inversul grosimii stratului feromagnetic ( $1/t$ ) pentru probele Pt/CFA și Pt/CFB. Vom discuta mai întâi despre cazul probelor Pt/CFB, pentru care se observă o dependență liniară între parametrul Gilbert și inversul grosimii stratului feromagnetic. Creșterea liniară a parametrului de amortizare Gilbert cu  $1/t$  este de așteptat și se datorează efectului de pompaj de spin în filmul de Pt. În acest tip de structuri s-a arătat [47] că amortizarea totală este dată de  $\alpha = \alpha_0 + \alpha_{SP}/t$ , unde  $\alpha_0$  este amortizarea Gilbert a filmului feromagnetic, iar  $\alpha_{SP}$  se datorează efectului de pompaj de spin. În principiu, acest fenomen constă în transformarea curentului de spin datorat precesiei magnetizării filmului feromagnetic într-un curent de sarcină în filmul de Pt adiacent prin efect Hall de spin. Aceasta o să ducă la disipare de energie prin efect Joule, ceea ce echivalează cu creșterea coeficientului de amortizare a rezonanței feromagnetice din filmul feromagnetic. Prin regresia liniară a datelor experimentale se poate determina parametrul de amortizare Gilbert pentru CFB, ca fiind  $0.0028 \pm 0.0003$ , în acord cu alte valori din literatura de specialitate [49, 50]. În cazul filmelor CFAS, dependența liniară este observată doar pentru regiunea de grosimi mari și, prin regresia liniară, s-a obținut un parametru de amortizare Gilbert de  $0.0053 \pm 0.0012$ , în concordanță cu valorile raportate anterior pentru filmele relativ groase [51]. Datele experimentale pentru grosimi mici se abat de la dependența liniară. Creșterea puternică a amortizării poate fi legată de difuzia [Al, Si] și formarea stratului de interfață bogat în CoFe. Deoarece difuzarea [Al, Si] este mai importantă pentru filmele mai subțiri, va avea un impact mai puternic asupra compoziției chimice în raport cu cele mai groase. Amortizarea Gilbert relativ mică a filmelor de aliaje Heusler pe bază de



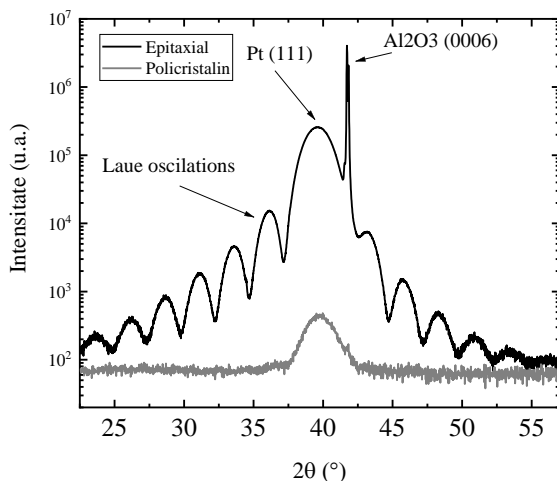
**Fig. 1.28** Parametrul de amortizare Gilbert ( $\alpha$ ) pentru în funcție de inversul grosimii filmelor feromagnetice pentru probele Pt/CFB și Pt/CFAS. Liniile reprezintă regresii liniare ale datelor experimentale.

Co este o consecință a structurii lor electronice specifice [49]. Astfel, abaterile de la stoechiometria corectă, care este de așteptat să aibă un efect important asupra structurii electronice, vor duce la o creștere puternică a amortizării, așa cum s-a demonstrat, de exemplu, prin calcule *ab-initio* pentru filmele de CFA cu deficiență de Al [50]. Prin urmare, creșterea amortizării mai mult decât efectul de pompaj de spin pentru filmele relativ subțiri este explicată prin formarea stratului de interfață bogat în CoFe.

În concluzie, rezultatele noastre ilustrează faptul că AMP nu este o proprietate intrinsecă a interfeței Heusler/MgO, ci este influențată activ de inter-difuzie, care poate fi modulată printr-o alegere adecvată a stratului tampon nemagnetic, așa cum am demonstrat pentru Pt, Ta și Cr. Mai mult decât atât, difuzia la interfață generează o creștere a amortizării Gilbert pentru filmele ultrasubțiri în plus față de efectul de pompaj de spin.

## 1.7 Efecte de interfață în structuri epitaxiale

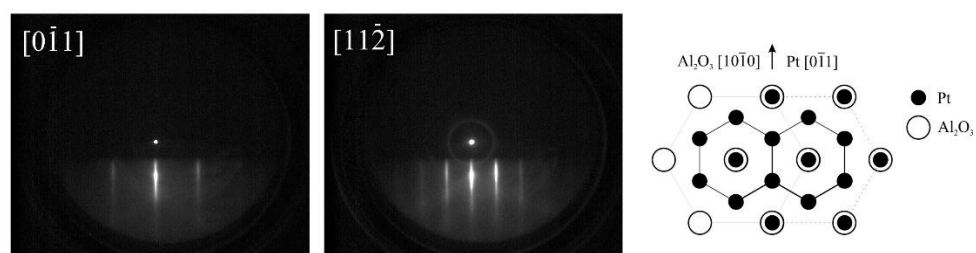
În cazul metalelor nivelul Fermi se regăsește în interiorul benzii de conducție, iar stările din apropierea acestuia sunt delocalizate și, deci, relativ insensibile la defectele din rețeaua cristalină. Din acest motiv proprietățile fizice ale metalelor sunt relativ slab afectate de defectele din rețeaua cristalină. În același timp, costul



**Fig. 1.30** Spectre de difracție de raze X măsurate în geometrie  $2\theta/\omega$  pentru un film de Pt crescut epitaxial pe un substrat monocristalin de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001), iar celălalt crescut texturat (111) pe un substrat de  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ .

energetic al introducerii defectelor cristaline este mai mic în metale decât în semiconductori sau oxizi, ceea ce face dificilă obținerea de filme metalice cu grad ridicat de cristalinitate, în comparație cu cazul semiconductoarelor sau oxizilor. Astfel, majoritatea aplicațiilor filmelor metalice (senzori magnetorezistivi, contacte metal-semiconductor, straturi de protecție la coroziune etc.) implică filme policristaline sau amorfe. Cu toate acestea, filmele epitaxiale cu un grad ridicat de cristalinitate prezintă importanță deosebită deoarece unele proprietăți, cum ar fi anizotropia magnetică, au o puternică dependență de orientarea cristalografică prin intermediul structurii de benzi.

În figura 1.29 sunt prezentate spectrele de difracție pentru două filme de Pt de grosime 10 nm, unul crescut epitaxial pe un substrat monocristalin de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001), iar celălalt crescut texturat (111) pe un substrat de  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Filmul texturat

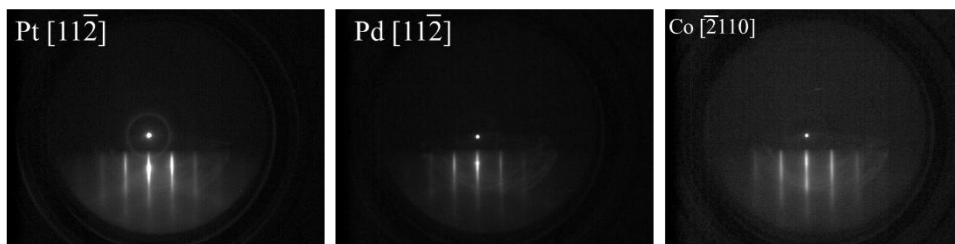


**Fig. 1.30** Imagini de difracție speculară de electroni de energie înaltă de-a lungul a două direcții cristaline (indicate în imagini) ale filmului de Pt crescut epitaxial. Reprezentare schematică a ordonării epitaxiale a atomilor de Pt pe suprafața substratului monocristalin de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001).

este depus prin pulverizare catodică, similar cu cele din secțiunea 1.6. Filmul epitaxial a fost depus prin epitaxie prin jet molecular la o temperatură a substratului monocristalin de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  și cu o rată de depunere de  $0.01\text{ nm/s}$ . Prima diferență vizibilă dintre cele două tipuri de filme este intensitatea cu ordine de mărime mai mare a semnalului difractat de către proba epitaxială comparativ cu cea texturată. Mai mult decât atât, difractograma filmului epitaxial prezintă oscilații Laue care atestă gradul înalt de calitate cristalină a filmului. Lipsa altor maxime de difracție, exceptând cel datorat substratului (0006)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și cel datorat filmului de (111) indică în mod clar creșterea ordonată pe direcția perpendiculară la suprafața substratului. Pentru a verifica creșterea epitaxială s-au efectuat măsurători *in-situ* de difracție speculară de electroni de energie înaltă de-a lungul a două direcții cristaline  $[0\bar{1}1]$  și  $[11\bar{2}]$  ale filmului de Pt, prezentate în figura 1.30. Imaginile de difracție speculară de electroni de energie înaltă indică creșterea epitaxială după relația  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) $[10\bar{1}0]||\text{Pt}$  (111) $[0\bar{1}1]$ , reprezentată schematic în figura 1.29.

După depunerea filmului epitaxial de Pt, temperatura substratului s-a coborât până la de  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Folosind un obturator motorizat care se deplasează prin fața substratului cu viteză constantă s-a depus peste filmul de Pt un film de Pd cu grosime variabilă de la zero la  $1\text{ nm}$ , cu un gradient de  $0.5\text{ nm/cm}$ . La aceeași temperatură s-a depus în continuare un film de Co de grosime  $2\text{ nm}$ , iar apoi un strat de protecție de Au cu grosimea  $2\text{ nm}$ . În figura 1.31 sunt reprezentate imagini de difracție speculară de electroni de energie înaltă obținute pentru filmul de Pt, filmul de Pd în zona de grosime  $1\text{ nm}$  și pentru filmul de Co.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



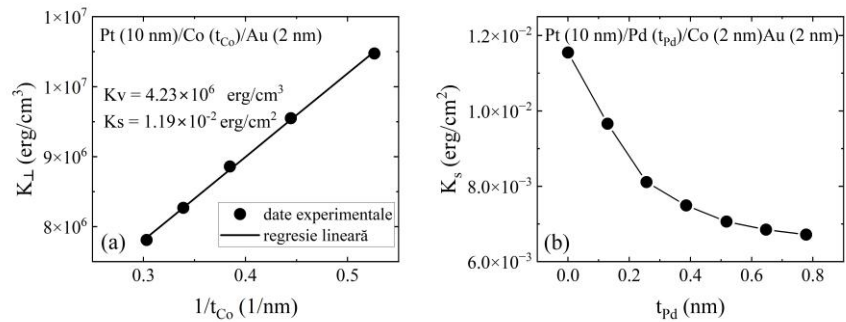
**Fig. 1.31** Imagini de difracție speculară de electroni de energie înaltă de-a lungul direcțiilor cristaline indicate, pentru filmele de Pt, Pd și Co, indicând creșterea epitaxială a acestora.

Rezultatele indică faptul că filmul de Pd a crescut epitaxial pe filmul de Pt în mod cub-pe-cub. Aceasta este de așteptat având în vedere atât că Pt cât și Pd aparțin aceluiași grup spațial  $fm-3m$  și au parametrii de rețea foarte apropiați, 0.3924 nm pentru Pt, și respectiv, 0.3891 nm pentru Pd, adică o nepotrivire reticulară de  $\varepsilon = |a_{Pt} - a_{Pd}|/a_{Pt} = 0.84\%$ . Filmul de Co crește de asemenea epitaxial în structură hexagonală compactă după relația de epitaxie Pt(111)[010]||Co(0001)[1010], adică cu axa  $c$  perpendiculară la suprafața filmului.

Aceste probe au fost depuse cu scopul de a studia efectul inserției stratului ultrasubțire de Pd la interfața dintre Pt și Co asupra anizotropiei magnetice perpendiculare. Un al doilea set de probe a fost crescut în mod similar cu cel descris mai sus, însă fără a insera stratul de Pd la interfața Pt/Co. Mai mult decât atât, pentru a putea cuantifica contribuția de volum și de interfață la anizotropia perpendiculară, grosimea filmului de Co a fost variată între 1.9 și 3.3 nm.

Prin realizarea de măsurători de rezonanță feromagnetică s-a determinat magnetizarea efectivă  $4\pi M_{\text{eff}} = 4\pi M_s - H_{\perp}$ , unde  $M_s$  este magnetizarea la saturație, iar  $H_{\perp}$  câmpul de anizotropie perpendiculară.  $M_s$  s-a determinat prin măsurători statice de magnetometrie cu probă vibrantă, ceea ce permite calcularea lui  $H_{\perp}$ . Acesta din urmă este definit ca  $H_{\perp} = 2K_{\perp}/M_s$ , unde  $K_{\perp}$  este constanta efectivă de anizotropie perpendiculară, care de obicei are o componentă datorată volumului ( $K_V$ ) și una datorată suprafeței ( $K_S$ ), adică  $K_{\perp} = K_V + \frac{K_S}{t_{Co}}$ . Ecuația din urmă ne arată că prin reprezentarea constantei efective de anizotropie perpendiculară ( $K_{\perp}$ ) în funcție de inversul grosimii stratului de Co ( $1/t_{Co}$ ) obținem o dependență liniară care ne va permite determinarea celor două

## Anizotropia magnetică în filme subțiri



**Fig. 1.32** (a) Dependența constantei efective de anizotropie perpendiculară ( $K_{\perp}$ ) în funcție de inversul grosimii stratului de Co ( $1/t_{\text{Co}}$ ). (b) Anizotropia de suprafață ( $K_S$ ) pentru structurile Pt/Pd/Co, în funcție de grosimea filmelor de Pd.

constante, așa cum se poate observa în figura 1.32 (a). Prin regresia liniară a datelor experimentale s-a obținut pentru anizotropia de volum o valoare de  $K_V = 4.23 \times 10^6 \text{ erg}/\text{cm}^3$ , iar pentru cea datorată suprafeței de  $K_S = 1.19 \times 10^{-2} \text{ erg}/\text{cm}^2$ , în acord cu alte date din literatură [38, 39]. Având în vedere că atât Pt cât și Pd aparțin aceluiași grup spațial *fm-3m* și au parametrii de rețea foarte apropiați este rezonabil să presupunem că inserția stratului ultrasubțire de Pd la interfața Pt/Co să nu modifice în mod substanțial structura cristalină a stratului filmului superior de Co. Astfel, ne așteptăm ca anizotropia de volum  $K_V$  să nu se modifice decât marginal în structurile de tip Pt/Pd/Co relativ la Pt/Co. Folosind această presupunere s-a calculat anizotropia de suprafață  $K_S$  pentru structurile Pt/Pd/Co, reprezentată în figura 1.32 (b). Observăm o scădere bruscă a acesteia până la  $K_S = 0.75 \times 10^{-2} \text{ erg}/\text{cm}^2$  după introducerea a numai două plane atomice de Pd la interfața Pt/Co și până la  $K_S = 0.67 \times 10^{-2} \text{ erg}/\text{cm}^2$  după depunerea a patru plane atomice de Pd. Aceasta ne indică rolul esențial al hibridizării d-d între benzile Co 3d și benzile Pt 5d [41,42] în generarea unei anizotropii magnetice perpendiculare puternice. Faptul că prin introducerea Pd la interfața Pt/Co anizotropia magnetică de suprafață scade este în acord cu modelul lui Bruno [14], care ne indică că aceasta este proporțională cu constanta de cuplaj spin-orbită  $\xi$ . Este de așteptat ca la interfața Pt/Co cuplajul spin-orbită să fie mai puternic decât la interfața Pd/Co, având în vedere faptul că Pt este un element 5d, iar Pd un element 4d pentru care cuplajul spin-orbită este mai mic, acesta fiind în esență proporțional cu numărul de electroni  $Z$  ai elementului [9].

## Bibliografie

- [1] „Handbook of Thin Film Process Technology”, D.A. Glocker, S.I. Shah, *Inst. Phys. Publ., Bristol and Philadelphia*, A 3.0, (1995);
- [2] „Electronic Thin Film Science for Electrical Engineers and Materials Scientists”, K.N. Tu, J.W. Mayer, L.C. Feldman, *Macmillan Publish.*, (1992);
- [3] J.A. Thornton, *Journal of Vacuum Science and Technology* 12, 830 (1975);
- [4] S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.*, **30**, 548, (1959);
- [5] B. Heinrich and J.F. Cochran, *Advances in Physics*, **42**, 523, (1993);
- [6] Smith J and Beljers H-G 1955 *Phillips Res. Rep.* **10** 113;
- [7] Baselgia L, Warden M, Waldner F, Hutton S-L, Drumbeller J-E, He J-Q, Wigen P-E and Marysko M *Phys. Rev. B* **38** 2237 (1988);
- [8] Michael Farle, *Rep. Prog. Phys.* **61**. 755, (1998).
- [9] „Modern Magnetic Materials – Principles and Applications,” Robert C. O’Handley, *Wiley Interscience, New-York* (2000).
- [10] “Magnetism in condensed matter”, Stephen Blundell, *Oxford University Press* (2001).
- [11] „Physics of Ferromagnetism”, Soshin Chikazumi, *Oxford University Press* (2005).
- [12] „Magnetism from Fundamentals to Nanoscale Dynamics”, J. Stohr H.C. Siegmann, *Springer*, (2006).
- [13] Louis Néel *J. Phys. Radium*, **15**, 225, (1954).
- [14] Patrick Bruno, *Phys. Rev. B*, 39, 865 (1989).
- [15] G. A. Prinz 1998 *Science*, **282** 1660;

## Anizotropia magnetică în filme subțiri

- [16] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow 1983 *Phys. Rev. Lett.*, **50** 2024;
- [17] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki 2009 *J. Appl. Phys.*, **105** 07D306;
- [18] M. Belmeguenai, H. Tuzcuoglu, M. S. Gabor, T. Petrisor, C. Tiusan, D. Berling, F. Zighem, T. Chauveau, S. M. Cherif, and P. Moch, 2013 *Phys. Rev. B*, **87** 184431;
- [19] M. Oogane, R. Yilgin, M. Shinano, S. Yakata, Y. Sakuraba, Y. Ando, and T. Miyazaki, 2013 *J. Appl. Phys.*, **101** 09J501;
- [20] F. J. Yang, C. Wei, and X. Q. Chen, 2013 *Appl. Phys. Lett.*, **102** 172403;
- [21] MS Gabor, M Belmeguenai, T Petrisor Jr, C Ulhaq-Bouillet, S Colis, C Tiusan, 2015 *Phys. Rev. B*, **92** 054433;
- [22] P. Webster and K. Ziebeck, in *Alloys and Compounds of dElements with Main Group Elements. Part 2, Landolt-Brnstein - Group III Condensed Matter, Vol. 19c*, edited by H. Wijn (Springer, Berlin, Heidelberg, 1988), pp. 75–79;
- [23] M. S. Gabor, T. Petrisor, C. Tiusan, M. Hehn, and T. Petrisor, 2011 *Phys. Rev. B*, **84** 134413;
- [24] M Gueye, BM Wague, F Zighem, M Belmeguenai, MS Gabor, T Petrisor Jr, C Tiusan, S Mercone, D Faurie, 2014 *Appl. Phys. Lett.*, **105** 062409;
- [25] H. Yu, Y. Wu, L. Li, X. Xu, J. Miao, and Y. Jiang,, 2014 *IEEE Transactions on Magnetics*, **50** 11;
- [26] Yong Wu, Xiaoqi Li, Qiang Xiong, Shan Gao, Xiaoguang Xu, Jun Miao, and Yong Jiang, 2014 *physica status solidi (a)*, **211** 606;
- [27] Li Ming Loong, Praveen Deorani, Xuepeng Qiu, and Hyunsoo Yang, 2015 *Appl. Pys. Lett.*, **107** 022405;



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

- [28] H. X. Yang, M. Chshiev, B. Dieny, J. H. Lee, A. Manchon, and K. H. Shin,, 2011 *Physical Review B*, **84** 054401;
- [29] R. Vadapoo, Ali Hallal, Hongxin Yang, and Mairbek Chshiev, 2016 *Phys. Rev. B*, **84** 104418;
- [30] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans, 1994 *Phys. Rev. B*, **50** 9989;
- [31] N. Nakajima, T. Koide, T. Shidara, H. Miyauchi, H. Fukutani, A. Fujimori, K. Iio, T. Katayama, M. Nývlt, and Y. Suzuki, 1994 *Phys. Rev. Lett.*, **81** 5229;
- [32] MS Gabor, M Nasui, A Timar-Gabor, 2019 *Phys. Rev. B*, **100** 144438;
- [33] A. Segmuller and A. E. Blakeslee, 1973 *Journal of Applied Crystallography*, **6** 19;
- [34] Shigemi Mizukami, Yasuo Ando, and Terunobu Miyazaki, 2001 *Journal of Applied Crystallography*, **40** 580;
- [35] P. Nibarger, R. Lopusnik, Z. Celinski, and T. J. Silva, 2003 *Appl. Phys. Lett.*, **80** 93;
- [36] Justin M. Shaw, Hans T. Nembach, and T. J. Silva, 2001 *Phys. Rev. B*, **87** 054416;
- [37] Patrick Bruno, 1988 *Journal of Applied Physics*, **64** 3153;
- [38] M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. den Broeder, and J. J. de Vries, 1996 *Reports on Progress in Physics*, **59** 1409;
- [39] C. A. F. Vaz, J. A. C. Bland, and G. Lauhoff, 2008 *Reports on Progress in Physics*, **71** 056501;
- [40] Toyoo Miyajima, Takahiro Ibusuki, Shinjiro Umehara, Masashige Sato, Shin Eguchi, Mineharu Tsukada, and Yuji Kataoka, 2009 *Appl. Phys. Lett.*, **94** 122501;

## Anizotropia magnetică în filme subțiri

- [41] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans, 1994 *Phys. Rev. B*, **50** 9989;
- [42] N. Nakajima, T. Koide, T. Shidara, H. Miyauchi, H. Fukutani, A. Fujimori, K. Iio, T. Katayama, M. Nývlt, and Y. Suzuki, 1998 *Phys. Rev. Lett.*, **81** 5229;
- [43] U. K. Rößler, A. N. Bogdanov, and C. Pfleiderer, 2006 *Nature*, **442** 797;
- [42] S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki, 2002 *Phys. Rev. B*, **66** 104413;
- [44] Rodrigo Arias and D. L. Mills, 1999 *Phys. Rev. B*, **60** 7395;
- [45] J. Lindner, I. Barsukov, C. Raeder, C. Hassel, O. Posth, R. Meckenstock, P. Landeros, and D. L. Mills, 2009 *Phys. Rev. B*, **80** 224421;
- [46] Bing Hu, Kidist Moges, Yusuke Honda, Hong-xi Liu, Tetsuya Uemura, Masafumi Yamamoto, Jun-ichiro Inoue, and Masafumi Shirai, 2016 *Phys. Rev. B*, **94** 094428;
- [47] Hong-xi Liu, Takeshi Kawami, Kidist Moges, Tetsuya Uemura, Masafumi Yamamoto, Fengyuan Shi, and Paul M. Voyles, 2015 *Journal of Physics D: Applied Physics*, **48** 164001;
- [48] Zhenchao Wen, Hiroaki Sukegawa, Takao Furubayashi, Jungwoo Koo, Koichiro Inomata, Seiji Mitani, Jason Paul Hadorn, Tadakatsu Ohkubo, and Kazuhiro Hono, 2015 *Journal of Physics D: Applied Physics*, **48** 164001;
- [49] Zhenchao Wen, Hiroaki Sukegawa, Takao Furubayashi, Jungwoo Koo, Koichiro Inomata, Seiji Mitani, Jason Paul Hadorn, Tadakatsu Ohkubo, and Kazuhiro Hono, 2014 *Advanced Materials*, **26** 6483;
- [50] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki, 2009 *Journal of Applied Physics*, **105** 6483;
- [51] Ortiz, M. S. Gabor, Jr T. Petrisor, F. Boust, F. Issac, C. Tiusan, M. Hehn, and J. F. Bobo, 2011 *Journal of Applied Physics*, **109** 07D324;

# Capitolul 2

---

## Filme supraconductoare oxidice obținute prin metode chimice

Mircea Năsui

### 2.1 Introducere

Imediat după descoperirea supraconductibilității de temperatură înaltă [1] s-a depus un efort susținut în direcția obținerii filmelor subțiri supraconductoare, efort justificat de aplicabilitatea imediată a acestora în transportul de curent electric [2]. Proprietățile structurale și fizice ale filmelor sunt, în general, aceleași cu ale materialului masiv din care provin. Indiferent de metoda de fabricație, cablurile supraconductoare de temperatură înaltă de generația a doua constau dintr-un film epitaxial de YBCO depus pe un suport flexibil biaxial texturat cu structură cubică și două sau mai multe staturi tampon. Fiecare strat are un rol bine definit pentru cablul supraconductor pe bază de YBCO [3-4].

Pentru a studia creșterea și nucleația proceselor din soluție se aplică abordarea teoretică utilizată în cazul cristalizării sticlelor. Etapa de nucleație poate fi omogenă, în cazul particular al filmelor subțiri crescute pe un substrat și are semnificația unei nucleații care are loc în toată masa. Nucleația heterogenă este favorizată energetic și are loc pe suprafața pe care se depune filmul amorf.

Din perspectivă termodinamică s-a demonstrat că forța motrice care influențează transformările precursorului în oxid poate juca un rol semnificativ în definirea unei nucleații active, și prin aceasta, a microstructurii filmului [5]. Diagrama prezentată în Fig 2.1 ilustrează diferența de energie liberă dintre filmul amorf, derivat din soluție, și faza oxidică cristalină. Se observă că sub temperatura de topire nucleația este favorizată din punct de vedere termodinamic în toată masa lui. Peste punctul de topire, faza lichidă este cea favorizată din punct de

vedere termodinamic. Această diagramă este utilă pentru înțelegerea influenței pe care o are forța motrice ( $\Delta G_v$  - diferența de energie dintre stările amorse și cele cristaline) asupra procesului de transformare și astfel, asupra microstructurii filmului [2]. Examinarea figurii indică faptul că forța motrice a cristalizării este determinată de energia liberă a celor două stări și de temperatura cristalizării. Energia liberă a fazei amorse este mai mare decât cea a lichidului suprarăcit aflat la echilibru, datorită contribuțiilor la energia liberă a suprafeței specifice, a grupărilor hidroxilice reziduale și a volumului liber în exces [3].

Microstructura filmelor obținute prin metode chimice este de obicei controlată de factori cinetici mai degrabă decât prin cele termodinamice. Acest lucru poate să fie un dezavantaj la prima vedere, pentru că complică apropierea de o stare globală de echilibru termodinamic, adică un film subțire dens, fără defecte, creștere epitaxială [8].

Considerând nucleația omogenă a unei particule sferice dintr-un film amorf, variația energiei libere  $\Delta G_{omog.}$  este dată de relația (2.1), iar expresia barierei de energie este dată de relația (3.2) (J. Schwarzkopf, R. Fornari, 2006).

$$\Delta G_{omg.} = V(\Delta G_v + \Delta G_e) + A_\gamma \quad (2.1)$$

$$\Delta G_{omog.}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v + \Delta G_e)^2} \quad (2.2)$$

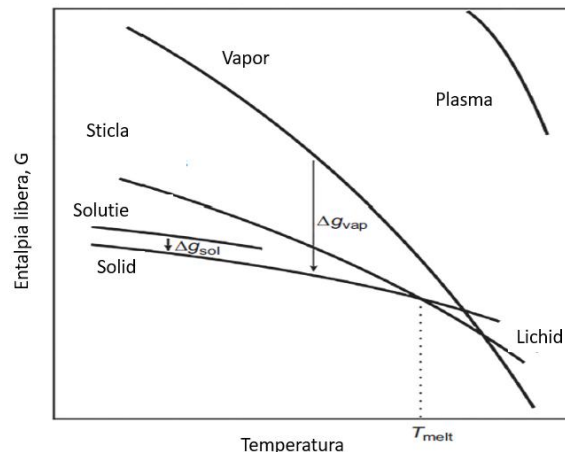


Fig. 3.1 Reprezentarea schematică a energiei libere a solidului, soluției, sticlei, vaporilor a unui sistem cu o singură componentă în funcție de temperatură [10]

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

Unde:  $V$  – volumul nucleelor;  $\Delta G_v$  – diferența energiei libere volumice;  $\Delta G_e$  – variația energiei elastice;  $A$  – suprafața interfeței dintre nucleu și faza amorfă;  $\gamma$  – energia de interfață a fazei nou create. Forma nucleului și implicit energia barierei de nucleație depinde de relația 2.3:

$$\gamma_{sa} = \gamma_{ca} \cos \theta + \gamma_{sc} \quad (2.3)$$

Unde, indicii inferiori s, a și c au următoarea semnificație: s – substrat; a – matricea amorfă; c – nucleul cristalin;  $\gamma_{sa}$  – energia superficială inițială pentru nucleația heterogenă;  $\gamma_{ca}$  – energia superficială a suprafeței nou create între nucleu și matricea amorfă;  $\gamma_{sc}$  – energia superficială a suprafeței nou create între substrat și nucleul cristalin;  $\theta$  – unghiul de contact între  $\gamma_{sc}$  și  $\gamma_{ca}$  (Fig. 2.2).

De asemenea, creșterea epitaxială este așadar relativ complicat în comparație cu procesele în fază de plasmă și vapori. Pe de altă parte, cinetica este mai ușor de manipulat prin schimbarea condițiilor procesului decât factorii termodinamici sunt și astfel controlul cinetic oferă posibilități de controlare rezultatul procesului de creștere.



Fig. 2.2 Unghiul de contact ( $\theta$ ) la interfața substrat-film (R.W. Schwartz, J.A. Voigt, B.A. Tuttle, D.A. Payne, T.L. Reichert, 1997)

## 2.2 Metode chimice de sinteză

În ultimii ani interesul, față de filmele subțiri obținute prin metode chimice de sinteză din soluție (*Chemical Solution Deposition - CSD*) a crescut tot mai mult și această tendință continuă datorită performanțelor obținute prin aplicarea filmelor subțiri în domenii extrem de importante și variate (electronică, energie, transport, etc.) [12]. Folosind metoda CSD s-a reușit prepararea și creșterea epitaxială a numeroși compuși cu structuri complexe ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$

## Filme supraconductoare oxidice obținute prin metode chimice

(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>, BaZr<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, (La,Sr)MnO<sub>3</sub>, (La,Sr)CoO<sub>3</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, etc.) [13-15], cu proprietăți feromagnetice, conductoare (conducție protonică și electronică), feroelectrice, dielectrice și supraconductoare. În acest context se încadrează și obținerea prin metode chimice a arhitecturilor epitaxiale supraconductoare pe bază de YBCO pe substraturi metalice texturate [16].

Obținerea filmelor subțiri epitaxiale de calitate este condiționată de stoechiometrie, cristalinitate și puritatea precursorilor, de natura substratului și de condițiile de depunere. Pentru controlul concentrației cationilor, stoechiometriei oxigenului, a stărilor de oxidare ale cationilor au fost necesare, și în cazul materialelor supraconductoare, noi metode de sinteză [17].

Pentru a obține filme oxidice prin metode chimice trebuie să avem în vedere următoarele patru etape (prezentate schematic în figura 2.2): prepararea soluției precursorare; alegerea substratului și relația de compatibilitate dintre substrat și filmul depus; metoda de depunere; temperatura de tratament termic pentru cristalizare.

Avantajele metodelor chimice constau în faptul că sunt simple și precise; permit o mai bună omogenizare la nivel atomic a cationilor constituenți, reducând astfel distanța de difuzie, cu consecințe asupra scăderii temperaturii de reacție; temperatura de sinteză este scăzută datorită creșterii reactivității în amestecurile inițiale; echipamentul necesar nu este scump [18].

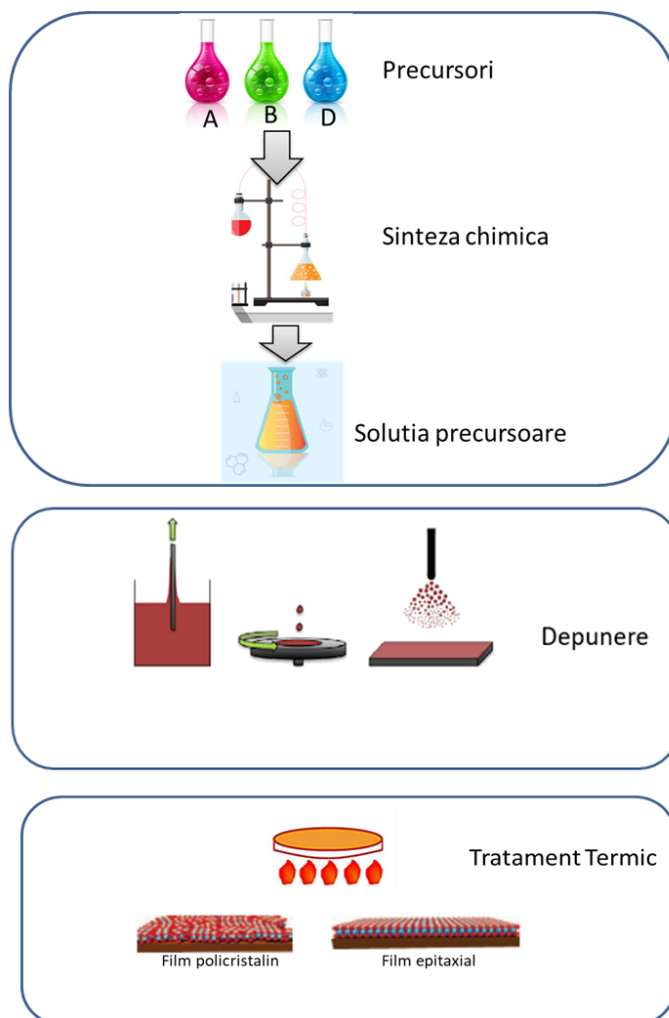
Astfel, în general la sinteză soluției precursorare se parcurg etape precum: cântărirea probelor; dizolvarea; îndepărtarea excesului de reactiv (distilare); ajustarea pH-ului; adăugarea de agenți de complexare (chelatare); precipitare; concentrare; îndepărtarea impurităților.

Dezavantajele metodelor chimice se referă la faptul că reactivii trebuie să fie de puritate ridicată (99.99%); realizarea unei sinteze durează de obicei un timp destul de lung; precizia scade odată cu micșorarea cantităților de probă (măsurători absolute); în funcție de reactivii utilizați pentru sinteze pot fi dăunătoare pentru mediul înconjurător.

Sub rezervele oricărei clasificări, în mod simplificat metodele chimice din soluție (CSD) pot fi cuprinse în două mari clase: procedeul sol-gel și descompunerea derivaților metal-organici (pentru prepararea soluțiilor precursorare). În procedeele CSD se folosesc ca și precursori următoarele clase de derivați metal-organici: alcoxizi, carboxilați (formiați, oxalați, acetați,

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

trifluoroacetați), acetilcetonați. În toți acești compuși grupările organice se leagă de un metal prin intermediul oxigenului [19].



**Fig 2.3** Etapele utilizate pentru obținerea filmelor oxidice epitaxiale prin metode chimice; în stânga sunt prezentați parametrii de control pe parcursul elaborării filmelor; în dreapta procesele care au loc pe fiecare etapă și aspectele structurale și morfologice [3].

În știința materialelor un precursor se definește ca un complex care reacționează cu un ansamblu de compuși chimici (soluția precursorare) care, în

urma unui tratament termic, în condiții controlate se transformă într-un material care prezintă proprietățile fizice și chimice dorite.

### 2.2.1 Procedetul sol-gel

Procedetul sol-gel este probabil cel mai utilizat și cel mai dezvoltat, pentru preparare ale diverselor materiale sub formă de pulberi și filme subțiri. Această metodă de sinteză oferă avantaje specifice în cazul preparării compușilor oxidici multicompenți. Formarea unui gel asigură un grad înalt de omogenitate și reduce necesitatea difuziei atomice în timpul procesului de calcinare la stare solidă [20].

Termenul de sol se referă la o suspensie de particule coloidale cu dimensiuni cuprinse între 1 $\mu$ m-1nm. Faza de formare a solului este deosebit de importantă, strict controlată de puritatea precursorilor, de gradul de solubilizare a acestora în soluție, de valoarea pH-ului și temperatură, toți acești factori contribuind la realizarea unei vâscozități optime a solului.

**Gelul** reprezintă un solid coloidal sau polimer străbătut de o rețea internă de fluid, ambele componente fiind puternic dispersate. Procesul de hidroliză este condus în condiții controlate de temperatură, pH și concentrație în alcoxizi la adaosul de apă și alcool.

Alcoxizii metalici sunt compușii cei mai utilizați pentru sinteza filmelor subțiri. Alcoxizii metalici cu formula generală  $M(OR)_n$  pot fi considerați fie derivați ai unui alcool ROH, fie ai unui hidroxid metalic  $M(OH)_n$ , R fiind un radical alchil (saturat sau nesaturat). Alcoxizii formează ușor alcoxizi dubli sau heterometalici prin simplă amestecare, chiar și în cazul metalelor cu electronegativitate comparabilă.

Combinății heterometalice pot fi obținute și prin condensarea termică a alcoxizilor și acetaților, de obicei în soluții de alcool sau în hexan, rezultând o structură polimeră. Destabilizarea (gelifierea, adică formarea unui solid coloidal conținând componentul fluid dispersat într-o rețea tridimensională) poate fi obținută prin dispersarea în apă sau prin hidroliză catalizată de acizi sau baze. Dacă este utilizat un exces de apă, gelul, numit și gel coloidal sau un aquagel, este format dintr-o rețea continuă de particule. Dacă apa este adăugată treptat în



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

cantități mici, particulele de sol cresc în dimensiuni printr-o reacție de condensare-polimerizare. Se obține un gel polimeric sau un alcogel.

Mecanismul simplificat al reacțiilor de hidroliză și policondensare cu formarea solurilor poate fi următorul:



În cazul unei sinteze de acest tip trebuie să se ia precauțiile necesare pentru a exclude umiditatea din sistem. Acest lucru se poate realiza prin utilizarea unei linii de vid (Schlenk) și prin folosirea în sinteză a solvenților organici, în prealabil uscați prin proceduri standard și păstrați apoi pe sodiu metallic.

În ultima perioadă au început să fie utilizate numeroase variante de sinteză a filmelor oxidice. Câțiva dintre cei mai utilizați alcoxiți pentru prepararea filmelor oxidice sunt  $Y(OC_2H_5)_3$ ,  $Ba(OC_2H_5)_2$ ,  $Zr(OC_4H_9)_4$ , etc. Solventul cel mai folosit pentru formarea gelurilor este 2-metoxietanol,  $(CH_3OCH_2CH_2OH)$  deoarece poate dizolva majoritatea alcoxizilor și este mai puțin sensibil la umiditate. Reacția care stă la bază este prezentată în ec. 2.6.



Unde M poate fi: Y(III), Ba(II), Cu(II), Mn(III), Ti(IV), etc.

Prin substituirea parțială a grupării alcoxid - metal rezultă un produs mai puțin sensibil la umiditate și foarte solubil în 2-metoxietanol. Această reacție necesită refluxări repetate pentru schimbul complet de ligand iar controlul final al vâscozității se realizează prin distilare sau diluare cu solvent.

S. Grigoryan și colab. [21] au preparat filme de YBCO cu bune proprietăți supracoductoare pornind de la precursori de tip ytriu tris(acetilacetilacetat)acetilacetat -  $Y(C_5H_7O_2)_3C_5H_8O_2$ , alcoxid de bariu și de cupru. Aceștia au fost refluxate cu 2-metoxietanol până la obținerea unei soluții limpezi. Pentru a crește gradul de udare a soluției de depunere s-a adăugat trietanolamină. Dezavantajul acestei metode este că soluția precursoră nu are o stabilitate mare.

I.H. Mutlu și colab. [22] au obținut soluții stabile pornind de la precursori de tip izopropoxid de ytriu, 2- etilhexanoat de bariu și metoxid de cupru. Precursorii au fost dizolvați într-un amestec de metanol sau etanol și acid acetic. Rolul acidului acetic este de a scădea viteza de hidroliză, astfel precipitarea la hidroxizi este mai dificilă. În soluție, prin reacția dintre alcoxid și acidul acetic rezultă un complex care nu hidrolizează instantaneu ca și în cazul alcoxizilor. Pentru ajustarea pH-ului la 6.5 s-a utilizat trietanolamina.

Metoda Pechini presupune formarea chelaților polibazici între acizi  $\alpha$ -hidroxicarboxilici, acizi ce conțin cel puțin o grupare hidroxi (ca de exemplu acidul citric -  $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH}$  și acidul glicolic-  $\text{HOCH}_2\text{COOH}$  și acid etilendiaminotetraacetic -EDTA) și ioni metalici. Ionii metalici pot fi introduși sub formă de oxizi, carbonați, alcoxizi,  $\alpha$ -hidroxicarboxilați sau nitrați. Metoda citrat este cea mai utilizată pentru prepararea filmelor oxidice de LSMO și YBCO.

Nitrații metalici  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  și  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  în raport stechiometric 1:2:3 sunt deseori utilizați ca și precursori pentru sinteza filmelor de YBCO. Pornind de la oxizi dizolvați în acid azotic în care s-a adăugat etilen glicol și acid citric, W. Cui și colab. [23] au preparat filme de YBCO cu bune proprietăți supraconductoare. Filmele astfel obținute au o grosime în jur de 500 nm.

Nitrații sunt solubili în apă și în alcoolii, iar acidul citric are rolul de agent de chelatizare prin grupările  $\text{C}=\text{O}$ . Procesul de chelatizare are loc în timpul evaporării soluției precursore care conține nitrați metalici și acidul citric. Cima și colab. a înlocuit acidul citric cu diferiți polimeri (alcool polivinilic, metil - celuloză, hidroximetil celuloză, etc.) pentru prepararea filmelor de YBCO. Avantajul utilizării acestor polimeri este de a obține grosimi cât mai mari ale filmelor în funcție de conținutul de polimer adăugat în soluția precursoră. Dezavantajul major al utilizării polimerilor constă în faptul că în timpul tratamentului termic acești polimeri se descompun rapid și generând porozitate și fisuri în filme.

### 2.2.2 Descompunerea derivaților metal-organici

Pentru obținerea filmelor subțiri se utilizează ca și reactivi inițiali derivații organici ai metalelor (acetilacetați, carboxilați, trifluoroacetați, etc. Prin folosirea acestor reactivi soluțiile precursore pot fi clasificate în soluții cu

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

conținut mare de fluor (trifluoroacetați), conținut mic de fluor (un singur compus de tip trifluoroacetat) sau conținut zero de fluor (precursori de tip carboxilați și acetilacetați).

Pentru prepararea unei soluții precursore de depunere pentru obținerea filmelor subțiri epitaxiale este necesar să se aducă în soluție acești reactivi (precursori). Precursorii sunt dizolvați în solvenți adecvați și amestecați în raportul stoichiometric necesar compoziției filmului.

Derivații organici ai metalelor sunt cei mai utilizați, datorită faptului că solubilitatea lor în solvenți organici polari și nepolari poate fi reglată prin modificarea părții organice a moleculei (prin creșterea sau scăderea numărului de atomi de carbon din structura precursorilor). Majoritatea componentelor organici sunt eliminați în timpul tratamentului termic între 200-400 °C fără reziduu, doar prin eliminarea părții organice în atmosferă. Uneori aceste reacții exoterme pot fi violente, ceea ce conduce la fisurarea filmelor subțiri.

În ceea ce privește depunerea pe suprafețe mari, metoda care utilizează precursori de tip acetați, acetilacetați și trifluoroacetați prezintă avantajul de a asigura viteze mari de depunere. Din aceste motive este general acceptată ideea ca această metodă de depunere ar putea fi cea mai adecvată pentru fabricarea pe scară largă a benzilor supraconductoare de temperatură înaltă.

Pentru a înțelege procesul de decompunere și modul de coordonare a metalului în acești complecși ai metalelor s-a detaliat comportarea acestora.

### 2.2.2.1 Acetilacetați metalici

Acetilacetona, cea mai simplă  $\beta$ -dicetonă (2,4-pentandionă), a fost primul agent de chelatizare, utilizat de Werner. Acetilacetona conține două grupări carbonil ( $C=O$ ) separate de o grupare  $CH_2$ - și legate de radicali organici. Legătura dublă din gruparea carbonil  $C=O$  este polară, electronii puși în comun fiind deplasați spre atomul de oxigen mai electronegativ. Din această cauză moleculele cetonelor sunt polare. Un număr considerabil de elemente metalice formează combinații complexe cu  $\beta$ -dicetona. Funcționând ca liganzi bidentați, formează cicluri hexaatomice. Astfel, acetilacetona (acac), 2,4-pentandiona,  $CH_3COCH_2COCH_3$ , se comportă ca un acid; pierzând un proton, ea formează anionul  $CH_3COCHCOCH_3^-$  ( $pK=9$ ) care este unul dintre liganzii cu cele mai multe posibilități de coordonare.

## Filme supraconductoare oxidice obținute prin metode chimice

Reacția de ionizare a acetilacetonei este reprezentată în reacția 2.7, iar tautomeria ceto-enolică a acetilacetonei este prezentată în figura 2.4.

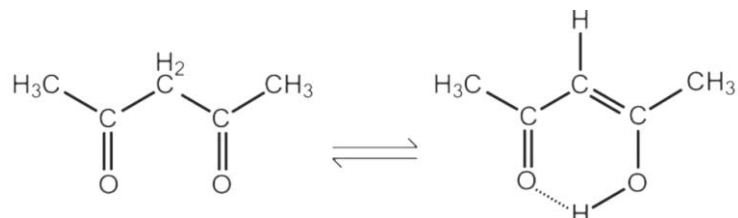
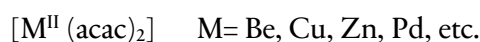
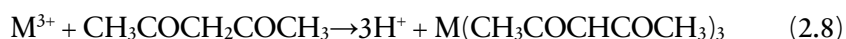


Fig 2.4 Tautomerie ceto-enolică a acetilacetonei

Cele mai multe combinații complexe conținând ca ligand acetilacetona sunt de forma:



Acetilacetonații metalelor se formează în general din reacția dintre acetilacetona și metalul corespunzător (ec. 3.8).



În unele cazuri acetilacetonații metalici sunt anioni complecși. Astfel, pe lângă combinațiile neutre de tipul  $\text{Ln}(\text{acac})_3$ , unde Ln reprezintă ionul trivalent al unui element din grupa lantanidelor.

Acetilacetona prezintă o varietate mare de posibilități de coordinare la un ion metallic central. Modul obișnuit de coordinare al acetilacetonei, stabilit prin determinări structurale de raze X, este acela în care anionul acestei molecule funcționează ca ligand bidentat cu atomi donori de oxigen (Fig. 2.5). Pe lângă această posibilitate de coordinare, acetilacetona poate funcționa ca un ligand monodentat, când se leagă fie prin intermediul carbonului 3, fie prin intermediul sistemului de electroni  $\pi$  și de asemenea ca ligand tridentat- în unele combinații complexe polinucleare, când se leagă atât prin atomi de oxigen, cât și prin atomul de carbonul 3.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

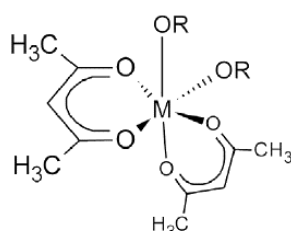


Fig. 2.5 Structura acetilacetonatului metalic

Acetilacetonatii metalici sunt în general ușor de preparat, solubili în solvenți organici și sunt suficient de stabili încât să poată fi distilați. Acestea sunt proprietăți foarte importante în prepararea soluțiilor precursoare pentru depunerea filmelor oxidice.

Stabilitatea mare a chelaților metalici cu  $\beta$ -dicetone, față de cea a altor chelați a fost explicată prin argumente bazate pe reactivitatea chimică a acetilacetonaiilor metalici. În general, coordinarea unei molecule organice la un ion metalic poate să determine modificări radicale în reactivitatea ei chimică. Aceste modificări pot fi determinate de schimbarea distribuției electronice în urma coordinării în molecula respectivă, de la legare prin coordinare a unui centru activ din punct de vedere chimic.

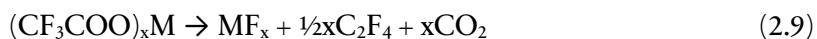
La creșterea temperaturii acetilacetonaii metalici se descompun odată cu formarea de carbonați sau oxizi ai metalelor corespunzătoare. Datorită catenei ramificate, descompunerea poate avea loc cu o pierdere bruscă de masă care poate provoca pori sau fisuri în filmul oxidic. De aceea optimizarea tratamentului termic este necesară atunci când se folosesc acetilacetonaii ca și precursori.

### 2.2.2.2 Trifluoroacetați metalici

Interesul față de precursorii pe bază de fluor utilizați la obținerea filmelor oxidice (conductoare, supraconductoare, etc.) se datorează faptului ca aceștia se descompun fără formarea carbonaților ca fază intermediară. Se știe că în procesul de descompunere acetaii și acetilacetonaii formează în mod inevitabil carbonați. S-a observat că de cele mai multe ori  $\text{CO}_2$  rezultat ca urmare a descompunerii carbonatului de bariu reacționează cu compusul YBCO formând faze nesupraconductoare la suprafața fazei supraconductoare, ceea ce are drept consecință deteriorarea proprietăților supraconductoare.

## Filme supraconductoare oxidice obținute prin metode chimice

În aer trifluoroacetații metalici se descompun într-o singură etapă cu formarea de fluoruri metalice. O reacție posibilă de descompunere a trifluoroacetaților metalici a fost descrisă de către Mosiadz.

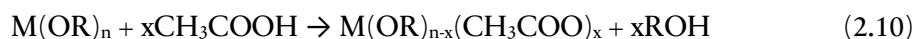


În atmosferă umidificată însă, trifluoroacetații metalici se descompun la o temperatură mai joasă decât în atmosferă uscată cu formarea unor oxifluoruri  $\text{M}(\text{O},\text{F})_2$ . Produsul final de descompunere este  $\text{MF}_x$ , așa cum este de așteptat.

Principalul dezavantaj al utilizării trifluoroacetaților constă în degajarea acidului fluorhidric în timpul tratamentului termic al filmului precursor, fapt ce produce porozitate în interiorul filmului. Degajarea acidului fluorhidric (HF) necesită măsuri de protecție specifice.

### 2.2.2.3 Acizi carboxilici

Pentru obținerea unei soluții precursore de depunere, derivații organici ai metalelor se pot dizolva în diferiți solvenți. Adesea se utilizează în acest scop acizii carboxilici corespunzători (acid acetic,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , acid propionic,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ , acid trifluoroacetic,  $\text{CF}_3\text{-COOH}$ ). Adăugarea acizilor carboxilici este foarte impotantă deoarece crește solubilitatea ionilor metalici. Așa cum se va demonstra în capitolele următoare, acizii carboxilici au rolul și de a stabili soluția de depunere. O reacție tipică cu acidul acetic este descrisă de reacția următoare:



Toate aceste proprietăți se datorează structurii grupării carboxil. Gruparea carboxil este o grupare funcțională trivalentă plană cu atomul de carbon hibridizat  $\text{sp}^2$  și formată dintr-o grupare carbonil și una hidroxil (Fig.2.6). Gruparea carboxil se deosebește de alte grupări cu structură similară prin: a) aciditate mare, adică tendința mare a grupării O-H (în comparație cu grupa O-H de la alcoolii) de a ceda un proton și de a forma anionul carboxilat,  $\text{COO}^-$ ; b) lipsa de reactivitate a grupării CO (în comparație cu gruparea CO din aldehide și cetone). Gruparea CO din carboxil nu determină aproape niciuna dintre reacțiile de adiție caracteristice aldehidelor și cetonei.

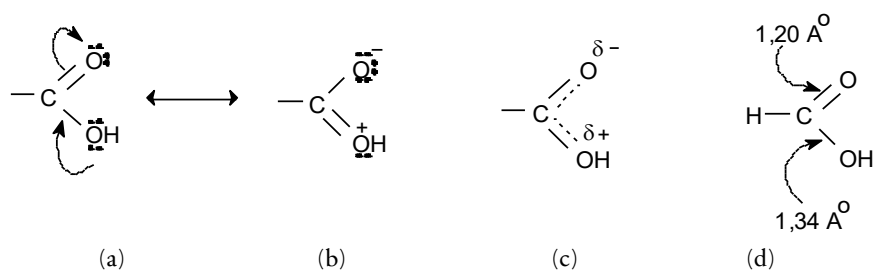


Fig. 2.6 Reprezentarea schematică a structurii grupării carboxil

Aceste deosebiri de comportament se datorează conjugării izovalente a electronilor  $p$  ai unuia dintre atomii de oxigen cu electronii  $\pi$  ai dublei legături  $C=O$ . Repartiția uniformă a electronilor în sistemul de trei atomi,  $O-C-O$ , ai ionului de carboxilat se prezintă prin structuri limită (Fig. 2.6b) sau prin structura prezentată (Fig. 2.6c), dar în ambele cazuri se observă distribuția uniformă a electronilor și a sarcinii.

Datorită conjugării care apare între electronii neparticipanți ai atomului de oxigen al grupării  $-OH$  și electronii ai grupării carbonil care își pierd individualitatea, gruparea carbonil își pierde caracterul nesaturat, iar densitatea electronică a grupării  $-OH$  scade, aceasta mărindu-și aciditatea.

### 2.3 Alegerea substraturilor pentru depunerea filmelor oxidice supraconductoare

Un rol deosebit de important în realizarea filmelor subțiri de calitate îl are tipul substratului utilizat și proprietățile acestuia. În timpul tratamentului termic substratul are un rol foarte important pentru creșterea epitaxială a filmelor oxidice.

În cazul arhitecturilor supraconductoare cel mai utilizat material pentru substrat este nichelul (Ni) și aliajele pe bază de nichel texturate printr-un tratament termo-mecanic datorită compatibilității parametrului de rețea și a coeficientului de dilatare termică, a rezistenței la oxidare și a prețului de cost relativ mic. Principalul dezavantaj îl reprezintă difuzia Ni în stratul de YBCO supraconductor degradând astfel proprietățile de transport.

## Filme supraconductoare oxidice obținute prin metode chimice

Fabricarea substraturilor metalice cu textura controlată reprezintă un prim stadiu în obținerea benzilor supraconductoare de temperatură înaltă. Calitatea texturii materialului supraconductor este strâns legată, prin epitaxie, de cea a substratului. Pentru a crește epitaxial filme supraconductoare de YBCO pe substraturi metalice biaxial texturate este necesară depunerea epitaxială a unui strat/straturi intermediare numite straturi tampon.

La ora actuală sunt cunoscute două metode viabile pentru realizarea acestei arhitecturi:

➤ IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*) - depunere asistată de un fascicol ionic care presupune depunerea pe un substrat policristalin a unui strat tampon texturat. Folosind această metodă este posibilă creșterea unui strat intermediar orientat, pe care urmează să fie crescut epitaxial stratul supraconductor (Fig. 2.7a) [24].

➤ RABiTS (*Rolling-Assisted-Biaxially-Textured-Substrates* – substrat texturat biaxial prin laminare) constă dintr-un substrat metalic texturat biaxial printr-un proces termo-mecanic pe care se depun succesiv straturile tampon și supraconductor (Fig. 2.7b).

Metoda RABiTS a fost dezvoltată de echipa de cercetare de la Oak Ridge National Laboratory, SUA. Ideea acestei metode constă în utilizarea unui substrat metalic sau aliaj în prealabil texturat biaxial, de Cu sau Ni, pe care se depun epitaxial atât stratul tampon, cât și filmul de YBCO. În felul acesta textura substratului metalic se transmite straturilor tampon, iar în final filmului de YBCO prin epitaxie. Prin acest procedeu textura cubică se dezvoltă prin laminarea unui metal sau aliaj cu structură cubică cu fețe centrate urmată de un tratament termic de recristalizare. Principalul avantaj al metodei RABiTS este ușurința realizării substratului, chiar și la scară industrială (lungimi cuprinse între 50-100 metri). Pe aceste substraturi obținute prin metodele IBAD și RABiTS s-au obținut filme supraconductoare cu o densitate de curent de peste  $10^6$  A/cm<sup>2</sup> la temperatura 77 K.

Aceste arhitecturi prezintă o alternativă pentru fabricarea cablurilor de transport de curent sau alte aplicații care rezista la densități de curent de  $10^5$  A/cm<sup>2</sup> ori mai mari decât cablurile convenționale.



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

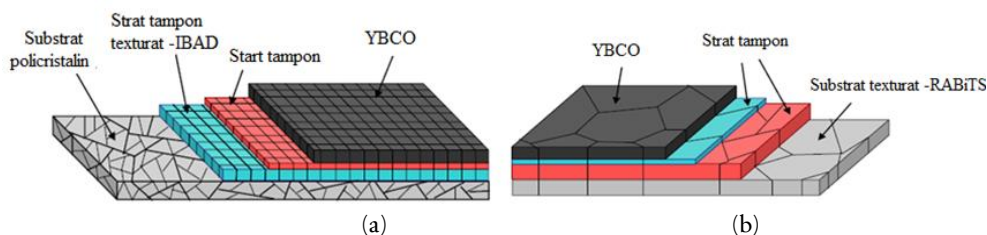


Fig. 2.7 Schema de principiu a arhitecturii supraconductoare obținute prin metoda: (a) IBAD; (b) RABiTS (modificată după [25])

Pentru studii preliminare și pentru optimizarea unei metode de obținere a filmelor oxidice se folosesc substraturi monocristaline ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{MgO}$ , etc.). Un rol determinant pentru creșterea epitaxială a filmelor subțiri îl are compatibilitatea structurală dintre substrat și film. Lipsa ei cauzează tensiuni la nivelul filmului datorită diferenței parametrilor reticulari dintre substrat și materialul care se dorește a fi depus.

Creșterea epitaxială este posibilă numai dacă nepotrivirea relativă  $\delta$  dintre substrat și film îndeplinește condiția:

$$\delta = \frac{a_{\text{sub.}} - a_{\text{film}}}{a_{\text{sub.}}} < 10\% \quad (2.11)$$

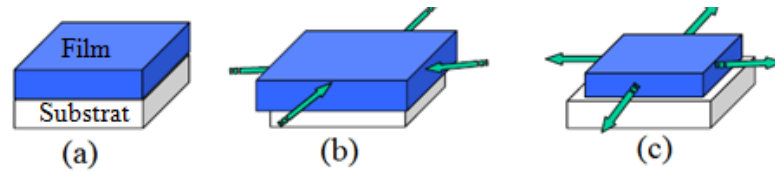
unde:  $a_{\text{sub}}$  – parametrul reticular al substratului

$a_{\text{film}}$  – parametrul reticular al filmului

Creșterea epitaxială este posibilă dacă filmul depus are o constantă de rețea care diferă cu cel mult 10% față de constanta de rețea a substratului monocristalin - pentru ca să nu inducă anizotropie ca urmare a tensiunii, perpendiculare pe suprafața de creștere a filmului.

În general tensiunea este un mod elastic care, prin apariția unei deformări în structura cristalină în plan, induce și o deformare a celulei elementare în afara planului cristalin. Dacă  $a_{\text{sub.}} > a_{\text{film}}$ ,  $\delta > 0$  (Fig. 2.8c) rezultă o tensiune în plan (întindere), dar în afara planului există o compresie. Pentru  $\delta < 0$ ,  $a_{\text{sub.}} < a_{\text{film}}$  (Fig. 2.8b) tensiunea indusă între film și substrat este de compresie în plan, dar în afara planului există o întindere.

## Filme supraconductoare oxidice obținute prin metode chimice



**Fig. 2.8** Tensiunile induse de substrat (a) fără tensiune,  $\delta=0$ , (b) compresie,  $\delta < 0$ , (c) întindere  $\delta > 0$

În final, dacă parametrii reticulari sunt egali (Fig. 2.8) nu există nici un fel de tensiune, ceea ce reprezintă o situație ideală. În tabelul 2.2 este prezentată compatibilitatea cristalină a LSMO și a YBCO în raport cu o serie de substraturi monocristaline și metalice.

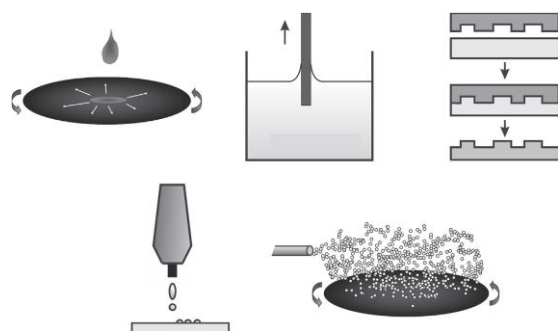
Tabelul 2.2 Datele structurale ale unor materiale utilizate ca și substraturi suport și straturi tampon

Substrat	Structura cristalină	Parametru de rețea	Tensiune de interfață LSMO (%)	Tensiune de interfață YBCO (%)
SrTiO <sub>3</sub>	cubică	0,3905	0,41	1,36
LaAlO <sub>3</sub>	Cubică/piroclor	5,36	-2,67	-1,58
MgO	cubică	0,421	7,6	8,5
Si	cubică	0,543	28,38	29,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hexagonal	a=0,47 c=1,29	18,30	19,07
Ni	CFC	3.52		-9,38
Strat tampon				
CeO <sub>2</sub>	cubică	0,541	-1,66	-0,70
Y:ZrO <sub>2</sub> (YSZ)	cubică	0,523	-5,16	-4,16
LSMO	cubică	0.875		

## 2.4 Metoda de depunere a filmelor subțiri

Depunerea din soluție a filmelor se poate realiza prin imersie (dip-coating), centrifugare (spin-coating), picurare (dipping) și pulverizare (spraying). Pentru obținerea filmelor din prezenta teză a fost utilizată metoda de centrifugare. În figura 2.9 sunt prezentate schematic metodele de depunere.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



**Fig. 2.9** Reprezentarea schematică pentru: a) centrifugare; b) imersare; c) litografie; d) printare; e) prin pulverizare (adaptată după [26])

### 2.4.1 Chimia soluției precursorare

Chimia soluției determină morfologia filmului. O vastă cunoaștere a chimia este necesară pentru a prepara o soluție precursoră optimă de depunere. Trebuie acordată atenție mai multor parametrii cum ar fi reactivitatea între precursori și solvent, omogenitatea soluției, presiunea vaporilor, umectarea solventului la suprafața substratului, produși de reacție, pH și vâscozitatea soluției etc.

Omogenitatea compozițională este de dorit pentru obținerea cu succes a filmului fără defecte. Striația este o problemă foarte frecventă asociată cu soluția eterogenă. Striație este o serie de crește care au ca rezultat variația grosimii filmului. Eterogenitate este asociată cu separarea porțiunii bogate în polimeri și a porțiunii deficitare în polimeri a soluției datorită prezenței atât a precursorilor polari, cât și a celor nepolari într-un sistem multicomponent. Prin urmare, un singur solvent cu ambele caractere este de dorit pentru a menține omogenitatea. Pentru de exemplu, 2-metoxietanolul având ambele caractere este un solvent utilizat pe scară largă.

Presiunea vaporilor solventului este un parametru important deoarece solventul determină grosimea filmului și rigiditatea acesteia. Alcoolii cu catenă scurtă sunt în general folosiți pentru filme mai subțiri, în timp ce alcoolii cu catenă lungă sunt pentru filme mai groase [27]. Alcoolii cu lanț scurt au tendință mai mare pentru a lăsa pelicula mai repede din cauza presiunii sale mai mari de vapori. Se generează o presiune mai mare a vaporilor forță capilară mai mare, care conduce precursorii în apropiere mai mare, provocând astfel mai mare reticulare între

precursori de oxid de metal. Această legătură încrucișată oferă rigiditate filmului, producând fisuri în film [28]. Pe de altă parte, solvenții cu presiune scăzută de vapori împiedică reacție de reticulare, rezultând filmul fără fisuri.

Vâscozitatea și concentrația soluției sunt alte variabile pentru a controla grosimea și producerea fisurilor pe tot parcursul filmului. Multe cercetări au demonstrat că concentrația mai mare a soluției a produs filme mai groase dar cu multe fisuri. Conform raportului de literatură, limita critică de grosime pentru film este guvernată de următoarea ecuație [29].

$$h = \frac{K_{IC}}{\sigma \Omega_C(\Sigma)} \quad (2.12)$$

unde:  $h$ -grosimea critică filmului;  $K_{IC}$ - intensitatea factorului de stress;  $\sigma$ - efortul de tracțiune;  $\Omega_C(\Sigma)$ - modulul Young's.

Ecuația descrie dependența grosimii critice de efortul de tracțiune exercitat asupra acesteia. Grosimea critică scade odată cu creșterea tensiunii de tracțiune. Grosimea critică a peliculei poate fi mărită prin utilizarea solvenților cu lanț mai lung. Energia de deformare este eliberată prin formarea de fisuri, dar această energie poate fi echilibrată prin aderență filmului la substrat. O aderență bună (substrat-film) poate oferi relaxare pentru producerea unui film mai gros. Prin urmare, modificarea suprafeței substratului înainte de depunere este necesară.

## 2.5 Procesul de cristalizare a filmelor

Filmul odată de depus este supus unui tratament termic cu rolul de a iniția nucleația și a duce la cristalizarea filmului care poate avea loc în două sau într-o singură etapă. Varianta de tratament termic în două etape cuprinde ca primă stadiu piroliza, care are loc la temperaturi cuprinse în intervalul 200-400°C. Controlul fenomenelor care au loc în timpul tranziției de la gel la fază intermediară este foarte important deoarece pierderea părții organice din rețeaua gelului în timpul tratamentului termic (piroliză) poate conduce la producerea unor fenomene nedorite. Urmează etapa de temperatura înaltă cuprinsă în intervalul 600-1100 °C în care are loc densificarea și cristalizarea filmului la faza oxidică dorită. În funcție de natura reactivului utilizat și de rampa termică, densificarea se poate petrece înaintea sau după etapa de cristalizare.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

În varianta de tratament termic într-o singură etapă filmul este încălzit direct la temperatura de cristalizare - când are loc simultan înlăturarea componentelor organice și cristalizarea, iar apoi este răcit brusc (quench).

Pentru a studia creșterea și nucleația proceselor din soluție se aplică abordarea teoretică utilizată în cazul cristalizării sticlelor. Etapa de nucleație poate fi omogenă, în cazul particular al filmelor subțiri crescute pe un substrat și are semnificația unei nucleații care are loc în toată masa. Nucleația heterogenă este favorizată energetic și are loc pe suprafața pe care se depune filmul amorf.

Din perspectivă termodinamică s-a demonstrat că forța motrice care guvernează transformările precursorului în oxid poate juca un rol semnificativ în definirea unei nucleații active, și prin aceasta, a microstructurii filmului. Diagrama prezentată în Figura 3.8 ilustrează diferența de energie liberă dintre filmul amorf, derivat din soluție, și faza oxidică cristalină. Se observă că sub temperatura de topire nucleația este favorizată din punct de vedere termodinamic în toată masa lui. Peste punctul de topire, faza lichidă este cea favorizată din punct de vedere termodinamic. Această diagramă este utilă pentru înțelegerea influenței pe care o are forța motrice ( $\Delta G_v$ - diferența de energie dintre stările amorse și cele cristaline) asupra procesului de transformare și astfel, asupra microstructurii filmului. Examinarea figurii indică faptul că forța motrice a cristalizării este determinată de energia liberă a celor două stări și de temperatura cristalizării.

Energia liberă a fazei amorse este mai mare decât cea a lichidului suprarăcit aflat la echilibru, datorită contribuțiilor la energia liberă a suprafeței specifice, a grupărilor hidroxilice reziduale și a volumului liber în exces. Din teoria clasică a nucleației și a creșterii, nucleația omogenă a unei cristalite sferice dintr-un film amorf, rezultă că variația energiei libere Gibbs,  $\Delta G_{\text{omog}}$  este dată de relația 1.2.

Pentru a interpreta comportarea la cristalizare a filmului sunt necesare doar câteva concepte de bază ale nucleației și cristalizării. Aceste concepte sunt descrise după cum urmează: (a) pe măsura ce forța motrice a cristalizării crește, nucleația în volum devine la fel de probabilă ca și nucleația la interfață; (b) pentru filmele care se transformă cu o forță motrice mai mică, înălțimea barierei de energie în diferitele etape ale nucleației este mai mare. Aceasta face ca nucleația la interfață să fie preferată nucleației volumice. Prin aceasta rolul substratului în a influența microstructura filmului crește; (c) efectul temperaturii de cristalizare asupra forței motrice și a nucleației trebuie luat în considerare atunci când se utilizează viteze mari de încălzire; procesele fizice care duc la densificarea și cristalizarea

filmului se produc la temperaturi mai mari; (d) dacă nu se utilizează tehnici de procesare rapidă cristalizarea filmului începe de obicei în timpul încălzirii, la temperatura de tratament termic. Astfel, pe măsură ce temperatura probei crește, o cantitate tot mai mare de energie devine disponibilă pentru a depăși bariera de nucleație, care nu este în mod necesar mai favorabilă din punct de vedere energetic.

## 2.6 Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de YBCO

În vederea obținerii filmelor epitaxiale supraconductoare de YBCO s-au utilizat două metode de preparare a soluției precursorare. În cele două metode s-au folosit acetati de ytriu, respectiv de cupru și trifluoroacetatul/acetatul de bariu ca și săruri metalice. Pentru obținerea unei soluții de depunere de bună calitate este esențială aducerea în soluție acestor precursori prin dizolvare în alcoolii și/sau acizi carboxilici. Adăugarea acizilor carboxilici este deosebit de importantă deoarece crește solubilitatea acetatilor în metanol precum și gradul de udare a soluției pe substraturi monocristaline.

### 2.6.1 Metoda YBCO-Prop-30%F

În prima metodă (YBCO-Prop) pentru dizolvarea precursorilor s-a utilizat metanolul și acidul propionic, astfel s-a obținut o soluția precursorare cu un caracter acid.

S-au utilizat ca și reactivi acetatii de ytriu- $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  și de cupru- $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ , respectiv trifluoroacetatul de bariu- $Ba(CF_3COO)_2 \cdot H_2O$  în raportul corespunzător stoichiometriei 1:2:3. Pentru aceasta, acetatii individuali au fost dispersați în metanol ( $CH_3OH$ ). În dispersiile astfel preparate s-a adăugat, sub agitare pe baia de ultrasunete, acid propionic în exces ( $C_2H_5COOH$ ). Pentru precursorul de cupru s-a adăugat și amoniac ( $NH_4OH$ ) până la limpezirea completă a soluției. Trifluoroacetatul de bariu a fost dizolvat în metanol ( $CH_3OH$ ).

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

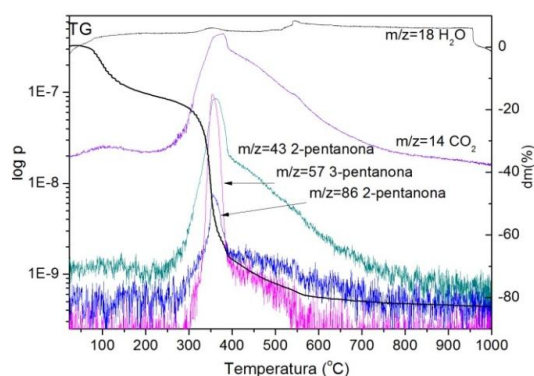
Amestecul format din cele trei soluții s-a omogenizat pe baia de ultrasunete timp de aproximativ 10 minute. Soluția a fost concentrată într-un rotoevaporator Büchi prin distilarea sub vid a metanolului (la temperatura băii de 58 °C și o presiune 306 mtorr) și a apei (la 75 °C și 154 mtorr) la un volum de aproximativ 5 ml, ceea ce corespunde unei concentrații totale calculate a cationilor de 1.5 M.

### 2.6.1.1. Caracterizarea precursorilor

Datorită faptului că aspectul esențial al transformării precursorului în materialul cu proprietăți dorite este tratamentul termic, importanța analizelor termice în special a analizei termogravimetrice și termodiferențiale este foarte mare. Din acest motiv s-au valorificat toate informațiile oferite de analizele termice cu privire la descompunerea termică a precursorilor utilizați pentru prepararea filmelor epitaxiale de YBCO.

#### a) Precursorul de ytriu-Y(Prop)<sub>3</sub>

Analiza TG-MS a pulberii precursorului de ytriu obținut din acetatul de ytriu dispersat în metanol (CH<sub>3</sub>-OH) și dizolvat în acid propionic (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH). Pulberea precursorului a fost obținută prin uscarea pe baie de ulei la 75 °C a soluției precursorului conform descrierii de mai sus.



**Fig. 2.10 (a)** Analiza TG-MS a precursorului individual pe bază de ytriu în aer, viteza de încălzire 10 °C/min

Analiza	TG <sub>exp</sub>	MS
Etape(°C)	dm(%)	Prođuși eliberați
20-150	11.5	H <sub>2</sub> O(m/z=18); CO <sub>2</sub> (m/z=44)
150-300	6	H <sub>2</sub> O(m/z=18)
300-780	64.3	CO <sub>2</sub> (m/z=44); 2-pentanonă (m/z=43, 86); 3-pentanonă (m/z=57).
780-1000	-	-

**Tabelul 2.3** Corelarea analizelor TG-MS pentru Y(Prop)<sub>3</sub>

În figura 2.10(a) se prezintă analizele TG-MS efectuate pe precursorul individual de ytriu, iar în tabelul 2.3b se prezintă corelarea pierderilor de masă

cu producții de descompunere înregistrați de spectrometrul de masă. S-au calculat pierderile teoretice de masă a precursorului de ytriu (Tab. 2.10b) care sunt în bună concordanță cu pierderile experimentale. S-a reușit creșterea de monocristale atunci când soluția precursoră a fost supusă unei distilări pentru a obține o suprasaturare și pentru a crea centri de nucleație. Structura cristalină a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal  $[Y(CH_3CH_2COO)_2] \cdot H_2O$  (Fig. 2.11). Structura moleculară este formată dintr-un complex bimetalic cu doi atomi de Y legați de două grupări propionat într-un mod triconectiv bimetalic, cu distanțele  $Y \cdots Y$  de 4.09 Å, fiecare metal purtând încă doi liganzi propionat bidentat și două molecule de apă. Numărul de coordonare pentru ionul de ytriu este 9. Moleculele de apă sunt implicate în legături de hidrogen intra și intermoleculare; o moleculă de apă dintr-un centru metalic formează o legătură intramoleculară de hidrogen cu un propionat - oxigen din celălalt centru metalic aparținând aceleiași moleculare și o interacțiune intermoleculară cu o unitate vecină.

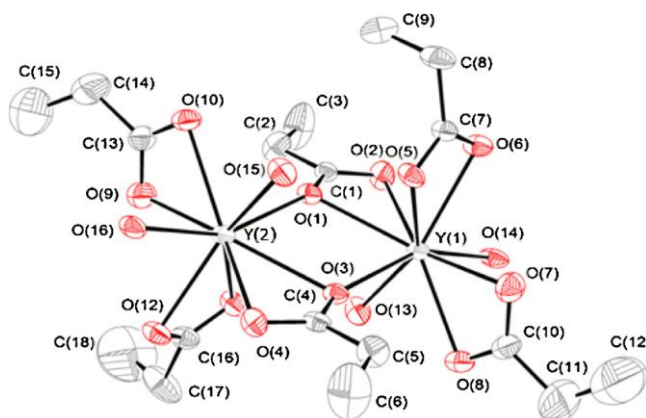


Fig. 2.11 Structura monocristalului de  $Y_2(CH_3CH_2COO)_6 \cdot xH_2O$  [29]

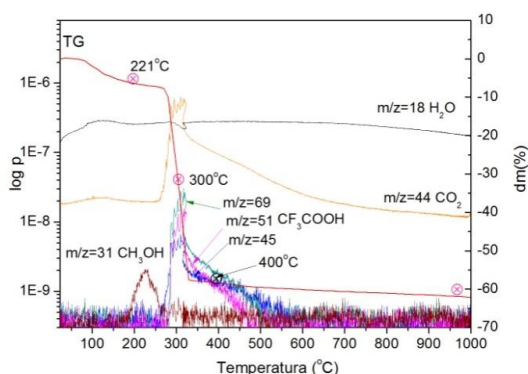
#### b) Precursorul de bariu

Analizele termice (TG-MS) efectuate pe pulberea precursorului de bariu obținut din trifluoroacetatul de bariu dizolvat în metanol. În figura 2.12(a) se prezintă analiza TG-MS a precursorului individual de bariu, iar în tabelul 2.4 se prezintă corelarea pierderilor de masă cu producții de descompunere înregistrați de spectrometrul de masă. Din spectrul de masă al descompunerii trifluoroacetatului de bariu se pot observa fragmentele corespunzătoare apei,  $CO_2$ ,  $CF_3COOH$ . Nu s-au detectat fragmente ionice corespunzătoare acidului



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

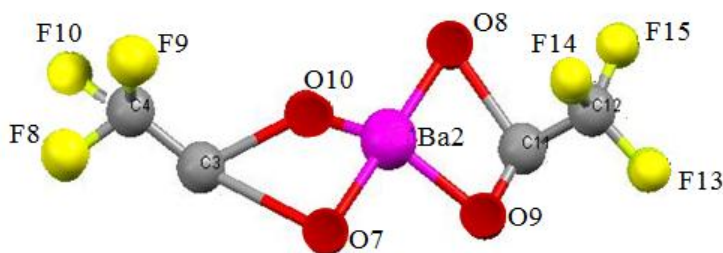
fluorhidric (HF). Structura moleculară în reprezentare 3D a  $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  este prezentată în Fig. 2.13.



**Fig. 2.12 a)** Analiza TG-MS a precursorului individual pe bază de ytriu în aer, viteza de încălzire 10 °C/min

Analiza	TG	MS
Etapa (°C)	dm(%)	Prođuși eliberați
20-156	8	$\text{H}_2\text{O}$ ( $m/z=18$ )
156-270	2	$\text{CH}_3\text{OH}$ ( $m/z=31$ )
270-370	52	$\text{CF}_3\text{COOH}$ ( $m/z=45, 51, 69$ ), $\text{CO}_2$ ( $m/z=44$ )
370-1000	-	-

**Tabelul 2.4** Corelarea analizelor TG-MS pentru Ba-TFA



**Fig. 2.13** Structura moleculară a compusului  $\text{Ba}(\text{TFA})_2$

### c) Precursorul de cupru

Analiza TG-MS a pulberii precursorului de cupru obținut din acetatul de cupru dispersat în metanol, dizolvat în acid propionic și în care s-a adăugat amoniac s-a realizat în aer la o viteză de încălzire de 10 °C/min (Fig. 2.11).

În Fig. 2.14(a) se prezintă analiza TG cuplată cu MS a pulberii precursorare de cupru realizate în aer, iar în tabelul 2.5 (b) se prezintă corelarea pierderilor de masă cu produșii de descompunere înregistrați de spectrometrul de masă. În atmosferă de aer abundența ionilor este mai mare prin creșterea maximelor  $m/z$

deoarece reacțiile se produc într-un interval mai îngust de temperatură (datorită prezenței oxigenului).

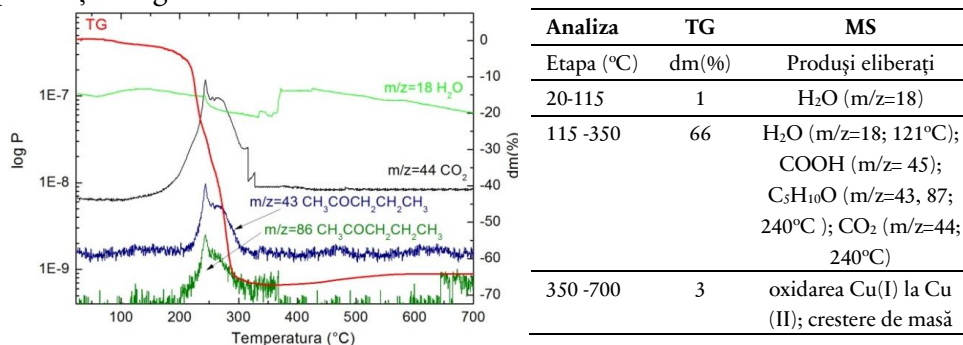


Fig. 2.14 Analiza TG-MS a precursorului individual pe baza de cupru;

Tabelul 2.5 corelarea analizelor TG- MS pentru Cu(Prop)

S-a reușit creșterea de monocristale atunci când soluția precursoră a fost supusă unor măsurători de relaxometrie RMN în scopul unui studiu de stabilitate în timp (îmbătrânire).

Unitatea structurală prin repetarea căreia se obține rețeaua tridimensională a celulei elementare a monocristalului  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Fig. 2.15) a fost determinată cu ajutorul difractometrului Bruker SMART APEX folosind un monocromator de grafit cu radiație Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Structura a fost rezolvată prin metoda directă SHELXS-97 și rafinată prin diferența succesivă Fourier.

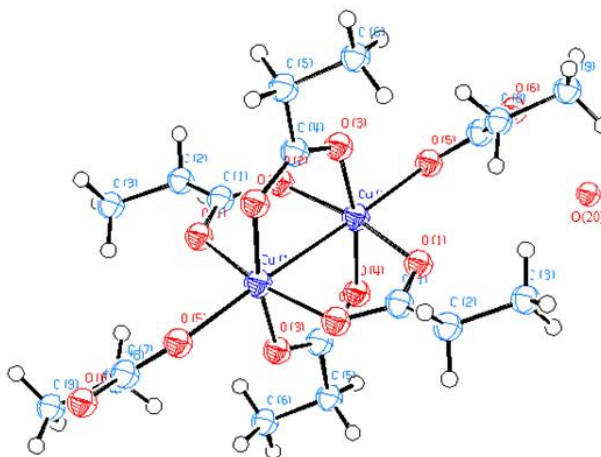


Fig. 2.15 Structura monocristalului de tip  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

Structura moleculară a fost indexată în baza de date *Cambridge Data Base* și a fost acceptată ca și un complex nou, având numărul de înregistrare **CCDC 809698**, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44-1223/336-033; E-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

Compusul cristalizează cu o moleculă de apă. Toți hidrogenii au fost atașați în pozițiile ideale pentru grupările CH<sub>3</sub>-, respectiv CH<sub>2</sub>-, cu excepția atomilor de hidrogen corespunzători apei de cristalizare care nu au fost incluși în rafinare deoarece structura cristalină nu converge spre datele folosite (prin aplicarea mai multor cicluri de rafinare nu se păstrează parametrii constanți).

Structura moleculară a complexului Cu(Prop)<sub>2</sub> este binucleară cu starea de oxidare 2<sup>+</sup> a cuprului. Numărul de coordinare al cuprului este 6 după o geometrie octaedrică, susținută de valorile unghiurilor de legătură 85-90° între O-C-O care sunt comparabile cu valoarea ideală de 90°. Fiecare ion de cupru este coordinat prin două grupări de propionat legate în punte, bidentat. Ionii de cupru sunt conectați prin patru grupări propionat, iar fiecare ion de cupru este coordinat de un acid propionic terminal având rolul de a stabiliza structura.

### 2.6.1.2. Caracterizarea pulberii precursorare de YBCO-Prop

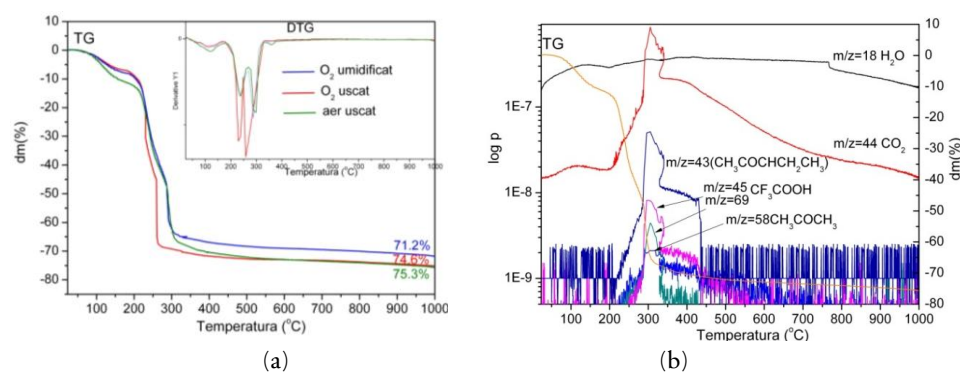
Analizele TG-MS pe pulberea precursorare s-au efectuat la o viteză de încălzire de 10 °C/min în aer și în atmosferă de oxigen uscat și umidificat.

Efectuarea analizei termice în atmosferă controlată permite studiul echilibrilor reacțiilor de descompunere termică. La procesele de descompunere (deshidratări, decarbonatări, etc.) disocierea probei începe în momentul în care presiunea de disociere depășește presiunea parțială a aceluiași gaz în imediata apropiere a probei de analizat. Dacă atmosfera din timpul tratamentului termic conține o concentrație mai mică de oxigen (aer), creșterea concentrației acestuia va duce la creșterea vitezei de descompunere. Din analiza TG-DTA (Fig. 2.16) se observă că la încălzirea progresivă a probei analizate au loc succesiv trei procese globale și anume un proces endoterm și două procese exoterme.

## Filme supraconductoare oxidice obținute prin metode chimice

**Tabelul 2.6** Corelarea analizelor TG-DTA-MS pentru descompunerea pulberii precursorare

Analiza	TG			MS
	dm(%)			
Etapa (°C)	aer	O <sub>2</sub> uscat	O <sub>2</sub> umed	Prođuși eliberați
20-180	10.5	9	9	H <sub>2</sub> O (m/z=18)
180-450	64	64.4	61.2	m/z = 45, 69 CF <sub>3</sub> COOH m/z = 44 CO <sub>2</sub> m/z = 58 CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> m/z = 43 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
450-800	1	1.2	1	oxidarea Cu(I) la Cu (II); creștere de masă
Total	75.3	74.6	71.2	



**Fig. 2.16** Curbele (a) TG Inserție: DTG; (b) DTA a pulberii precursorare tratate în aer, oxigen uscat și umidificat

### 2.6.1.3 Obținerea filmelor epitaxiale de YBCO-Prop pe substraturi monocristaline de STO

Pentru a obține filme epitaxiale de YBCO, soluția de depunere concentrată, obținută în prealabil, a fost depusă prin centrifugare pe substraturi monocristaline de SrTiO<sub>3</sub> (STO) la turații de 3000 rpm timp de 60 secunde. Înainte de depunere substraturile monocristaline de (100)STO au fost spălate în baia de ultrasunete în acetonă și în alcool 2-izopropilic timp de 10 minute, pentru eliminarea impurităților de pe suprafață. Filmele precursorare astfel depuse au

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

fost supuse unui tratament termic în două etape: în prima etapă – de piroliza, filmele au fost încălzite lent la 400 °C în atmosferă de oxigen umidificat (presiunea parțială a vaporilor de apă a fost de aproximativ 17 mTorr) pentru ca precursorii de tip propionat și trifluoroacetat să se descompună, iar în a doua etapă - de cristalizare, filmele au fost tratate până la 850 °C în atmosferă de amestec de N<sub>2</sub> și O<sub>2</sub> umidificat.

Tratamentul de temperatură joasă (piroliză) al filmelor precursore de YBCO obținute după procedeul MOD-Prop a avut loc în atmosferă de oxigen umidificat. Filmele au fost încălzite până la 80 °C cu 10 °C/min în atmosferă de oxigen uscat pentru eliminarea solventului din filmul crud. Atmosfera uscată până la 80 °C împiedică filmul crud (precursor) să absoarbă umiditatea atmosferică care ar deteriora suprafața filmului. De la temperatura de 80 °C până la 200 °C filmele au fost încălzite cu 2 °C/min, iar de la 200 °C până la 300 °C cu 0,5 °C/min. Această viteză mică de încălzire împiedică apariția fisurilor în film.

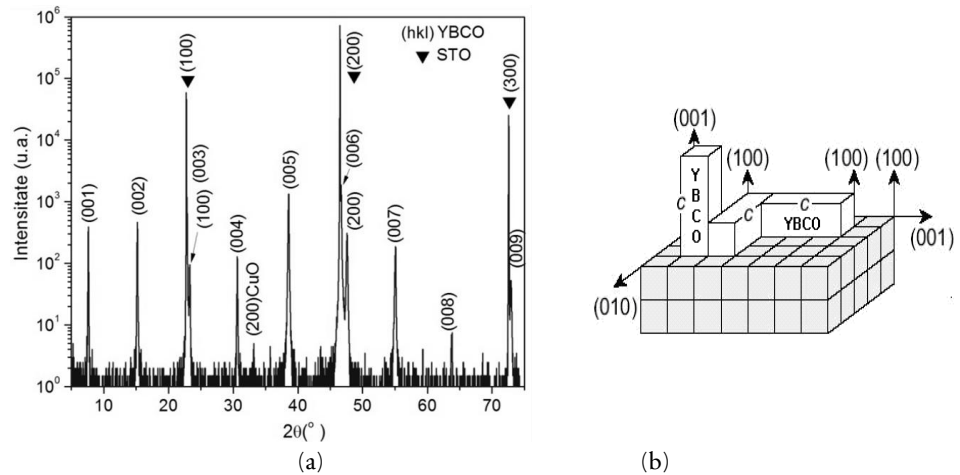
### 2.6.1.4 Caracterizarea structurală și morfologică a filmelor epitaxiale de YBCO

Caracterizarea filmelor subțiri de YBCO presupune două etape: în prima etapă – caracterizarea structurală și a gradului de epitaxie, prin intermediul difracției de raze X, și a doua etapă de investigare a morfologiei prin microscopia de forță atomică (AFM), microscopia electronică de baleaj (SEM) și microscopia electronică de transmisie (TEM).

Difractograma  $\theta-2\theta$ , (Fig. 2.17) după tratamentul final pentru filmul de YBCO/STO prezintă peak-uri de tip (00l) YBCO ceea ce indică o creștere epitaxială a filmului cu un grad înalt de epitaxie cu axa ,c' perpendiculară pe substrat (Fig. 2.17b). S-au identificat și peak-uri de tip (h00), ceea ce reprezintă o creștere a filmului de YBCO cu axa ,a' perpendiculară pe substrat.

Reprezentarea schematică a modului de creștere a filmelor epitaxiale de YBCO după planele (00l) și (h00) corespunzătoare axei ,c', respectiv axei ,a' perpendiculare pe substrat este prezentată în figura 2.17(b).

Pe lângă maximele de difracție atribuite compusului YBCO se observă și peak-urile corespunzătoare CuO crescut orientat. Această orientare preferențială a CuO este demonstrată prin apariția doar a reflexiei planului cristalin (200), corespunzătoare acestei faze.



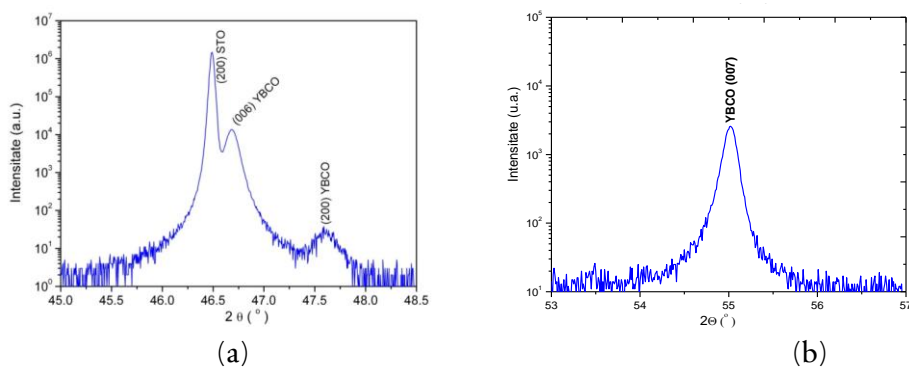
**Fig. 2.17** (a) Difractograma de raze X ale filmului de YBCO crescut epitaxial; (b) Reprezentarea schematică a modului de creștere a filmului epitaxial de YBCO

Oricum, prezența nanoinsulelor de CuO are un efect pozitiv asupra proprietăților de transport supraconductor a filmului de YBCO, ele reprezentând centri artificiali de „pinning” (ancorare a fluxonilor).

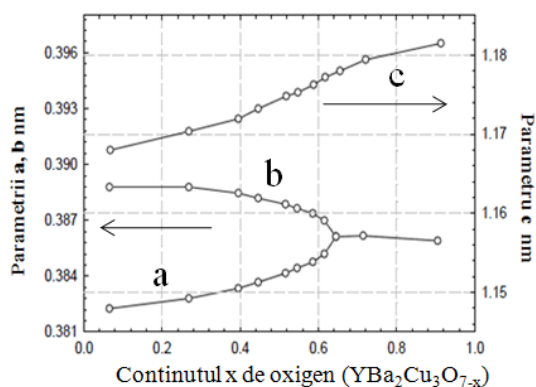
Într-o primă aproximație, raportul intensităților peak-urilor de difracție este proporțional cu fracția volumică a diverselor faze. Se poate estima concentrația volumică a cristalitelor cu axa ,a’ perpendiculară pe substrat ca fiind  $c = I(200) / I(006) \cdot 100 = 5.1\%$  din volumul celor cu axa ,c’ perpendiculară pe substrat, iar fracția volumică a cristalitelor de CuO este de 0.1% din volumul cristalitelor orientate cu axa ,c’ perpendiculară pe substrat. Relația de epitaxie care predomină dintre filmul epitaxial de YBCO și substrat este (001) YBCO // (001) STO.

Parametrul reticular ,c’ a fost determinat din poziția peak-ului corespunzător planului (007) (Fig.2.18b), obținându-se valoarea  $c = 11.676 \text{ \AA}$ . Din valorile parametrilor de rețea calculate pe baza difractogramelor din figurile 2.17(a) s-a obținut pentru parametrul cristalin ,a’ valoarea de  $3.809 \text{ \AA}$ . Din dependența parametrului reticular ,c’ de deficit de oxigen (Fig. 2.19) s-a determinat pentru filmele studiate un deficit de oxigen,  $x = 0.2$ , ceea ce corespunde formulei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  specifică fazei ortorombice supraconductoare.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



**Fig. 2.18** (a) Difractograma de raze X a filmului de YBCO 2θ cuprinsă între 45-48.5°; (b) difractograma de raze X a peak-ului (007) YBCO



**Fig. 2.19** Parametrii reticulari în funcție de conținutul de oxigen

Gradul de epitaxie este dat de eroarea standard a curbei de distribuție a cristalitelor în funcție de unghiul  $\omega$  dintre normala la suprafața substratului și normala la planul cristalin (005). Așa cum reiese din figura 2.18 lățimea la semiînălțime (FWHM-Full-Width-Half-Maximum) a curbei obținute prin scanare de tip  $\omega$  în jurul maximului (005) este de  $0,15^\circ$ , substratul monocristalin de STO având valoarea de  $FWHM=0.02^\circ$ . Acest fapt indică un grad înalt de epitaxie a filmului de YBCO.

Difracția de raze X în incidență razantă, GIXRD, este o tehnică care se folosește în studiul filmelor subțiri, atunci când se urmărește caracterizarea structurală a suprafeței filmului. Totodată, ea este folosită și pentru a extrage informații structurale din interiorul filmului la diferite adâncimi față de suprafața lui.

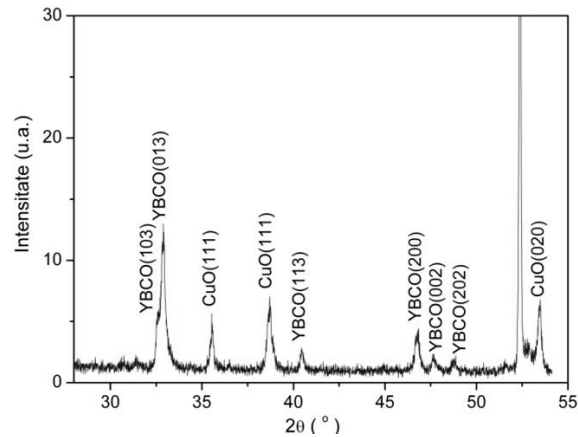


Fig. 2.20 Difractograma în incidență razantă a filmului de YBCO

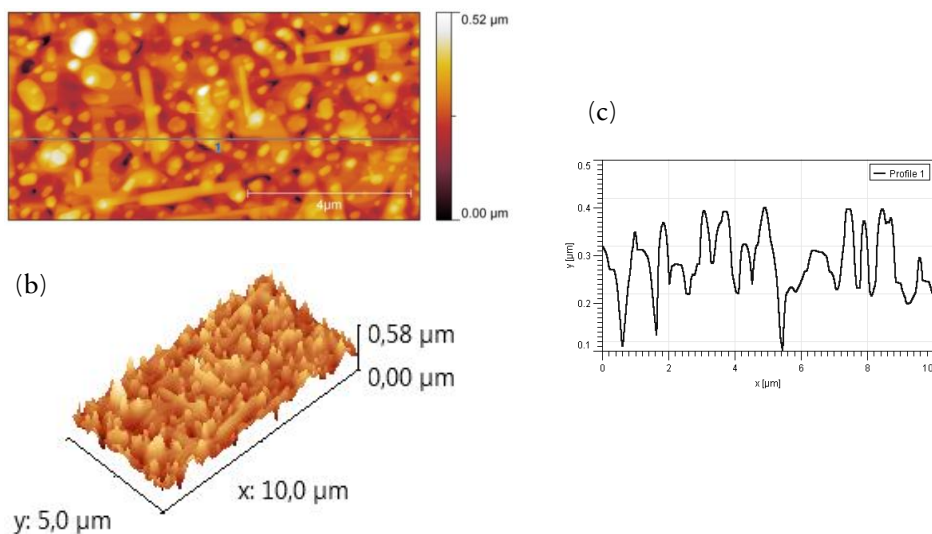
În figura 2.20 este prezentată difractograma obținută în incidență razantă pe un film de YBCO. Astfel, se observă că la suprafața filmului (adâncimea de penetrație a razelor X a fost aleasă în jurul valorii de 20-30 nm) există cristalite de YBCO în forma policristalină, precum și cristalite de CuO.

Morfologia suprafeței filmelor de YBCO depuse pe substraturi monocristaline de titanat de stronțiu (STO) a fost analizată cu microscopul de forță atomică (AFM), iar imaginile sunt prezentate în figura 2.21(a-b). Din imaginile astfel obținute se observă că suprafața prezintă o porozitate scăzută, iar gradul de coalescență este ridicat. Prezența porilor se datorează modului de creștere cu axa „a” perpendiculară pe substrat a filmelor de YBCO. În urma analizei imaginilor AFM s-a calculat o valoare a rugozității medii pătratice de 40 nm, precum și o valoare de 250-300 nm pentru distanța peak-to-valley (distanța dintre cel mai înalt și respectiv cel mai jos punct din cadrul unei linii analizate), reprezentată în figura 2.19(c) indicând o cristalizare avansată prin creșterea cristalitelor pe suprafața filmelor.

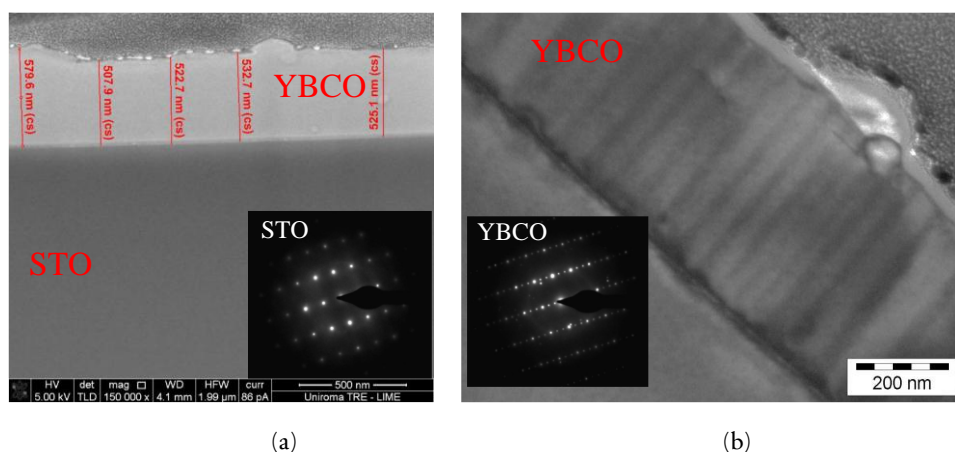
Formațiunile de formă aciculară observate pe suprafața filmului reprezintă cristalite de YBCO de tip “outgrowth” caracterizate de orientare diferită față de restul filmului și anume cu axa „a” perpendiculară pe substrat, fapt confirmat de măsurătorile de difracție de raze X. Grosimea filmelor supraconductoare de YBCO a fost determinată cu ajutorul microscopului electronic de transmisie (TEM) prin analizarea unei secțiuni transversale (Fig. 2.22). Din secțiunea transversală se poate observa că filmul are o compactitate bună și o porozitate foarte mică. S-a determinat o grosime a filmelor de aproximativ 570 nm.



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



**Fig. 2.21** Imaginile AFM pentru filmul epitaxial de YBCO în plan (a); (b) 3D; (c) Distanța peak-to-valley la filmul epitaxial de YBCO, Profilul 1



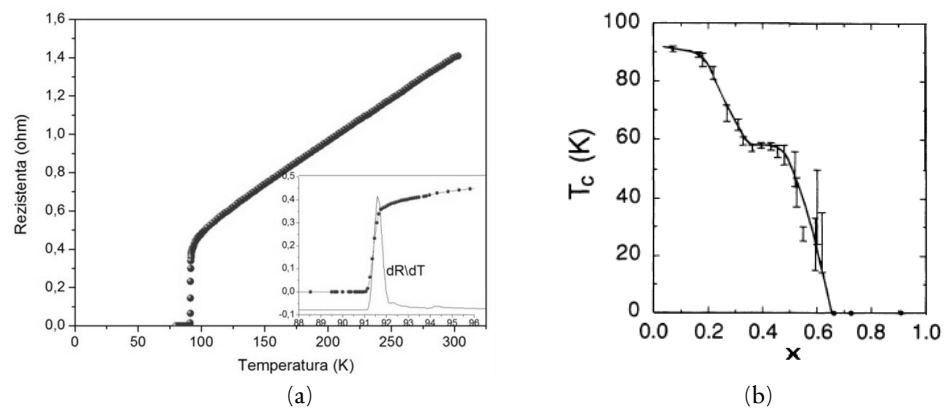
**Fig. 2.22** (a) Imaginea TEM -DualBeam în secțiune transversală; (b) Imaginea TEM prin difracție de electroni SAD; Ierșție (a) și (b): difractograma de electroni

Din secțiunea transversală prin difracție electronică-SAD (Specific Area of Diffraction) (Fig. 2.22b) se pot observa benzi de defecte longitudinale care apar datorită tensiunii care este indusă de diferența reticulară dintre substrat și filmul epitaxial de YBCO. S-au efectuat măsurători cristalografice specifice de determinare a difractogramelor de electroni a spațierii între planele cristalografic

(Insertie Fig. 2.20). Deoarece nu s-au înregistrat inele de difracție pe difractograma filmelor de YBCO indică o creștere epitaxială.

### 2.6.1.5 Caracterizarea electrică și magnetică a filmelor epitaxiale de YBCO

Pentru determinarea proprietăților supraconductoare s-au efectuat măsurători de rezistență  $R(T)$  și densități de curent critic  $J_c(B)$ . Dependența de temperatură a rezistenței electrice  $R(T)$  a fost determinată prin metoda celor patru contacte în intervalul de temperatură 77K - 300K și este prezentată în figura 2.23a. Temperatura critică de tranziție la starea supraconductoare a filmului epitaxial de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  este de 91.2 K, când rezistența devine zero  $T_c(R=0)$ . Filmele prezintă o comportare liniară a rezistenței în stare normală cu raportul  $R(300)/R(100)$  de aproximativ 2,33, ceea ce sugerează faptul că filmul supraconductor posedă un grad înalt de orientare cu axa  $c$  perpendiculară pe substrat. Lărgimea tranziției în faza supraconductoare este  $\Delta T=1,5K$  determinată din  $dR/dT$  (insertie figura 2.23(a)).



**Fig. 2.23** (a) Dependența de temperatură a rezistenței electrice, Insertie  $dR/dT$  în intervalul de temperatură 86 -96 K; (b)Dependența conținutului de oxigen în funcție de temperatura critică ( $T_c$ )

Pentru un deficit de oxigen de  $x = 0.2$  determinat din difracția de raze X, datele din literatură (Fig. 2.23b) prevăd o temperatură critică de 92 K, în bună concordanță cu valoarea determinată experimental. De asemenea, valoarea determinată experimental a parametrului de rețea  $a = 3.809 \text{ \AA}$  este în bună

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

concordanță cu valoarea de 3.822 Å prevăzută pentru un deficit de oxigen de  $x = 0.2$ .

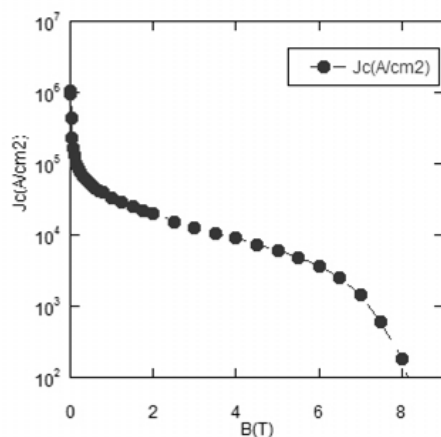


Fig. 2.24 Densitatea de curent critic în funcție de câmpul magnetic aplicat filmelor de YBCO

Din dependența densității de curent critic în funcție de câmpul magnetic aplicat pentru filmele epitaxiale de YBCO (Fig. 2.24) se obține o valoare a curentului critic la 77K și în câmp magnetic zero  $J_c(T=77K, B=0)$  de  $1.5 \cdot 10^6$  A/cm<sup>2</sup>.

### 2.6.2 Metoda YBCO-Prop – fără fluor

În ultimii ani mai multe grupuri de cercetare au investigat diverse soluții precursoare fără conținut de fluor pentru obținerea filmelor supraconductoare de YBCO cu performanțe sporite, în condiții optime [31].

Dezavantajul privind utilizarea soluțiilor precursoare fără conținut de fluor în vederea obținerii de filme supraconductoare de YBCO este apariția carbonaților, în special a carbonatului de bariu ( $BaCO_3$ ), în timpul descompunerii termice a precursorilor. Carbonatul de bariu este un compus foarte stabil, care se descompune la temperaturi mai ridicate de 1200 °C. În plus, prezența  $BaCO_3$  în filme, după descompunerea termică a precursorilor, duce la formarea de filme policristaline de YBCO. Astfel că, pentru a obține filme epitaxiale de YBCO, trebuie evitată formarea  $BaCO_3$ .

Din punct de vedere practic se utilizează soluții precursoare fără conținut de fluor. Ca și reactivi s-au folosit acetatii de ytriu- $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  și de cupru-

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , respectiv acetatul de bariu- $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  în raportul corespunzător stoichiometriei 1:2:3.

În vederea obținerii unei soluții precursorare acetații metalici au fost dispersați în metanol și dizolvați în exces de acid propionic sub agitare continuă. În soluția finală s-a adăugat glicerol ( $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$ ) pentru a crește vâscozitatea și, implicit, grosimea filmelor după tratamentul termic de cristalizare. S-a stabilit conținutul optim de glicerol pentru a obține soluții omogene și a obține o stabilitate mare. După această etapă soluția a fost concentrată într-un rotoevaporator Büchi prin distilarea sub vid a metanolului și a apei la un volum de aproximativ 5 ml, ceea ce corespunde unei concentrații totale calculate a cationilor de 1.5 M. Soluția precursorare pentru depunerea filmelor subțiri de YBCO trebuie să posede o concentrație și o vâscozitate care să asigure o grosime cât mai mare a filmelor supraconductoare rezultate în urma tratamentului termic. Avantajul utilizării acestor metode constă în prepararea relativ simplă a soluției precursorare cu conținut zero de fluor față de metoda care folosește doar trifluoroacetați, ceea ce o face scalabilă industrial și prietenoasă din punctul de vedere al mediului.

### 2.6.2.1 Caracterizarea pulberii precursorare

Caracterizarea pulberii precursorare s-a realizat prin analize termice TG-MS în oxigen umed (15 l/h) cu o viteză de încălzire de 10 °C/min. Din analiza TG-MS (Fig. 2.25) se observă că la încălzirea progresivă a probei analizate au loc succesiv două procese globale și anume un proces endoterm și un proces exoterm. În intervalul de temperatură 20 °C – 250 °C – prima etapă de descompunere – curba DTA prezintă la temperatura de 110 °C un peak endoterm. Acest proces endoterm este însoțit pe curba termogravimetrică de o pierdere de masă de 43%, ceea ce corespunde apei adsorbite și a apei de coordinare. Prin măsurătorile MS se confirmă ca această pierdere de masă este atribuită evaporării apei adsorbite ( $m/z=17$ ).

Produșii gazoși degajați în acest interval de temperatură sunt  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ), apă ( $m/z = 17$ ), 2-pentanonă ( $m/z=43$ ) și 3-pentanonă ( $m/z=29, 57$ ) (Fig. 2.25). Prezența pentanonei demonstrează formarea unor compuși de tip propionat.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

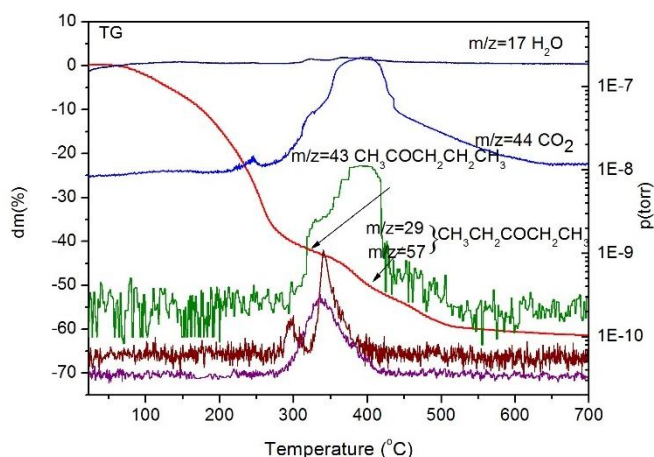


Fig. 2.25 Rezultatele măsurătorilor TG-MS efectuate pe gelul uscat de YBCO oxigen umidificat

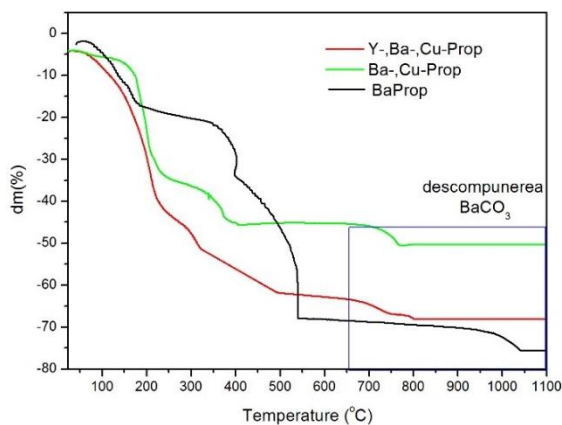


Fig.3.26 Analizele TG pentru precursorii de YBCO

Dezavantajul major privind utilizarea acetatului de bariu ca și precursor de Ba în soluțiile precusoare de YBCO este apariția carbonatului de bariu ( $\text{BaCO}_3$ ) în timpul descompunerii termice a precursorilor. Pentru a afla temperatura la care precursorii de tip acetati metalici se descompun termic, pulbera precursorului de bariu, precum și pulberile precursorilor de – Cu și – Ba s-au studiat prin analiză termică (TG). Analizele termogravimetrice au fost efectuate cu o viteză de încălzire de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , atât în atmosferă de  $\text{O}_2$  umidificat.

Pentru precursorul individual de bariu descompunerea părții organice se finalizează la temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Peste această temperatură curba TG nu mai

prezintă variație de masă până la 1050 °C, ceea ce indică un compus stabil, cu masă constantă. De la această temperatură, se observă o pierdere de masă ce marchează începutul descompunerii carbonatului de bariu, descompunere care se finalizează peste temperatura de 1100 °C, în concordanță cu literatura de specialitate.

Pulberea precursoră de –Ba și –Cu evidențiază faptul că descompunerea părții organice se finalizează la temperatura mai joasă (450 °C) decât precursorul individual de bariu, iar descompunerea BaCO<sub>3</sub> are loc la temperatura de 850 °C. Scaderea temperaturii de descompunere a BaCO<sub>3</sub> se poate explica prin faptul că CuO rezultat din descompunerea precursorului de –Cu are rol de a decarbonata BaCO<sub>3</sub> prin formarea BaCuO<sub>2</sub>. Efectul CuO asupra BaCO<sub>3</sub> a fost demonstrat și de Itoh și col [32].

În vederea obținerii filmelor subțiri supraconductoare, soluția precursoră de YBCO (cu conținut zero de fluor) cu o concentrație de 1.5M și un conținut de 10% vol. glicerol a fost depusă prin centrifugare pe substraturi monocristaline de SrTiO<sub>3</sub> (STO).

Substraturile monocristaline de STO au fost curățate în baia de ultrasunete cu acetona și apoi în metanol timp de 10 min). Această spălare are rolul de a elimina posibilele impurități sau contaminări de pe suprafață. Filmele astfel obținute au fost supuse unui tratament termic într-o singură etapă conform diagramei de tratament prezentat în figura 2.27.

Stabilirea și optimizarea tratamentului termic în vederea obținerii filmelor epitaxiale de YBCO cu bune proprietăți supraconductoare s-a efectuat pe baza analizelor termice TG-DTA. Analizele termice sunt deosebite de importante deoarece cu ajutorul lor se pot stabili etapele de descompunere a soluției precursoră. Pentru stabilirea unui tratament termic în vederea obținerii filmelor epitaxiale de YBCO trebuie optimizării următorii parametrii: viteza de creștere a temperaturii, atmosfera și temperatura. După cum se poate observa din enumerarea de mai sus, optimizarea unui tratament termic necesită timp și multe probe de caracterizat.

### 2.6.2.2 Obținerea filmelor epitaxiale de YBCO

Tratamentul termic într-o singură etapă cuprinde trei regiuni principale: *prima regiune* de piroliză (temperatura joasă, 600 °C), în timpul căreia soluția

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

precursorii se descompun în compuși intermediari necesari pentru obținerea filmelor de YBCO; *a doua regiune* de cristalizare sau tratamentul termic de temperatură înaltă în care cristalizează compusul YBCO și *regiune treia* – regiunea de oxigenare. Acest palier la 450 °C se face pentru a asigura necesarul de oxigen pentru formarea fazei ortorombice (supraconductoare) a filmului de YBCO.

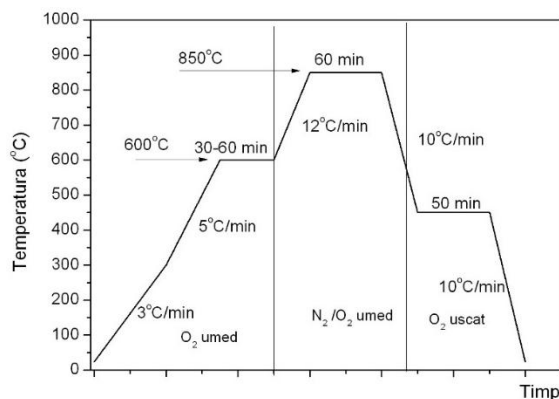
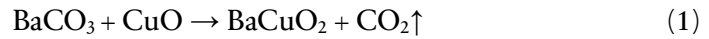


Fig. 2.27 Diagrama de tratament termic a filmelor de YBCO fara continut de fluor

Pentru a studia descompunerea și evoluția benzilor de vibrație în timpul tratamentului termic filmele au fost răcite brusc de la diferite temperaturi (23 – 500 °C) și analizate cu spectrometrul FT-IR (Fig. 2.28). Spectrele astfel înregistrate sunt prezentate în figura 2. Filmele au fost racite brusc la diferite temperaturii conform diagramei de tratament termic prezentată în figura 2.27. Spectru FT-IR pentru filmul precursor (23 °C) prezintă modurile de vibrație corespunzătoare propionatilor COO simetric/ asimetric de la 1417 și 1552  $\text{cm}^{-1}$ . O dată cu creșterea temperaturii se poate observa că intensitatea benzilor de absorbție corespunzătoare părții organice scade în intensitate, ceea ce demonstrează descompunerea treptată a acestora. Peste temperatura de 300 °C partea organică este complet descompusă deoarece nu se mai observă modurile corespunzătoare acestora.

În intervalul de temperatură 600-700 °C apare în spectrul FT-IR un nou mod de vibrație la 1416  $\text{cm}^{-1}$  corespunzătoare carbonatului ( $\text{CO}_3^-$ ). Odată cu creșterea temperaturii (750°C), intensitatea benzilor de absorbție corespunzătoare carbonatului scade. Această scădere se explică prin descompunerea treptată a acestuia. Descompunerea  $\text{BaCO}_3$  poate avea loc prin reacția acestuia cu CuO în atmosferă umidificată de oxigen și azot la temperatura de 750 °C (ecuația 1).

## Filme supraconductoare oxidice obținute prin metode chimice



Acestă temperatură este semnificativ mai mică decât temperatura eutectică (926 °C) din diagrama de fază CuO-BaCuO<sub>2</sub> raportată pentru materialul masiv. Din diagrama de faza BaCO<sub>3</sub> – CuO (Fig. 2.29) pentru filme subțiri s-a obținut un eutectic de  $T_e = \sim 620$  °C în flux de azot. Temperatura  $T_1 = 750$  °C reprezentată pe digrama corespunde unei raport Ba/Cu de 2/3, care este raportul optim pentru a obține filme supraconductoare de YBCO cu stoechiometrie bună. Această temperatură  $T_1$  este în bună conformitate cu temperatura la care dispare modul de vibrație CO<sub>3</sub> corezpunzatoare BaCO<sub>3</sub>.

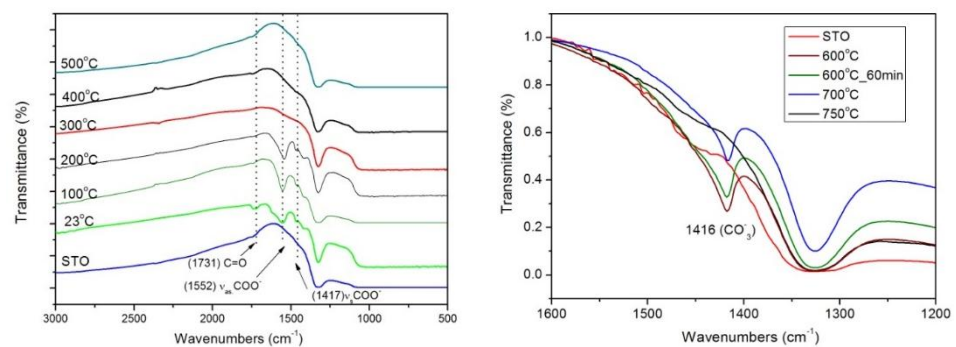


Fig. 2.28 Spectrele FTIR pentru filmele de YBCO tratate termic la diferite temperaturi

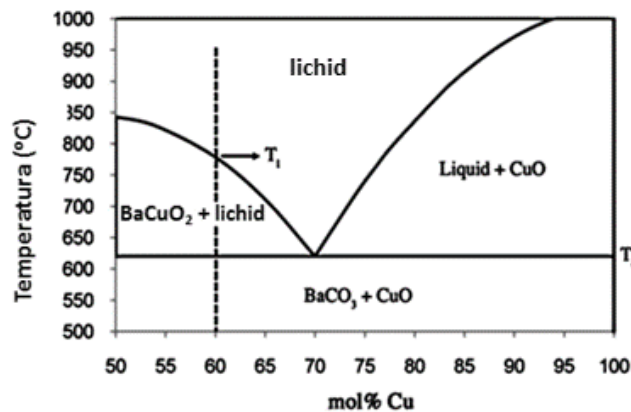


Fig. 2.29 Diagrama de fază binară BaCO<sub>3</sub>-CuO [33].

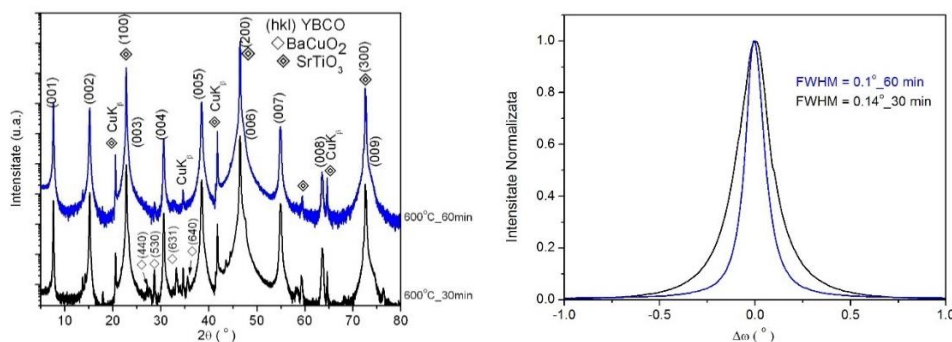


### 2.6.2.3 Caracterizarea structurală a filmelor epitaxiale de YBCO

Caracterizarea structurală a filmelor de YBCO depuse din soluția precursoră fără conținut de fluor s-a efectuat cu ajutorul difracției de raze X (Fig.2.30). Difractogramele de raze X pentru filmele tratate termic cu un palier la 600 °C timp de 30 și 60 min sunt prezentate în figura 2.30. S-a observat prezenta reflexiilor de tipul (00l), indiferent de durata palierului de la 600 °C, ceea ce sugerează creșterea orientată a filmelor cu un grad înalt de epitaxie cu axa ,c' perpendiculară pe substrat.

Pe lângă maximele de difracție atribuite compusului YBCO se observa și peak-urile corespunzătoare fazei BaCuO<sub>2</sub> pentru filmele tratate termic cu un palier la 600 °C timp de 30 min. Acesta observație ne indică importanța duratei palierului.

Studiile de literatura demonstrează o posibilă reacție dintre BaCO<sub>3</sub> și CuO cu formare de BaCuO<sub>2</sub>. Nu s-au observat maxime de difracție corespunzătoare BaCO<sub>3</sub>. Acest fapt este în bună concordanță cu analizele FT-IR, unde nu s-au înregistrat moduri de vibrație corespunzătoare carbonatului.



**Fig. 2.30** (a) Difractograma  $\theta - 2\theta$  a filmului de YBCO tratat termic într-o singură etapă (b) curbei de distribuție a cristalitelor în funcție de unghiul  $\omega$  dintre normala la suprafața substratului și normala la planul cristalin (005)

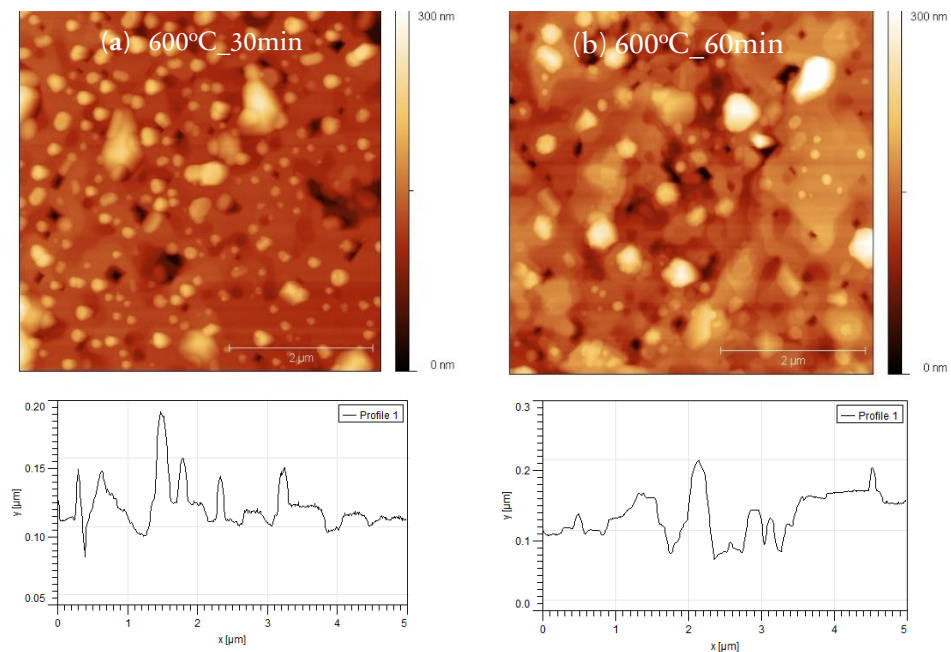
Parametrul reticular ,c' a fost determinat din poziția peak-ului corespunzător planului (007), obținându-se valoarea  $c = 11.696 \text{ \AA}$  și  $c = 11.685 \text{ \AA}$  pentru 30 min și respectiv 60 min timp de piroliza. Aceste valori sunt foarte apropiate de valoare teoretică de  $c = 11.680 \text{ \AA}$ .

Gradul de epitaxie este dat de eroarea standard a curbei de distribuție a cristalitelor în funcție de unghiul  $\omega$  dintre normala la suprafața substratului și normala la planul cristalin (005). Așa cum reiese din figura 2.30 (b), lățimea la

## Filme supraconductoare oxidice obținute prin metode chimice

semiînălțime (FWHM-Full-Width-Half-Maximum) a curbei obținute prin scanare de tip  $\omega$  în jurul maximului (005) este de  $0,14^\circ$  pentru filmul tratat la  $600^\circ\text{C}$  timp de 30 min și  $0,1^\circ$  pentru 60 min. Acest fapt indică un grad înalt de epitaxie a filmului de YBCO.

Morfologia suprafeței filmelor de YBCO depuse pe substraturi monocristaline STO a fost analizată cu microscopul de forță atomică (AFM), iar imaginile sunt prezentate în figura 2.31(a-b). Din imaginile AFM astfel obținute se observă că suprafața prezintă o porozitate scăzută, iar gradul de coalescență este ridicat. Rugozitatea suprafeței scade de la 38 nm pentru o durată de piroliza de 30 min la 27 nm pentru un timp de piroliză de 60 min la  $600^\circ\text{C}$ .



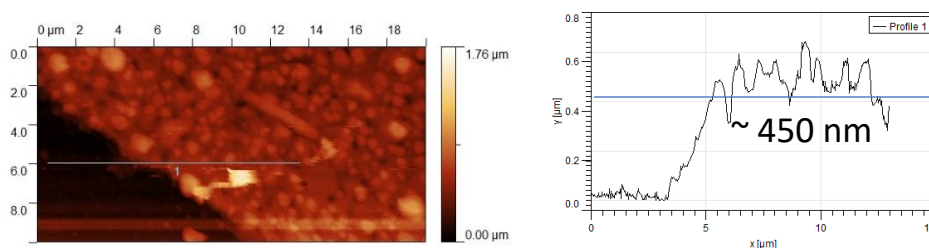
**Fig. 2.31** Imaginile AFM pentru filmul epitaxial de YBCO și profilul unei linii analizate

În urma analizei imaginilor AFM s-a determinat distanța peak-to-valley (distanța dintre cel mai înalt și respectiv cel mai jos punct din cadrul unei linii analizate) ca fiind de 200 nm pentru 30 min și 100 nm pentru 60 min timp de piroliza tratat termic la temperatura de  $600^\circ\text{C}$  (Fig. 2.31) indicând o cristalizare avansată prin creșterea cristalitelor pe suprafața filmelor.

Grosimea relativă a filmelor a fost determinată cu ajutorul microscopului de forță atomică. Pentru efectuarea acestui tip de măsurători filmele au fost terasate

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

chimic. Pentru efectuarea treptei (terasei) o parte din suprafața filmului (aproximativ 60 %) a fost acoperită și protejată cu o rășină, iar restul filmului a fost atacat cu o soluție de acid azotic ( $\text{HNO}_3$ ). Soluția de  $\text{HNO}_3$  a fost preparată prin diluarea acidului cu apă distilată într-un raport volumic de 1:10. După ce filmul a fost complet îndepărtat de pe substratul monocristalin de STO rășina protectoare a fost eliminată prin spălare cu acetonă. Din profilul imaginii obținute la AFM (Fig. 2.32) s-a determinat o grosime a filmelor de aproximativ 450 nm.



**Fig. 2.32** Imaginea AFM unei terase realizate și profilul unei linii de analizat a filmului de YBCO

Măsurarea rezistenței electrice a filmului în funcție de temperatură s-a făcut utilizând metoda celor patru contacte. Măsurătorile au fost realizate în intervalul de temperatură 77K – 300K (Fig. 2.33) . Temperatura critică de tranziție la faza supraconductoare unde rezistența este zero  $T_c(R=0)$  a filmelor de YBCO este în jur de 89 K. Densitatea de curent critic a fost determinată prin măsurători magnetice utilizând un magnetometru de tip SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Măsurătorile au fost efectuate într-un interval de temperatură cuprins între 5K și 300K. Din dependența momentului magnetic de temperatură s-a determinat densitatea de curent critic (77K), prin aplicarea modelului Bean. S-a reprezentat grafic densitatea de curent critic în funcție de temperatură prezentată în figura 2.34, pentru filmul tratat termic cu un palier la 600 °C timp de 60 min. S-a obținut o valoare a densității de curent critic ( $J_c$ ) la 77K de 1 MA/cm<sup>2</sup>.

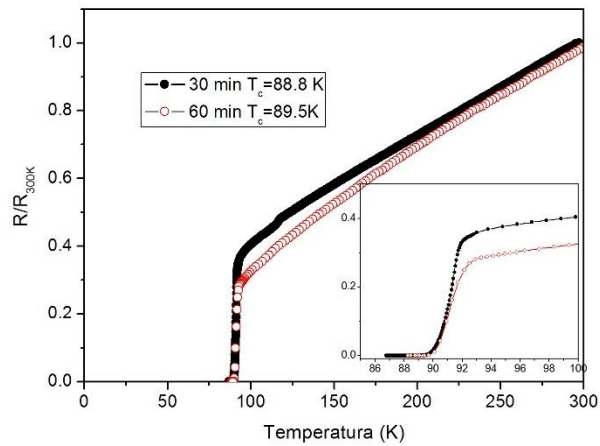


Fig. 2.33 Dependența de temperatură a rezistenței electrice

În literatura de specialitate valoare maximă obținută utilizând soluții cu conținut zero de fluor este de  $1-1.5 \text{ MA/cm}^2$ .

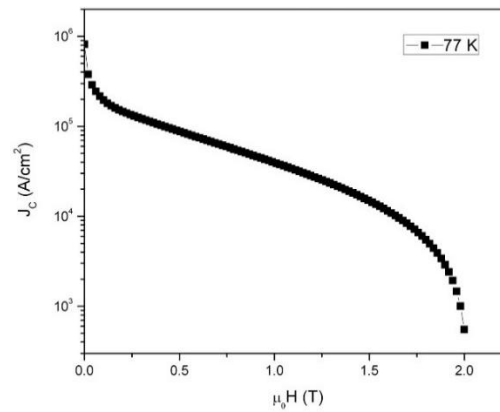


Fig. 2.34 Dependența curentului critic de temperatură conform modelului Bean

### 2.6.3 Filme nanocompozite de YBCO cu centrii de pinning ex-situ prin metode chimice

Supraconductorii pe bază de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  prezintă o gamă largă de aplicații în transport de energie electrică, dispozitive medicale, și de telecomunicații. Una dintre cele mai importante cerințe pentru aplicațiile practice ale

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

supraconductorilor de temperatură înaltă în transport de energie electrică este valoarea ridicată a densității de curent critic  $J_c$ . Pentru a mări performanțele cablurilor supraconductoare în campuri magnetice intense este necesară blocarea mișcării vortexurilor prin crearea în filmul supraconductor a unor nanoinclusiuni care au rolul de fixare/ancorare (pinning) a vortexurilor [34].

În ultimii ani, au fost raportate în literatură studii cu privire la ancorarea magnetică a filmelor epitaxiale de YBCO prin utilizare compușilor cu proprietăți magnetice ex.  $\text{GaFeO}_3$ ,  $\text{YFeO}_3$  [35]. În acest caz forța de ancorare este datorată interacțiunii atractive dintre câmpul magnetic generat în jurul nanoinclusiunii magnetice (centrul de magnetic de ancoraj) și momentul magnetic al vortexului.

Pentru obținerea soluției precursorare nanocompozite de YBCO s-au folosit ca și precursori acetatii de ytriu  $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  și de cupru  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  și trifluoroacetatul de bariu  $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  în raportul corespunzător stoechiometriei 1:2:3. Mai multe detalii despre metoda de preparare a soluției precursorare de YBCO au fost detaliate în paragraful 2.6.1.

Pentru prepararea nanoparticulelor de  $\text{GaFe}_2\text{O}_4$  s-a utilizat metoda solvotermală prin descompunerea sărurilor de tip acetilacetonat de galiu și fier în prezență de trietilenglicol timp de 2, respectiv 3 ore.

Pentru obținerea filmelor nanocompozite de YBCO-x% mol. GFO soluția de depunere s-a obținut prin amestecarea soluției de precursorare de YBCO cu diferite volume din soluție coloidală de GFO (corespunzătoare 5-10% mol.), iar amestecul astfel obținut s-a omogenizat pe baia de ultrasunete.

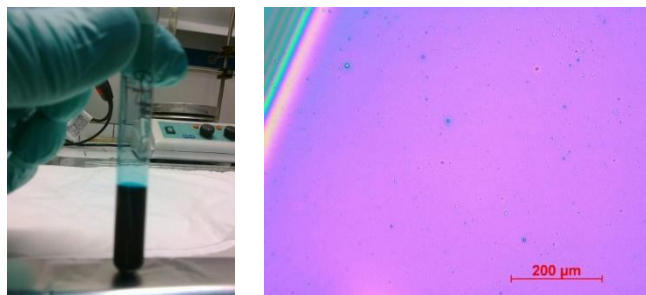
Pentru a obține filme epitaxiale compozite, YBCO-GFO, soluția de depunere obținută în prealabil, a fost depusă prin centrifugare pe substraturi monocristaline de  $\text{SrTiO}_3$  (STO) la turații de 3000 rpm timp de 60 secunde. Filmele precursorare astfel depuse au fost supuse unui tratament termic în două etape: în prima etapă – de piroliza, și a doua etapă de cristalizare.

După tratamentul termic de joasă temperatură (piroliză) filmele compozite YBCO-GFO au fost analizate cu ajutorul microsopului optic. Imaginile optice sunt prezentate în Fig. 2.35. Pentru filmul de 10% mol. GFO, filmul este continuu, nu prezintă fisuri și/sau pori.

(a)

(b)

## Filme supraconductoare oxidice obținute prin metode chimice



**Fig. 2.35** (a) Soluția precursoră de YBCO-10%mol. GFO ;(b) Imaginea optică pentru filmul cu 10%molare de Nps GFO tratat termic la 400 °C

După tratamentul termic final, filmele au fost caracterizate structural prin difracție de raze X. Măsurătorile de difracție de raze X de tipul  $\theta$ - $2\theta$  (Fig.2.36) au pus în evidență faptul că filmele compozite YBCO-GFO au crescut epitaxial pe substraturile monocristaline de (001)STO, indiferent de gradul de dopare cu GFO. Se poate observa faptul că singurele reflexii prezente în spectrele de difracție sunt cele de tipul (00l), ceea ce demonstrează că filmele de YBCO sunt orientate cu axa c perpendiculară pe substrat. Pe lângă maximele de difracție corespunzătoare YBCO, se mai poate observa și maxime de difracție corespunzătoare  $\text{GaFeO}_3$  și  $\text{YFeO}_3$ . Prezența compusului de  $\text{YFeO}_3$  demonstrează reactivitatea ionilor de ytriu din compusul YBCO față de ionii de fier din  $\text{GaFeO}_3$ .

Morfologia filmelor de YBCO dopate cu diferite concentrații de GFO a fost studiată prin microscopie de forță atomică. În figura 2.37(a-b) este prezentată imaginea AFM înregistrată pe filmul de YBCO dopat cu 10%mol. GFO, cât și profilul unei linii de analizat. Imaginea AFM arată că filmul depus este continuu, având o rugozitate de 25 nm. De asemenea se pot observa formațiuni aciculare corespunzătoare cristalitelor crescute cu axa a perpendiculară pe substrat.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

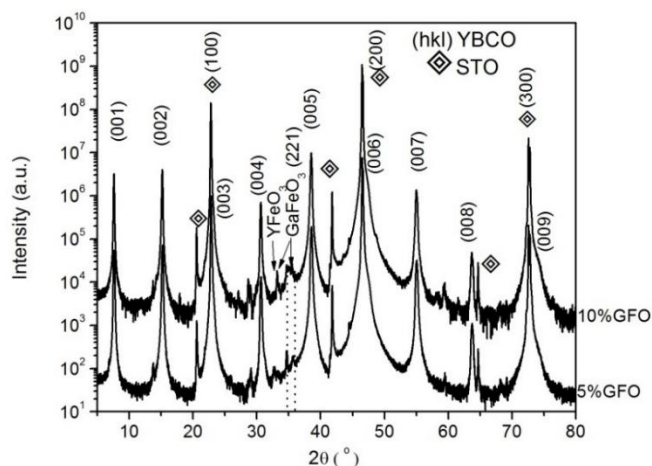


Fig. 2.36. Difractograma  $\theta$ - $2\theta$  a filmelor compozite de YBCO-GFO cu 5% și 10% mol.

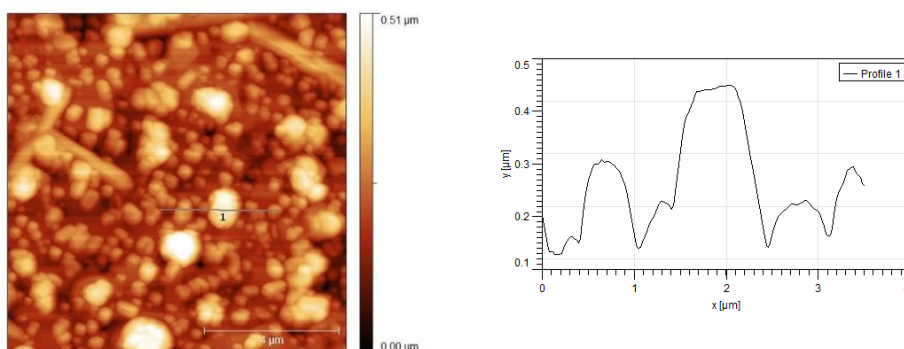


Fig. 2.37 Imaginea AFM și profilul unei linii de analizat pentru filmul compozit YBCO-10%GFO

Prin analizarea secțiunii transversale cu ajutorul microscopului electronic prin transmisie (TEM) se poate observa că filmul are o compactitate bună și nu se observă pori. Imaginea TEM la interfața dintre substratul monocristalin STO și filmul compozit de YBCO-10%mol GFO demonstrează creșterea epitaxială a filmului cu axa  $c$  perpendiculară pe substrat (Fig. 2.38).

Din harta distribuției elementelor obținute din TEM-EDX se poate observa o distribuție omogenă atât pentru elementele Y, Ba, Cu și O, cât și pentru Ga și Fe. Distribuție omogenă pentru Ga și Fe demonstrează reacția dintre ionii de  $Y^{3+}$  și  $Fe^{3+}$  și formarea  $YFeO_3$ , confirmată și prin difracție de raze X.



## Filme supraconductoare oxidice obținute prin metode chimice

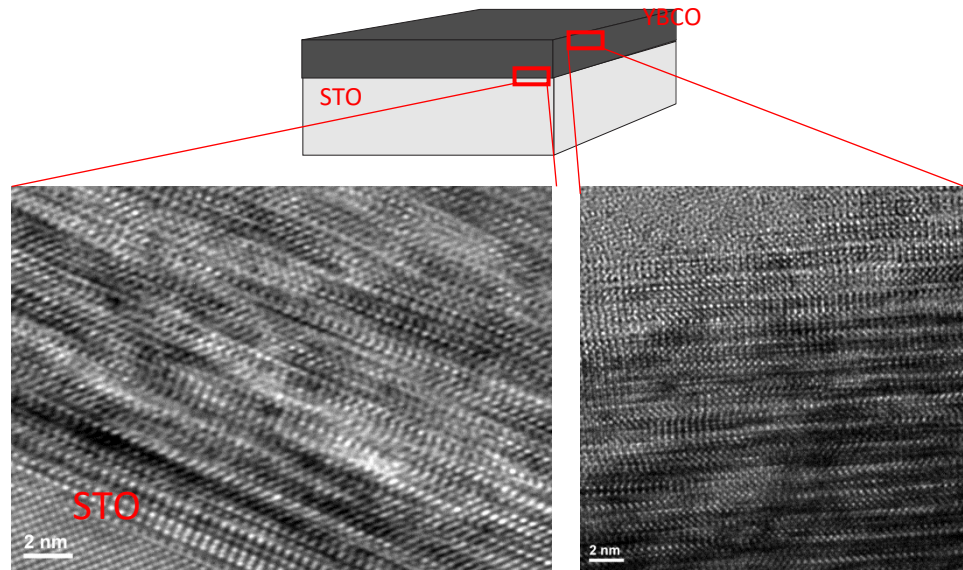


Fig. 2.38 Imagine TEM în secțiune transversală a filmului compozit de YBCO-10%mol. GFO;

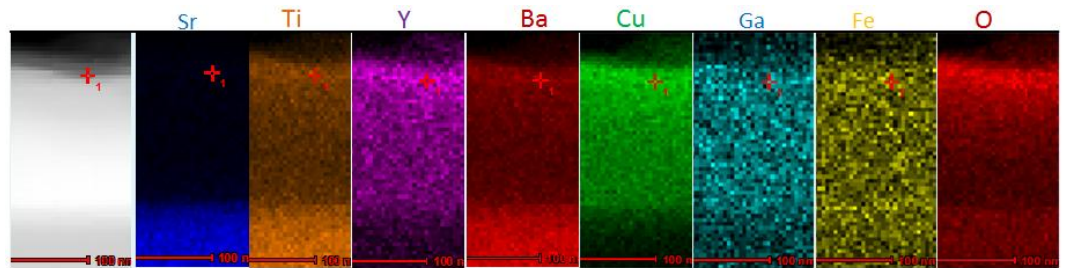


Fig 2.39 Hartile chimice elementală (STEM) - distribuția elementelor chimice dintr-o zonă de interes

Din măsurătorile de rezistență electrică în funcție de temperatură, s-a obținut o temperatura critică pentru filmele compozite de YBCO-5%mol. GFO de 89.2 K, iar pentru filmul YBCO-10%mol GFO de 89.7 K. Tranziția la starea supraconductoare începe la temperatura de 89K, lărgimea tranziției fiind de  $\Delta T_c = 2.5$  K.

Din dependența densității de curent critic de câmpul magnetic aplicat pentru filmele epitaxiale de YBCO-10%mol GFO (Fig. 2.40b) se obține o valoare a curentului critic la 77 K și în câmp magnetic zero  $J_c(T=77K, B=0)$  de  $0.3 \text{ MA/cm}^2$ , iar la temperatura de 65 K valoarea curentului critic este de  $1.2 \text{ MA/cm}^2$ .



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

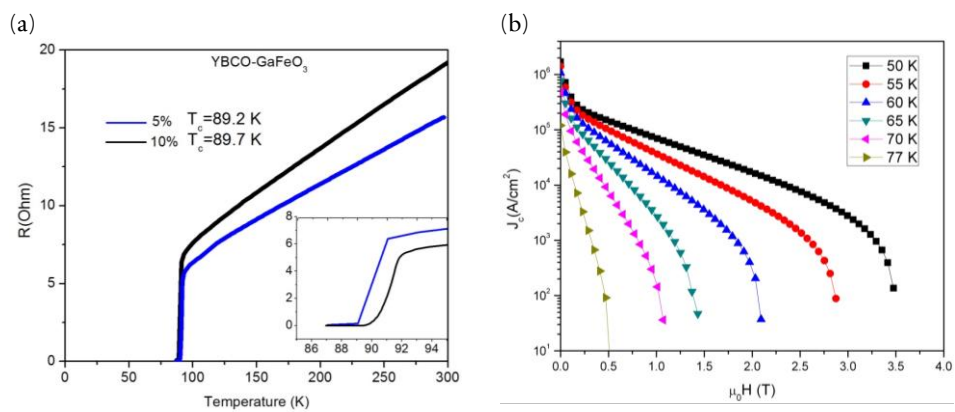


Fig. 2.40 Dependența de temperatura a rezistenței electrice a filmelor epitaxiale de YBCO și YBCO-GFO și dependența curentului critic  $J_c$  de câmpul magnetic

## Bibliografie

- [1] L.N. Cooper, J. Bardeen, J.R. Schrieffer, „Theory of Superconductivity,” *Physical Review*, vol. 108, pp. 1175-1204, 1957.
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor și R. L. Meng, „Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure,” *Phys. Review Lett.*, vol. 58, pp. 908-910, 1987.
- [3] R.W. Schwartz, T. Schneller, R. Waser, „Chemical solution deposition of electronic oxide films,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 7, p. 433-461, 2004.
- [4] J.D. Wright, J. D. N.A.j. Sommerdijk, *Sol-gel materials chemistry and applications*, Boca Raton: CRC Press, 2001.
- [5] R. Roy, „Gel routes to homogeneous glass preparation,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, p. 344, 1969.
- [6] C.J. Brinker, E.P. Roth, D.R Tallant, G.W. Scherer, „Relationships between sol to gel and gel to glass conversions: structure of gels during densification,” în *Science of ceramic chemical processing*, New York, Wiley, 1986, pp. 37-51.
- [7] R. W. Schwartz, T. Schneller, R. Waser,, „Chemical solution deposition of electronic oxide films,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 7, pp. 433-461, 2004.
- [8] F.F. Lange, „Chemical solution routes to single-crystal thin films,” *Science*, vol. 273, pp. 903-909, 1996.
- [9] J. Schwarzkopf, R. Fornari, „Epitaxial growth of ferroelectric oxide films,” *Progress in Crystal and Characterization of Materials*, vol. 52, pp. 159-212, 2006.
- [10] R. W. Schwartz, J.A. Voigt, B.A. Tuttle, D.A. Payne, T.L Reichert, R.S. Dasalla, „Comments on the effects of solution precursor characteristics and thermal processing conditions on the crystallization behavior of sol-gel derived lead zirconate titanate thin films,” *thin films. Journal of Materials Research*, vol. 12, pp. 444-456, 1997.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

- [11] R.W. Schwartz, J.A. Voigt, B.A. Tuttle, D.A. Payne, T.L. Reichert, „Comments on the effects of solution precursor characteristics and thermal processing conditions on the crystallization behavior of sol-gel derived lead zirconate titanate,” *Journal of Materials Research*, vol. 12, pp. 444-456, 1997.
- [12] A. P. Malozemoff, S. Annavarapu, L. Fritzemeier, Q. Li, M. Rupich, C. Thieme, W. Zhang, A. Goyal și M. Paranthaman, „Low-cost YBCO coated conductor technology,” vol. 13 pp. ,2000.,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 13, pp. 473-480, 2000.
- [13] Q. Y. Xie, Z.P.Wua, X.S.Wua și W. S. Tanb, , „r content on the structure and magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ,” *J. of Alloys and Compounds*, vol. 5, pp. 458-465, 2008.
- [14] S. Hoffmanna și R. Waser, „Control of the morphology of CSD-prepared (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films,” *J. of the European Ceramic Society*, vol. 19, pp. 1339-1343, 2009.
- [15] P. Vermeir, I. Cardinael, M. Backer, J. Schaubroeck, E. Schacht, S. Hoste, I. Van Driessche , „Fluorine-free water-based sol-gel deposition of highly epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films,” *Supercond Sci Technol*, vol. 22, p. 075009, 2009.
- [16] C.D. Chandler, C. Roger, M.J. Hampdensmith, „Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors,” *Chemical Reviews*, vol. 93, pp. 1205-1241, 1993.
- [17] K. Knoth, S. Engel, C. Apetrii , „Chemical solution deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  coated conductors,” *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, vol. 10, pp. 205-216, 2006.
- [18] M.E. Gross, M. Hong, S. Liou, P.K. Gallagher, J. Kwo , „Versatile new metalorganic process for preparing superconductng thin-films,” *Applied Physics Letters*, vol. 52, pp. 160-162, 1988.
- [19] H. Li, X. Zhang, Y. D. Xia, X. F. Pan, J. F. Peng, C. H. Cheng, Y. Zhao, „Polymer-assisted chemical solution deposition of high-quality  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

- buffer layer applied to low-cost YBCO-coated conductors,” *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, vol. 31, pp. 5617-5621, 2020.
- [20] M. Paranthaman, S.S. Shoup, D.B. Beach, R.K. Williams, E.D. Specht , „Epitaxial growth of BaZrO<sub>3</sub> films on single crystal oxide substrates using sol-gel alkoxide precursors,” *Materials Research Bulletin*, vol. 12, p. 1697–1704, 1997.
- [21] S. Grigoryan, A. Manukyan, A. Hayrapetyan, A. Arzumanyan, A. Kuzanyan, Y., „A new way of preparing the Y–Ba–Cu–O high-temperature superconductor using the sol–gel method,” *Supercond. Sci. Technol.* , vol. 16, pp. 1202- 1206, 2003.
- [22] I. H. Mutlu, H. Acun, E. Celik și H. Turkmen,, „Preparation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> superconducting solutions and films from alkoxide-based precursors using sol–gel method and investigation of their chemical reaction mechanisms,” *Phys. C*, vol. 98, pp. 98-106.
- [23] W. Cui, P. Mikheenko, L. M. Yu, T. W. Button, J. S. Abell și A. Crisan, „YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Thin Films by Citrate-Based Non-fluorine Precursor,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 23, p. 254, 2009.
- [24] A. Goyal, F. A. List, J. Mathis, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. P. Norton, C. Park, D. F. Lee, D. M. Kroeger, D. K. Christen, J. D. Budai și P. M. Martin, „High critical current density YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> tapes using the RABiTs approach,” *Journal of Superconductivity*, vol. 11, pp. 481-487, 1998.
- [25] A. Goyal, R. Feenstra, „Using RABiTS to fabricate high-temperature superconducting wire,” *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, vol. 51, pp. 18-23, 1999.
- [26] J.E. ten Elshof, „Chemical solution deposition techniques for epitaxial growth of complex oxides,” în *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides.*, Elsevier, 2015, pp. 65-85.
- [27] Y. Tu, S. Milne , „ Processing and characterization of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films, up to 10 thick, produced from a diol sol-gel route.” *Journal of Materials Research*, vol. 11, pp. 2556-2564, 1999.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

- [28] T.W. Kueper, S.J. Visco, L. De Jonghe, „Thin-film ceramic electrolytes deposited on porous and non-porous substrates by sol-gel techniques,” *Solid State Ionics*, Vol. 1 din 2251-259, p. 52, 1992.
- [29] T.J. Garino, *The cracking of sol-gel films during drying*, USA: MRS Proceedings. Cambridge, 1990.
- [30] M. Nasui, T. Petrisor Jr., R.B. Mos, A. Mesaros, R.A. Varga, B.S. Vasile, T. Ristoiu, L. Ciontea, T. Petrisor, „Synthesis, crystal structure and thermal decomposition kinetics of yttrium propionate,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 106, p. 92–98, 2014.
- [31] X. Yang, W. T. Wang, L. Liu, B. L. Huo, M. J. Wang, G. S. Yang, Z. J. Tian, Y. D. Xia, and Y. Zhao, „Rapid Pyrolysis of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> Films by Fluorine-Free Polymer-Assisted Chemical Solution Deposition Approach,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 32, pp. 3747-3753, 2019.
- [32] T. Itoh, „Role of CuO for the decarbonation of BaCO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub> in the solid-state reaction of CuO with BaCO<sub>3</sub> and that of CuO with CaCO<sub>3</sub>,” *Materials Science Letters*, vol. 22, pp. 185- 189, 2003.
- [33] P. Y. Chu R. C. Buchanan, „*J. Mater. Res.*, vol. 8, p. 2134–2142, 1993.
- [34] C F Sánchez-Valdés, T. Puig, X. Obradors, „In situ study through electrical resistance of growth rate of trifluoroacetate-based solution derived YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> films,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 28, p. 024006 , 2015.
- [35] S. C. Wimbush, J. H. Durrell, C. F Tsai, H. Wang, Q. X. Jia, M.G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll, „Enhanced critical current in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films through pinning by ferromagnetic YFeO<sub>3</sub> nanoparticles,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 23, p. 045019, 2012.

# Capitolul 3

---

## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

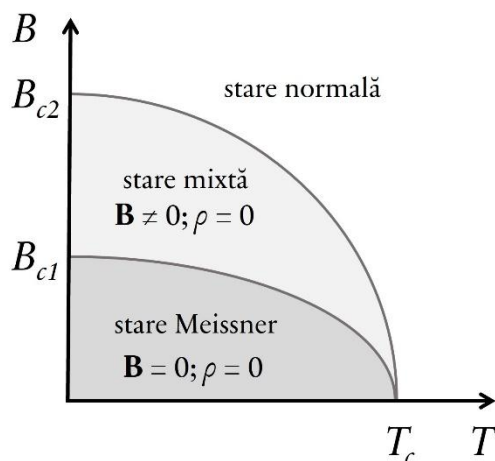
Traian Petrișor Jr.

### 3.1 Introducere

Prezentul capitol se dorește a fi o trecere în revistă a principalelor metode de investigare a straturilor subțiri supraconductoare epitaxiale de temperatură înaltă. Aceasta s-a făcut prin exemplificarea analizelor pe date experimentale proprii sau din baze de date publice. Pe lângă prelucrarea datelor, există și o parte de interpretare a acestora. Unele interpretări se bazează pe studii deja publicate, iar altele reprezintă interpretări originale, ne-publicate anterior. S-au inclus de asemenea referințe bibliografice relevante, astfel încât, pentru fiecare analiză cititorul să poată să aibă o bază de pornire pentru aprofundarea diferitelor aspecte ale acestora. Din punct de vedere al structurii capitolului acesta prezintă pentru început aspecte generale privind transportul electric în supraconductori de temperatură înaltă, mai exact caracteristica  $E(J)$ , respectiv determinarea densității de curent critic și interpretarea funcției putere  $E \sim J^n$ , precum și variația rezistivității în funcție de temperatură și câmp. Pe baza modelelor teoretice se prezintă două modalități de determinare a energiei de ancorare,  $U_0$ , pornind de la dependențele  $R(T, B)$ . Următoarele paragrafe sunt tratate dependența densității de curent critic de condițiile exterioare de câmp magnetic  $J_c(B)$ , orientarea acestuia  $J_c(\theta)_{B=ct.}$ , precum și de temperatură,  $J_c(T)$ . Pentru fiecare tip de dependență în parte există o introducere bazată pe studii recente din literatură și un exemplu de interpretare concretă a metodelor folosite în literatură, pe un set de date experimentale.

## 3.2 Caracteristica $E-J$

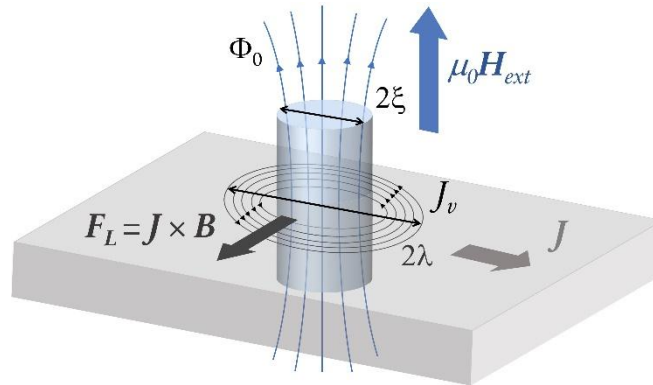
În supraconductorii de speța a doua, din care fac parte și supraconductorii de temperatură înaltă, câmpul magnetic exterior pătrunde în interiorul supraconductorului sub forma cuantificată de flux magnetic,  $n\Phi_0$ , unde  $n$  reprezintă un număr întreg, iar  $\Phi_0$ , cuanta de flux magnetic,  $2.07 \times 10^{-15}$  Wb. Diagrama de fază  $B-T$  a unui supraconductor de speța a doua este prezentată în



**Fig. 3.1** Reprezentarea schematică a diagramei de fază  $B-T$  a unui supraconductor de speța a II-a (adaptat după [3]).

figura 3.1. Pentru  $B < B_{c1}$  supraconductorul se găsește în starea Meissner sau ideală ( $B=0, \rho=0$ ). În schimb, pentru  $B > B_{c1}$ , supraconductorul trece în stare mixtă în care  $B$  pătrunde în materialul supraconductor sub formă de *vortexuri*, fiecare vortex având o cuantă de flux magnetic,  $\Phi_0$ . În starea mixtă, rezistivitatea este în continuare zero ( $\rho=0$ ), deoarece curentul supraconductor circulă percolativ numai în regiunea supraconductoare, ocolind vortexurile. Structura vortexurilor este alcătuită dintr-un miez normal având raza aproximativ egală cu lungimea de coerență,  $\xi$ , a perechilor Cooper. În jurul zonei normale există curenți de ecranare,  $J_v$ , extinși pe o distanță egală cu lungimea de penetrare London,  $\lambda$ . Situația de co-existență a supraconductibilității cu inserții de zone normale, permite stării supraconductoare să persiste până la valori mari ale câmpului magnetic. Câmpul critic la care fenomenul de supraconductibilitate dispare,  $B_{c2}$ ,

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

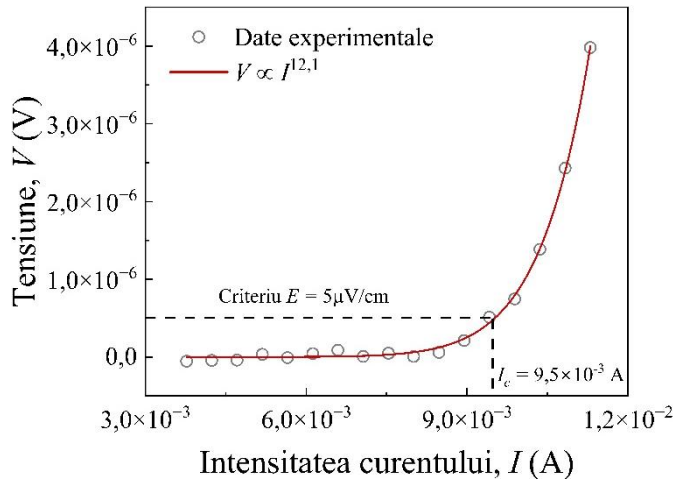


**Fig. 3.2** Reprezentare schematică a unui vortex într-un supraconductor de speța a doua sub acțiunea forței de tip Lorentz (adaptat după [2]).

reprezintă câmpul la care miezurile normale ale vortexurilor se suprapun, astfel dispăre starea supraconductoare. În cazul supraconductorului  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO),  $B_{c2}$  poate varia de al câțiva tesla la sute de tesla în funcție de temperatură, de exemplu la 80 K acesta are o valoare de 70 T [1]. Valorile ridicate ale câmpului critic superior nu restricționează, din punct de vedere termodinamic, folosirea în practică a supraconductorilor de speța a doua și implicit cei de temperatură înaltă. Ceea ce face dificilă utilizarea acestor materiale este mișcarea vortexurilor. Valorile extrem de mici ale câmpului critic  $B_{c1}$ , coroborate cu valorile ridicate ale  $B_{c2}$ , fac ca starea materialelor supraconductoare pentru orice aplicație practică să fie una mixtă în care să existe vortexuri. La trecerea unui curent prin proba supraconductoare, asupra vortexurilor acționează o forță de tip Lorentz,  $F_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B}$ , figura 3.2, care tinde să le deplaseze pe o direcție transversală curentului. Deplasarea cuantelor de flux induce un câmp electric de-a lungul curentului  $\mathbf{E} = -\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ , și astfel o cădere de tensiune. Tensiunea ce apare la trecerea curentului poate fi asimilată unei rezistențe a supraconductorului, ceea ce presupune existența pierderilor de energie la transportul curentului electric. Rezultă așadar că efectul mișcării vortexurilor este dispariția transportului de energie ne-disipativ, proprietate ce stă la baza majoritatea aplicațiilor supraconductibilității. Împiedicarea mișcării vortexurilor, denumită și ancorare, presupune existența unei forțe egale și de semn contrar forței Lorentz,  $\mathbf{F}_a = -\mathbf{F}_L$ . Noțiuni legate de vortexuri și de ancorarea lor se găsesc în majoritatea cărților și a articolelor de sinteză din domeniul supraconductibilității, de exemplu în



## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă



**Fig. 2.3** Dependență tipică  $V(I)$  a unui film subțire de YBCO. Determinarea intensității de curent critic,  $I_c$ , folosind un criteriu de  $5 \mu\text{V/cm}$ . Aproximarea  $V(I)$  cu o funcție putere.

lucrarea [2] se face o prezentare succintă a acestor noțiuni. Existența forței de ancorare rezultă din structura vortexurilor. Faptul că acestea au un miez normal, face ca, din punct de vedere energetic, să fie mai favorabil ca acestea să fie ”blocate” în zone normale ale materialului supraconductor, cum ar fi: defecte cristaline (dislocații, vacanțe de oxigen, limite de cristalite, faze secundare) sau incluziuni normale introduse artificial. Suprapunerea regiunii normale cu miezul normal al vortexului conduce la o scădere a energiei sistemului cu o cantitate de energie egală cu energia de condensare a supraconductorului,  $G$ , corespunzătoare volumului suprapunerii. În consecință, starea stabilă a sistemului supraconductor – vortex – impuritate este cea în care vortexul include impuritatea normală. Forța elementară maximă dintre impuritatea normală și vortex este [3]:

$$F_a = \left( -\frac{dG}{dx} \right)_{max}. \quad (3.2.1)$$

Acest fenomen poartă numele de *ancorare a vortexurilor*, iar  $F_a$  reprezintă forța de ancorare elementară (*elementary pinning force*). Forța de ancorare totală se obține prin însumarea forțelor de ancorare elementare. Zonele responsabile de ancorarea vortexurilor poartă denumirea de centri de ancorare. Pentru o distribuție dată a centrilor de ancorare, eficiența de ancorare a vortexurilor depinde de temperatură și câmpul magnetic aplicat, astfel încât este nevoie de o

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

caracterizare riguroasă a acestora în vederea aplicării supraconductibilității. Un parametru important care caracterizează transportul supraconductor este *densitatea de curent critic*,  $J_c(T,B)$ . Acesta marchează trecerea dintre transportul electric fără pierderi ( $J < J_c$ ) și cel cu pierderi ( $J > J_c$ ). În figura 2.3 este prezentată o curbă tipică  $V(I)$  pentru un film subțire de YBCO. În regimul de ancorare a vortexurilor, căderea de tensiune de-a lungul direcției densității de curent este zero, așadar nu există disipare de energie. Pe măsură ce densitatea de curent crește, forța Lorentz crește și va fi mai mare decât forța de ancorare. Această situație conduce la deplasarea vortexurilor ceea ce va induce o tensiune,  $V \neq 0$ , în interiorul supraconductorului ceea ce echivalează cu o rezistență electrică și pe cale de consecință cu o pierdere de energie. Densitatea de curent critic este o mărime fizică ce separă cele două regimuri. Experimental, ea se definește ca fiind valoarea densității de curent la o anumită valoare a câmpului electric indus de mișcarea vortexurilor. Valoarea câmpului electric, *i.e.* criteriul de câmp electric, este ales de obicei ca 1, 2 sau 5  $\mu\text{V}/\text{cm}$ . După cum se va vedea pe parcursul capitoului, dependența curentului critic,  $J_c$ , de câmp magnetic și de temperatură, oferă informații cu privire la proprietățile de ancorare ale probei studiate.

Deoarece procesul de activare termică a vortexurilor este proporțional cu  $e^{-U_0/k_B T}$ , unde  $U_0$  este energia de ancorare, în cazul supraconductorilor de temperatură înaltă, datorită temperaturii critice ridicate, procesul de activare termică joacă un rol important în determinarea proprietăților de transport supraconductor.

Se identifică trei regimuri de dependență a intensității câmpului electric,  $E$ , de densitatea de curent injectat prin probă,  $J$ . Acestea sunt reprezentate în figura 3.4 și constau în: (a) regimul de rezistență activată termic; (b) regimul de deplasare lentă a vortexurilor, *flux creep* și (c) regimul de curgere a vortexurilor, *flux flow*. Pentru densității de curent  $J_c < J_{c0}$ , dependența  $E(J)$  este de forma [4]:

$$E(J) = E_0(T) \sinh(J/J_{th}). \quad (3.2.2)$$

$J_{c0}$  reprezintă densitate de curent critic în absența regimului de *flux creep*.  $J_{th}$  este o valoare a densității de curent, proporțională cu  $k_B T$ , care separă regimul de rezistență activată termic de cel de *flux creep*. În cazul  $J$  mic,  $E \propto J$ , consecință a faptului că  $\sinh(x) \approx x$ , pentru valori mici ale lui  $x$ . Primele două regimuri sunt înglobate sub termenul de *TAFF*, *thermally activated flux flow*. O discuție detaliată

## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

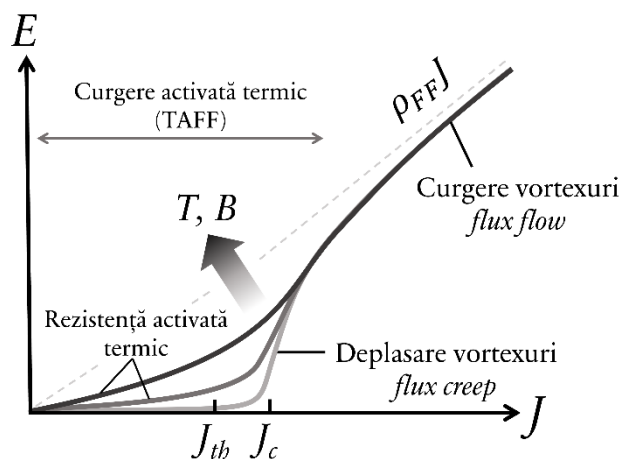


Fig. 3.4 Reprezentare schematică a dependenței  $E(J)$  în cazul unui supraconductor de temperatură înaltă (adaptat după [4]).

a aspectelor legate de regimurile descrise mai sus, precum și a modelului de sticlă de vortexuri, *vortex glass*, aplicabil supraconductorilor de temperatură înaltă, poate fi găsit în [4].

În vecinătatea curentului critic,  $J_c$ , caracteristica  $E(J)$  poate fi descrisă de o funcție putere de tipul  $E(J) \propto J^n$  [5], figura 3.3. Valoarea lui  $n$  este folosită în caracterizarea proprietăților de ancorare a vortexurilor în filmele supraconductoare de temperatură înaltă, deoarece acesta este puternic influențat de deplasarea de tip *creep* a vortexurilor [6]. Aceasta din urmă este determinată de potențialul de ancorare  $U_0$ , și astfel  $n \sim U_0/k_B T$  [7]. Deoarece atât  $n$ , cât și  $J_c$ , depind de energia  $U_0$ , rezultă că există o relație între  $n$ , respectiv  $J_c$ . Empiric această relație este  $(n - 1) \propto J_c^\alpha$  [8]. Opherden *et al.* [8] au determinat o valoare  $\alpha \approx 0,33$  în cazul filmelor subțiri de YBCO dopate cu faze secundare de  $Ba_2Y(Nb/Ta)O_6$ , iar Iida *et al.* [5] au găsit valoarea de 0,45 pentru filme supraconductoare de GdBCO având incorporate nanoparticule de  $BaHfO_3$ . Pentru exemplificarea determinării, respectiv analizei dependenței de câmp a exponentului  $n$ , se vor folosi datele măsurate pe probele prezentate de Piperno *et al.* în [9]. Probele analizate constau în filme subțiri de YBCO depuse prin metode chimice atât pe substraturi de  $SrTiO_3$ , cât și pe substraturi de  $SrTiO_3$  a căror suprafață a fost acoperită, sau "decorată" cu nano-particule de  $ZrO_2$ . Acestea din urmă au fost depuse prin metoda *polymer-assisted surface decoration (PASD)* [10]. Nano-particulele obținute au un diametru mediu de 28 nm, o înălțime de 4 nm,

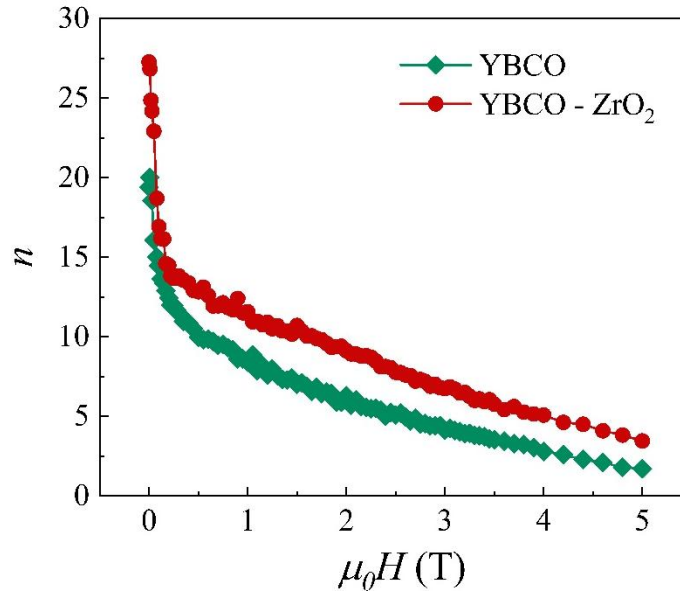


Fig. 3.5 Dependența de câmpul magnetic a exponentului  $n$  obținut în urma aproximării dependențelor  $V(I)$  cu funcții putere, pentru filmul simplu de YBCO, respectiv pentru cel depus pe substratul decorat cu nanoparticule de ZrO<sub>2</sub>.

respectiv o densitate superficială  $>300 \mu\text{m}^{-2}$ . În vederea obținerii lui  $n$ , curbele  $V(I)$ , măsurate la o temperatură de 77 K, la valori diferite ale câmpului magnetic aplicat, s-au aproximat cu funcția de tip  $V = A \cdot I^n$ , unde  $A$  este o constantă. În figura 3.3, este prezentat rezultatul unei astfel de analize obținută pe un film de YBCO depus pe un substrat decorat, rezultat obținut la un câmp magnetic aplicat de 1 T. Se observă o excelentă concordanță între valorile determinate experimental și aproximarea teoretică. Analiza a fost efectuată în jurul curentului critic, 9,5 A, determinat folosind un criteriu al câmpului electric de 5  $\mu\text{V}/\text{cm}$ . Dependența de câmpul magnetic exterior a lui  $n$  în cazul celor două tipuri de filme este reprezentată în figura 3.5. Două concluzii principale pot fi extrase pe baza rezultatelor obținute, interpretate prin prisma relației directe între  $n$ , respectiv energia de ancorare a vortexurilor,  $U_0$ . În primul rând, în ambele cazuri se observă o scădere abruptă a exponentului odată cu creșterea câmpului magnetic, ceea ce indică o eficiență limitată a ancorării vortexurilor în câmp magnetic înalt, inclusiv prin decorarea substratului cu nano-particule. Pe de altă parte, faptul că valorile lui  $n$  sunt mai mari în cazul sistemului YBCO-ZrO<sub>2</sub> la toate valorile de câmp investigate, demonstrează eficiența tehnicii de decorare a

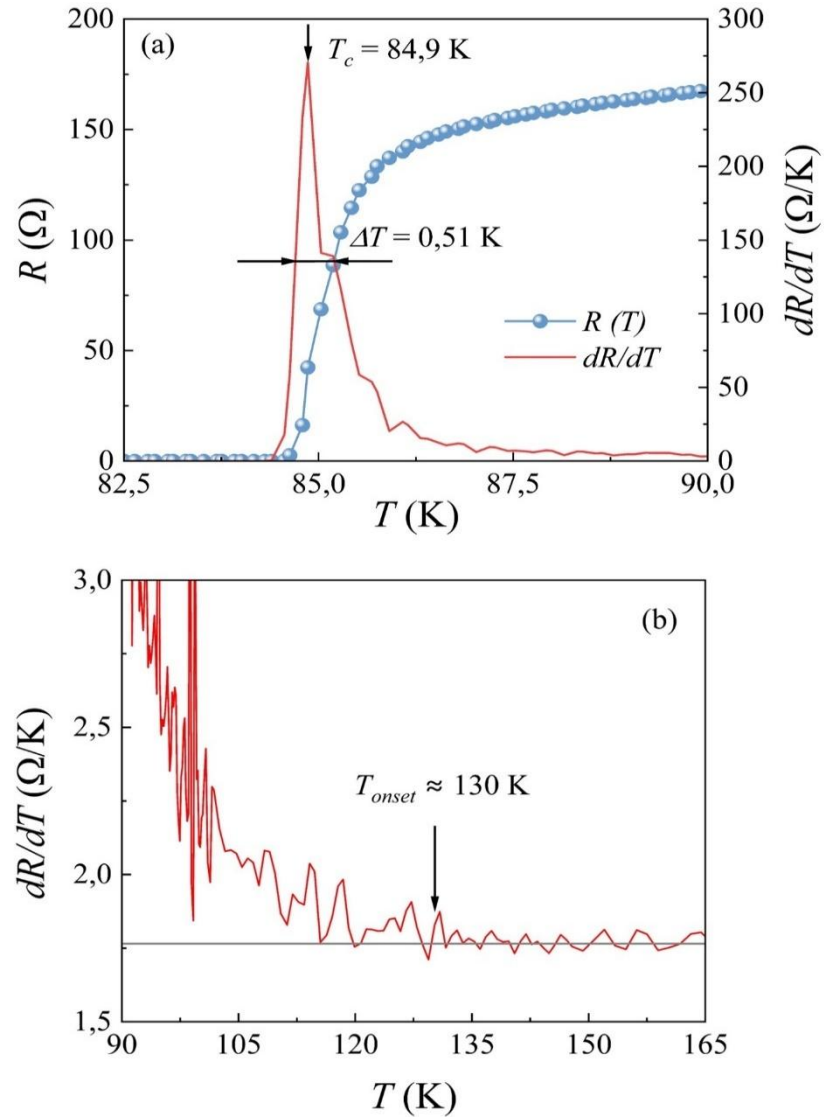
## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

substratului în producerea de centri de ancorare. După cum se va vedea în detaliu în paragraful dedicat forței de ancorare, originea ancorării suplimentare constă pe de o parte în nano-particulele prezente pe substrat, dar în special defectelor de creștere pe care nano-particulele prezente pe substrat le produc în filmul supraconductor, *i.e.* defecte de împachetare și limite de cristalite.

### 3.3 Dependența rezistivității electrice de temperatură și câmp magnetic

În determinarea proprietăților de transport supraconductor, studiul variației rezistivității sau a rezistenței electrice în funcție de temperatură joacă un rol important în determinarea mai multor parametri ce caracterizează starea supraconductoare. În prezentul paragraf se vor prezenta mărimile fizice ce se pot determina din studiul acestei dependențe. În figura 3.6(a) este prezentată curba  $\rho(T)$  determinată pentru un film subțire de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) obținut prin metoda co-evaporării (ceraco GmbH). Măsurătorile au fost efectuate prin metoda "celor patru puncte" pentru eliminarea rezistențelor de contact. Așa cum se poate vedea există trei regiuni în curba  $R(T)$ . Regiunea liniară, ce apare la temperaturi mari ( $T > T_c$ ), corespunde unui transport electronic de tip metalic. În jurul temperaturii de 100 K, începe regiunea de tranziție din starea normală în cea supraconductoare. Această zonă se extinde până la temperatura la care proba analizată este complet în fază supraconductoare ( $\rho = 0$ ). Această temperatură poartă numele de temperatură critică de tranziție,  $T_c$ . Sub temperatura critică,  $T < T_c$ , filmul se află în stare supraconductoare de rezistivitate zero. Desigur că din punct de vedere al aplicațiilor, partea importantă o reprezintă partea în care proba se află în stare supraconductoare, iar curentul electric curge fără pierderi. Cu toate acestea, din punct de vedere al studiului fenomenelor conexe cu starea supraconductoare, regiunea de transport metalic și mai ales zona de tranziție reprezintă cel mai mare interes. În ceea ce privește dependența liniară, aceasta poate furniza informații cu privire la stoichiometria filmului. În funcție de conținutul de oxigen, compusul  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  prezintă două faze cristaline distincte: tetragonală și ortorombică. Fiecare din cele două faze prezintă proprietăți electrice specifice. Faza tetragonală prezintă conducție semiconductoare, în timp ce faza ortorombică,  $0 \leq \delta < 0,6$ , are caracter metalic,

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



**Fig. 3.6** (a) Tranziția supraconductoare a unui film subțire de YBCO și derivata  $dR/dT$  împreună cu determinarea temperaturii critice de tranziție,  $T_c$ , respectiv a lărgimii de tranziție  $\Delta T$ ; (b) Determinarea temperaturii  $T_{onset}$ .

iar sub  $T_c$  este supraconductoare. Astfel o fază ortogonală a YBCO cu stoichiometria Y:Ba:Cu specifică, 1:2:3 și un conținut optim de oxigen,  $\delta = 0$ , este de așteptat să aibă o scădere liniară a rezistivității odată cu scăderea temperaturii. Pentru o analiză aprofundată a comportamentului  $R(T)$  în regiunea normală ( $T > T_c$ ) trebuie luată în considerare anizotropia cristalină și structura stratificată a

## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

YBCO în fază ortorombică ( $a = 3,822 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,887 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,68 \text{ \AA}$ ). Celula elementară a YBCO constă în succesiunea de plane de  $\text{CuO}_2$  separate prin plane de BaO și Y. Aceste plane sunt paralele cu planul cristalin  $ab$  și perpendiculare pe axa  $c$ . Responsabile de transportul supraconductor sunt planele de  $\text{CuO}_2$ . Din cauza naturii stratificate proprietățile electrice de transport sunt puternic anizotrope, după cum se va vedea și în paragraful următor. Astfel, rezistivitatea în planul  $ab$ ,  $\rho_{ab}$ , are un comportament metalic liniar, în timp ce rezistivitatea de-a lungul axei  $c$  se abate de la o dependență liniară, prezentând o ușoară creștere la temperaturi apropiate de  $T_c$ . Mai mult, coeficientul de variație cu temperatura este mult mai mare pentru  $\rho_{ab}$ . Filmele epitaxiale avute în vedere în prezentul studiu sunt orientate cu axa  $c$  perpendiculară la substrat, cu planele  $ab$  paralele cu substratul, iar curentul este injectat de-a lungul planelor  $ab$ . În această geometrie, pentru un film epitaxial ideal, rezistivitatea măsurată este egală cu  $\rho_{ab}$  și, ca rezultat, are o dependență liniară de temperatură, pentru  $T > T_c$ . Panta curbei  $\rho(T)$  sau  $R(T)$  este relevantă pentru gradul de epitaxie al filmului. În general se consideră că un film are un grad de orientare ridicat atât în plan, cât și în afara planului, dacă raportul dintre rezistivitatea la 300 K, respectiv la 100 K ( $\rho_{300 \text{ K}}/\rho_{100 \text{ K}}$ ) este mai mare de 2,8. De exemplu, în [11] s-a determinat un raport de aproximativ 3.

În ceea ce privește tranziția supraconductoare, aceasta poate fi caracterizată de trei mărimi fizice, explicitate în cele ce urmează:

- $T_{onset}$  reprezintă temperatura la care începe tranziția supraconductoare. Această temperatură este determinată ca fiind temperatura în care curba  $\rho(T)$  se abate de la caracterul liniar.
- *Lărgimea tranziției*,  $\Delta T$ , reprezintă intervalul de temperatură în care are loc tranziția propriu-zisă de la starea normală la starea supraconductoare. Ea este caracterizată de o scădere bruscă a rezistivității.
- *Temperatura critică de tranziție supraconductoare*,  $T_c$ , reprezintă temperatura la care proba trece efectiv la starea supraconductoare,  $\rho = 0$ .

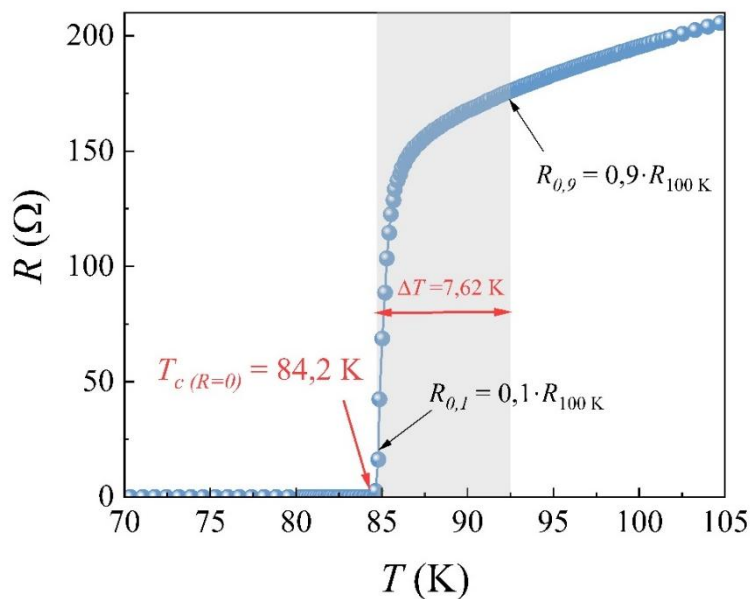
Determinarea temperaturii care marchează debutul tranziției supraconductoare,  $T_{onset}$ , se poate face prin calcularea derivatei rezistivității sau a rezistenței în funcție de temperatură,  $dR/dT$  [12], figura 3.6(b). În zona normală derivata este constantă, iar odată cu debutul tranziției supraconductoare ea înregistrează o creștere. Temperatura la care se observă creșterea derivate va fi temperatura  $T_{onset}$ . În cazul de față,  $T_{onset} \approx 130 \text{ K}$ . Lărgimea tranziției,  $\Delta T$ , permite

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

extragerea informației cu privire la puritatea microstructurală a probei. Astfel, o tranziție îngustă indică, în principiu, un grad ridicat de puritate al fazei supraconductoare. O tranziție mult lărgită sugerează dimpotrivă prezența mai multor faze în proba studiată, fiecare având propria temperatură critică de tranziție. Există și cazuri în care se pot observa un număr finit de tranziții, dacă există un număr redus de faze cu diferența dintre temperaturile critice mare.. Pe de altă parte, prin natura măsurătorii, lărgimea tranziției poate să conducă la concluzii înșelătoare, în cazul tranzițiilor înguste. Determinarea rezistenței/rezistivității electrice se determină prin injectarea unui curent prin probă și măsurarea căderii de tensiune de-a lungul direcției de circulație a curentului. În anumite situații proba poate fi compusă din domenii macroscopice de natură diferită. Astfel, curentul injectat poate să circule doar prin faza care are rezistența cea mai joasă. Această percolație a curentului va determina măsurarea fazei de rezistență joasă, și ignorarea restului. Spre deosebire de măsurătorile de transport, măsurătorile magnetice, *field-cooled* și *zero field-cooled*, oferă o imagine completă a unei anumite probe. Aceasta se datorează faptului că, în acest caz, se măsoară variația momentului magnetic cu temperatura al întregii probe, moment magnetic ce conține contribuții de la fiecare fază în parte prezentă în proba respectivă. Din punct de vedere practic lărgimea tranziției poate fi determinată pornind de la derivata rezistivității sau rezistenței electrice în raport cu temperatura, figura 3.6(a). Valoarea lărgimii tranziției se definește ca fiind lărgimea curbei  $dR/dT$  la jumătatea valorii ei maxime (*full-width at half-maximum, FWHM*), fig. 3.6(a). În cazul tranziției prezentate, lărgimea tranziției astfel calculate este de 0,51 K. Există o metodă alternativă pentru a defini lărgimea tranziției, prezentată schematic în figura 3.7. Aceasta constă în efectuarea diferenței dintre valorile temperaturii la care rezistivitatea sau rezistența electrică sunt la 90%, respectiv 10%, din valoarea acestora în zona normală [13], considerată de obicei a fi 100 K. Calculată astfel, valoarea lărgimii tranziției este  $\Delta T = 7,62$  K. Este re marcat faptul că în cazul supraconductorilor de temperatură înaltă,  $\Delta T \neq 0$  chiar și în cazul unui supraconductor ce conține o singură fază cu o structură cristalină și o stoichiometrie ideală, acest fapt este o consecință a fluctuațiilor termice ale parametrului de ordine la temperatura ridicată de tranziție. În final, temperatura critică poate fi definită de asemenea prin două metode diferite. În primul caz  $T_c$  se definește ca fiind temperatura la care proba este complet în stare



## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

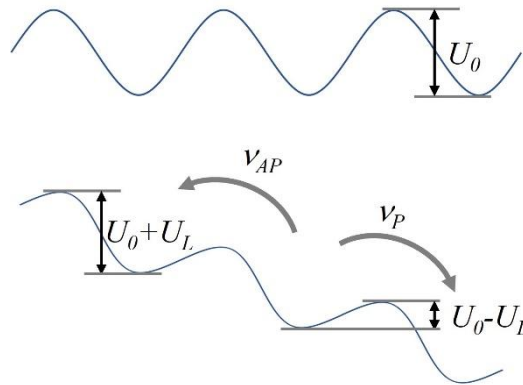


**Fig. 3.7** Determinarea temperaturii  $T_c$  pe baza criteriului  $R=0$ , respectiv a lărgimii tranziției supraconductoare  $\Delta T$  pe baza criteriului 90%-10% din rezistența în zonă normală, la 100 K.

supraconductoare,  $\rho = 0$  sau  $R = 0$ . Aceasta se notează cu  $T_c(R=0)$  și poartă denumirea de *zero resistance temperature*. Pentru datele în figura 3.7,  $T_c = 84,2$  K. În al doilea caz, temperatura critică se definește ca fiind temperatura la care curba  $dR/dT$  are un maxim, figura 3.6(a). Definită astfel, temperatura critică de tranziție a filmului studiat este  $T_c = 84,9$  K. Este de notat că pentru determinarea parametrilor  $\Delta T$  și  $T_c$  se utilizează criterii arbitrare și, în consecință, valorile depind de criteriul ales. Mai mult, indiferent de criteriul ales, valoarea lor depinde de condițiile în care s-a efectuat măsurătoarea  $R(T)$ . Utilizarea unui curent de măsură,  $I_m$ , mare poate cauza tranziția în stare normală a porțiunilor din probă cu un curent critic mai mic decât curentul de măsură,  $I_c < I_m$ , conducând la o lărgire a tranziției

Prin aplicarea unui câmp magnetic exterior, lărgimea tranziției se mărește, în timp ce temperatura critică de tranziție scade. Palstra *et al.* [14], [15] au propus un model care să descrie acest comportament bazat la rândul său pe modelul Anderson-Kim al regimului de *flux creep* activat termic [16], [17]. Acesta din urmă presupune că fluxonii sunt entități bine definite a căror deplasare are loc prin salturi activate termic. Totodată, modelul presupune mișcarea fluxonilor

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



**Fig. 3.8** Reprezentare schematică a tranzițiilor  $P$ , respectiv  $AP$  a vortexurilor sub acțiunea forței Lorentz (adaptat după [4] și [14]).

în mănunchiuri, *flux bundles*, a căror volum va fi notat cu  $V_c$ . În supraconductori fluxonii sunt ancorați datorită interacțiunii acestora cu defectele prezente în materialul supraconductor. Concret, aceste defecte pot fi vacanțe de oxigen, limite de cristalite, deformări, impurități sau faze secundare. Ele pot apărea natural sau să fie induse artificial. În regimul de *flux creep*, mișcarea individuală sau colectivă a fluxonilor se face prin activare termică ce presupune depășirea unei bariere de potențial asociată defectelor menționate anterior. Odată cu injectarea unei curent de densitate  $J$  prin supraconductor, asupra vortexurilor acționează forța Lorentz, a cărei densitate volumică este  $\mathbf{J} \times \mathbf{B}$ . Forța Lorentz este o forță conservativă ceea ce permite asocierea unei energii potențiale,  $U_L$ . Modificarea "peisajului" energetic al mișcării fluxonilor sub acțiunea forței Lorentz este reprezentată schematic în figura 2.8. Dacă mișcarea fluxonilor înainte de injectarea curentului era izotropă, acțiunea forței Lorentz determină o anizotropie a deplasării acestora orientată de-a lungul direcției forței. Se creează astfel un dezechilibru între mișcarea fluxonilor paralelă forței ( $P$ ) respectiv, antiparalelă acesteia ( $AP$ ). Din punct de vedere energetic cele două situații corespunde unei scăderi a barierei de potențial cu valoarea  $U_L$ , respectiv o creștere a barierei, cu aceeași valoare,  $U_L$ , după cum este indicat în figura 2.8. Se definesc frecvențe ale salturilor vortexurilor peste barierele de potențial corespunzătoare celor două sensuri:

$$v_P = v_0 \exp \left[ -\frac{U_0 - U_L}{k_B T} \right], \quad (3.3.1)$$

**Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă**

$$v_{AP} = v_0 \exp \left[ -\frac{U_0 + U_L}{k_B T} \right]. \quad (3.3.2)$$

Din expresiile de mai sus rezultă o rată efectivă a salturilor,  $v_{ef} = v_p - v_{AP}$ ,

$$v_{ef} = 2v_0 \exp \left( -\frac{U_0}{k_B T} \right) \sinh \left( \left( \frac{U_L}{k_B T} \right) \right), \quad (3.3.3)$$

unde s-a ținut seama de faptul că  $\sinh(x) = (e^x - e^{-x})/2$ . În ceea ce privește valoarea energiei potențială Lorentz, aceasta se calculează pornind de la expresia forței Lorentz,  $(\mathbf{J} \times \mathbf{B})V_c$  pe care o integrăm în funcție de deplasarea fluxonilor. În cazul în care potențialul de ancorare,  $U_0$ , acționează pe o distanță,  $r_p$ , vom obține:

$$U_L = (\mathbf{J} \times \mathbf{B})V_c r_p. \quad (3.3.4)$$

Pentru situația în care  $\mathbf{J} \perp \mathbf{B}$ , obținem expresia ratei efective a salturilor ca fiind

$$v_{ef} = 2v_0 \exp(-U_0/k_B T) \sinh \left( \frac{JBV_c r_p}{k_B T} \right). \quad (3.3.5)$$

Viteza de deplasare a vortexurilor se obține pe baza relației de mai sus, ținând cont de faptul ca aceasta este  $v = v_{ef}L$ , unde  $L$  reprezintă distanța medie a unui salt al fluxonilor. Pentru valori suficient de mici ale densității de curent  $J$ , valori pentru care  $JBV_c r_p \lesssim k_B T$ , funcția  $\sinh(x) \approx x$ , și astfel viteza de deplasare a fluxonilor devine:

$$v = 2v_0 L \frac{JBV_c r_p}{k_B T} \exp(-U_0/k_B T). \quad (3.3.6)$$

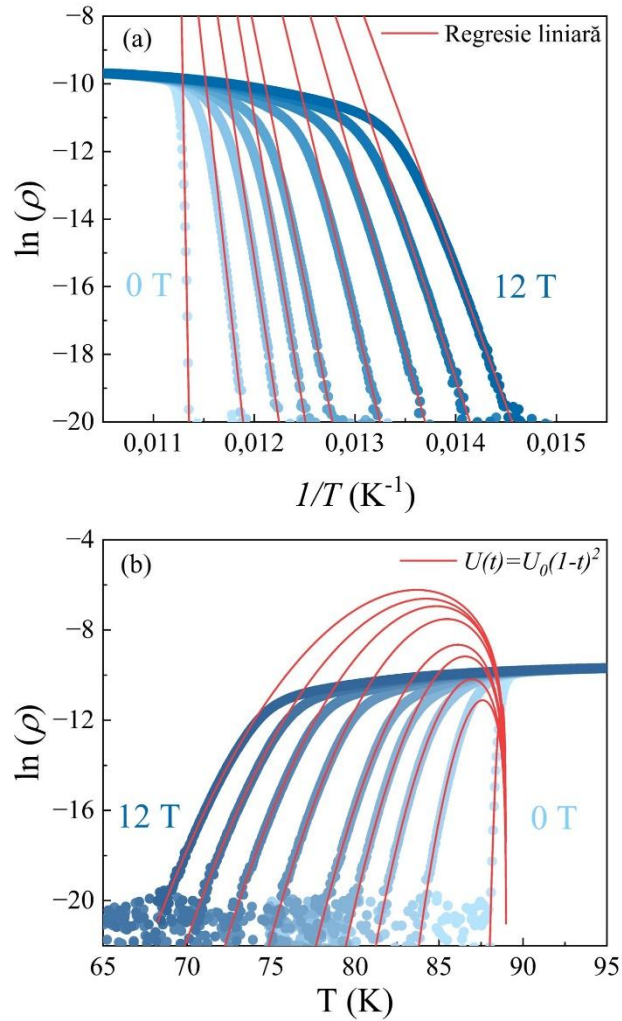
Câmpul electric creat de mișcarea vortexurilor,  $E = Bv$ , poate fi calculat pornind de la expresia de mai sus, ca fiind

$$E(J) = \left[ 2v_0 L \frac{B^2 V_c r_p}{k_B T} \exp(-U_0/k_B T) \right] J. \quad (3.3.7)$$

În regimul ohmic, în care  $E(J) = \rho J$ , din relația de mai sus obținem expresia rezistivității

$$\rho = 2v_0 L \frac{B^2 V_c r_p}{k_B T} \exp(-U_0/k_B T). \quad (3.3.8)$$

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



**Fig. 3.9** Regresia datelor  $\ln(\rho)$  în funcție de (a)  $1/T$  și (b)  $T$  folosind ipotezele energiei de activare constantă, (a)  $U=U_0$ , respectiv a dependenței de temperatură (b)  $U(t)=U_0(1-t)^2$ .

Pre-factorul funcției exponențiale se rescrie în funcție de rezistivitatea,  $\rho_c$ , la  $J_c = J_{c0}$ , unde  $J_{c0}$  reprezintă valoarea densității de curent critic la  $T = 0$  K. Pentru aceasta ținem cont că  $E_c = Bv_0L$ , iar din legea microscopică a lui Ohm,  $E_c = \rho_c J_{c0}$ , obținem  $\rho_c = \frac{Bv_0L}{J_{c0}}$ . În regimul critic cele două energii potențiale, de ancorare și Lorentz, sunt egale, deci  $BJ_{c0}V_c r_p = U_0$ . Astfel, obținem expresia rezistivității:

**Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă**

$$\rho_c = \frac{B^2 v_0 V_c r_p L}{U_0}. \quad (3.3.9)$$

Înlocuind (3.3.9) în (3.3.8) se obține pentru rezistivitatea cauzată de curgerea vortexurilor activată termic, TAFF, relația:

$$\rho = \left( \frac{2\rho_c U_0}{k_B T} \right) \exp(-U_0/k_B T). \quad (3.3.10)$$

Pre-factorul  $2\rho_c U/k_B T$  se notează cu  $\rho_{0f}$ , și se consideră a fi constant. Asupra acestei ipoteze vom reveni ulterior. Pe baza relației (3.3.10) se poate determina energia de ancorare a vortexurilor. Din punct de vedere practic, determinarea energiei  $U$  se face reprezentând grafic relația liniară  $\ln(\rho)$  în funcție de  $1/T$ , figura 3.9(a). Datele au fost măsurate în cazul unui film de YBCO depus prin metode chimice, înregistrate în intervalul de câmp 0 – 12 T. Panta dreptelor ce aproximează dependența liniară reprezintă energia de activare,  $U$ . Mai mult, efectuând măsurători  $\rho(T)$  pentru diferite valori ale câmpului magnetic aplicat, se poate determina variația energiei în funcție de acesta. Valorile lui  $U$  sunt reprezentate în funcție de câmpul magnetic în figura 3.10. Valorile obținute sunt în bună concordanță cu valori raportate în sisteme similare. Lipsa centrilor suplimentari de ancorare face ca energia de activare să aibă o descreștere abruptă în funcție de câmpul magnetic, în special la câmpuri mici [18]. Presupunerea că pre-factorul relației (3.3.10) este constant nu este o condiție necesară pentru determinarea energiei de activare. S-a arătat că

$$U \propto H_c^2(t)\xi^n(t), \quad (3.3.11)$$

unde  $H_c$  reprezintă câmpul critic,  $\xi$ , lungimea de coerență a perechilor Cooper, iar  $t = T/T_c$ . Termenul  $n$  depinde de dimensionalitatea sistemului de vortexuri, și poate lua valori între 0 și 3. Folosind faptul că în cazul supraconductorilor de temperatură înaltă,  $H_c \propto 1 - t$  și  $\xi \propto (1 - t)^{-1/2}$ , rezultă următoarea expresie a energiei de activare:

$$U = U_0(1 - t)^q, \quad (3.3.12)$$

unde  $q = 2 - n/2$ . Zhang *et al.* [19] au arătat că, în cazul filmelor subțiri de YBCO,  $q = 2$ . În figura 3.9(b) sunt prezentate rezultatele regresiei datelor  $\ln\rho(T)$  folosind relația (3.3.10) în care s-a înlocuit dependența de temperatură a lui  $U$ , ca fiind  $U_0(1 - t)^2$ . Regresia s-a efectuat pentru toate valorile câmpului magnetic exterior (0 – 12 T), rezultând dependența  $U_0(\mu_0 H)$  reprezentată în figura 3.10.

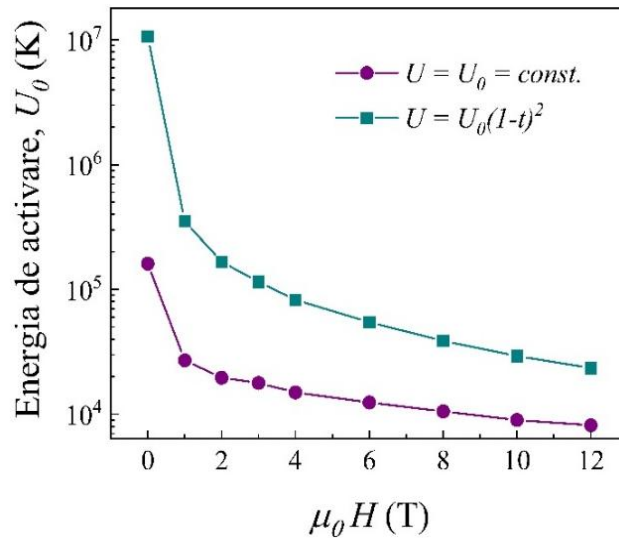


Fig. 3.10 Dependența  $U_0$  de câmpul magnetic aplicat dedusă pe baza a celor două dependențe de temperatură a energiei de activare descrise în text.

Din punct de vedere al valorii absolute se observă o diferență între valorile energiei  $U_0$  rezultate în urma celor două modele folosite. Se observă o diferență maximă de aproximativ două ordine de mărime la 0 T. Diferențe similare au fost raportate și în [19]. În ceea ce privește comportamentul în câmp, cele două modele produc dependențe similare, în sensul scăderii energiei de ancorare,  $U_0$ , odată cu creșterea câmpului. În ambele cazuri scăderea este atribuită, așa cum s-a menționat anterior, lipsei unor centri de ancorare eficienți la valori mari ale câmpului magnetic aplicat.

### 3.4 Proprietăți anizotrope ale transportului supraconductor

În cazul supraconductorilor de temperatură înaltă transportul electric este puternic influențat de anizotropia cristalină de tip axial existentă în aceste materiale. Se introduce factorul  $\gamma$ , ca măsură a anizotropiei, definit ca  $m_{ab}^*/m_c^*$ , unde  $m_{ab}^*$ , respectiv  $m_c^*$ , reprezintă masele efective ale perechii Cooper de-a lungul axelor  $a$ ,  $b$  (echivalente) și  $c$ . Ținând cont de relația generală dintre masa efectivă,  $m^*$ , și lungimea de coerență,  $\xi$ , a perechilor Cooper:

## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

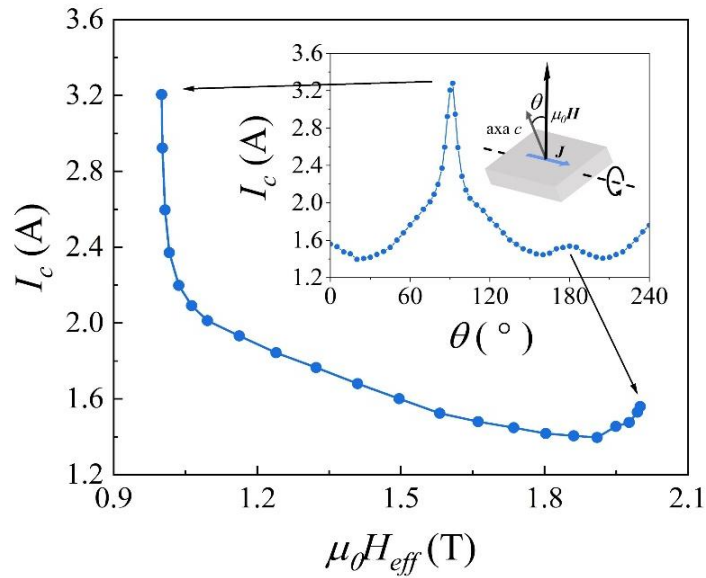
$$\xi^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*}, \quad (3.4.1)$$

se obține pentru coeficientul de anizotropie relația:

$$\gamma = \frac{m_{ab}^*}{m_c^*} = \frac{\xi_c^2}{\xi_{ab}^2}, \quad (3.4.2)$$

unde  $\xi_{ab}$  și  $\xi_c$  sunt lungimile de coerență în planul  $ab$ , respectiv de-a lungul axei  $c$ . În practică, anizotropia transportului supraconductor se manifestă prin existența unor diferențe considerabile între densitățile de curent critic măsurate la diferite orientări ale câmpului magnetic aplicat față de axa  $c$  a rețelei cristaline a filmelor epitaxiale supraconductoare, figura 3.11 (inset). Unghiul  $\theta$ , se definește ca fiind unghiul dintre câmpul magnetic aplicat și axa  $c$  a rețelei cristaline a filmelor epitaxiale supraconductoare. Măsurarea anizotropiei se poate face în raport cu orice axă a rețelei cristaline a filmelor, dar în literatură se consideră, de cele mai multe ori, axa  $c$  ca referință. Din punct de vedere experimental, curba  $J_c(\theta)$ , se obține din caracteristicile volt-amperice la diferite orientări ale câmpului magnetic,  $\theta$  fiind unghiul dintre câmpul magnetic aplicat și axa cristalină  $c$ , fig. 3.11 (inset). Aceste determinări se realizează în configurația numită de *forță Lorentz maximă* (*maximum Lorentz force*). În această configurație rotația probei în raport cu direcția câmpului magnetic aplicat se face în așa fel încât, densitatea de curent injectată prin probă este întotdeauna perpendiculară la orientarea câmpului magnetic, figura 3.11 (inset). După cum sugerează numele acestei configurații, perpendicularitatea densității de curent cu direcția câmpului magnetic determină valoarea maximă posibilă a forței Lorentz pentru orice orientare a probei. Totodată, direcția intensității câmpului electric produs de mișcarea vortexurilor ( $\mathbf{E} = -\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ ) este orientată de-a lungul direcției densității de curent electric. Astfel, și căderea de tensiune indusă va fi orientată de-a lungul direcției de propagare a curentului electric, pentru orice orientare a probei. Prin urmare, tensiunea indusă de mișcarea vortexurilor este de tip ohmic, cauzând disiparea de energie în supraconductor. O caracteristică tipică  $I_c(\theta)|_{B,T=const.}$  este ilustrată în figura 3.11 (inset). După cum se poate observa anizotropia amintită anterior se manifestă prin prezența a unui maxim situat la  $\theta = 90^\circ$ . Acest maxim, și cel simetric lui, aflat la  $\theta = 270^\circ$ , sunt asociate așa numitei *ancorări intrinseci* a vortexurilor, iar originea ei va fi explicată pe scurt în cele ce

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



**Fig. 3.11** Dependența intensității curentului critic de câmpul magnetic efectiv obținută în urma scalării Blatter a datelor  $I_c(\theta)$  (inset).

urmează. Orientarea  $\theta = 90^\circ$  corespunde situației în care câmpul magnetic este orientat de-a lungul planelor cristaline  $ab$ . Astfel, din considerente energetice vortexurile magnetice induse în stratul supraconductor vor prefera orientarea miezului lor normal de-a lungul planelor izolatoare ale materialului supraconductor, aflate în stare normală. Deplasarea vortexurilor sub acțiunea forței Lorentz se va face de-a lungul axei  $c$ . Această mișcare presupune transformarea în fază normală a regiunilor din planurile supraconductoare  $ab$  atinse de miezul normal al vortexului, fapt nefavorabil din punct de vedere energetic. Se realizează astfel o ancorare a vortexurilor de-a lungul planelor izolatoare, determinată de natura intrinsecă a materialului supraconductor, de unde și numele de ancorare intrinsecă. Un alt element des întâlnit în dependențele  $J_c(\theta)$  ale filmelor subțiri epitaxiale de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  îl reprezintă existența unui maxim în jurul valorii  $\theta = 180^\circ$ . În această configurație orientarea câmpului magnetic este de-a lungul direcției axei  $c$  fapt ce determină o orientare a vortexurilor magnetice perpendiculară la suprafața filmului. Prezența maximumului amintit mai sus este legată de existența unor centri de ancorare a căror geometrie să coincidă cu cea a vortexurilor, *i.e.* centri de ancorare extinși,



## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

orientați perpendicular la suprafața filmului. O astfel de populație de centri de ancorare o poate reprezenta, de exemplu, limita dintre planuri cristaline orientate în oglindă (*twin plane boundaries*) sau dislocațiile. Prezența unor astfel de defecte este ubicuă fiind intim legată de procesul de creștere al filmelor supraconductoare epitaxiale de YBCO. Totodată, același comportament este observat și la adăugarea unor centri artificial de ancorare. Fie că este vorba de nanoparticule pre-formate [20], segregate spontan [21], [22] sau nano-coloane oxidice [8], [23], includerea acestor faze secundare rezultă în amplificarea maximului corespunzător  $\theta = 180^\circ$ . În cazul nano-coloanelor orientate perpendicular la suprafața filmului, proprietățile lor de ancorare sunt maxime atunci când vortexurile magnetice sunt orientate de-a lungul acestora, fapt ce explică prezența maximului la această orientare. În ceea ce privește centri de ancorare artificial sub formă de nano-particule, contribuția acestora la maximul discutat, se realizează prin faptul că defectele structurale extinse orientate perpendicular pe suprafața filmului se localizează, în timpul creșterii filmelor, cu precădere la nivelul nano-particulelor. Astfel, deși la o primă privire, fazele secundare sub formă de nano-particule ar trebuie să contribuie izotrop la ancorarea vortexurilor magnetice, acestea contribuie la caracterul anizotrop al transportului supraconductor. Se poate observa așadar că proprietățile de transport anizotrope în filmele subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă au o dublă cauză. Pe de o parte natura *intrinsec* anizotropă a structurii cristaline a acestor materiale, iar pe de altă parte factori *extrinseci* legați de condițiile de creștere a filmelor subțiri și/sau adăugarea de centri artificiali de ancorare în straturile supraconductoare.

Anizotropia transportului supraconductor reprezintă un impediment pentru aplicații. De exemplu, la fabricarea unei bobine supraconductoare de temperatură înaltă, se folosesc cabluri supraconductoare, la rândul lor alcătuite din stive răsucite de benzi supraconductoare. Geometria complexă a benzilor supraconductoare într-un cablu permite realizarea de solenoizi supraconductori, astfel încât direcția câmpului magnetic produs de solenoid să aibă orientări relative la straturile supraconductoare constituente ce acoperă o plajă extinsă de unghiuri posibile. Răspunsul anizotrop al straturilor supraconductoare va limita curentul maxim ce poate fi injectat în bobină la valoarea minimă globală a curentului din dependența  $J_c(\theta)$ . Pe cale de consecință și câmpul magnetic maxim produs de bobină va fi limitat de valoarea curentului minim ce poate fi

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

transportat fără pierderi prin supraconductor. Din acest motiv, o componentă esențială în evaluarea unei anumite metode de creștere de filme subțiri supraconductoare sau a eficienței introducerii unui anumit tip de centri de ancorare a vortexurilor, o reprezintă caracterizarea anizotropiei transportului supraconductor. Pe de altă parte, alături de valoarea absolută a densității de curent critic,  $J_c$ , proprietățile de anizotropie reprezintă un criteriu de bază în proiectarea și dezvoltarea aplicațiilor industriale ale supraconductibilității de temperatură înaltă. În acest sens există studii care își propun explicit reducerea anizotropiei conducției supraconductoare prin producerea de centri de ancorare cu diferite orientări. Acestea includ iradierea cu ioni grei la diferite unghiuri a filmelor supraconductoare [24], [25], precum și incorporarea de faze secundare având o microstructură cu o orientare unghiulară largă [26]. Pe lângă metodele experimentale de control al anizotropiei, din considerentele prezentate mai sus, reiese nevoia unui cadru teoretic de interpretare a anizotropiei. Acesta trebuie să permită înțelegerea efectului unei anumite populații de centri de ancorare asupra transportului supraconductor, al interacțiunii dintre diferitele populații de centri, și în special relația dintre anizotropia intrinsecă a supraconductorilor de temperatură înaltă și cea determinată extrinsec (defecte de creștere, includerea de faze secundare, iradierea cu neutroni). La ora actuală nu există un model teoretic care să răspundă tuturor cerințelor menționate mai sus. Cu toate acestea vom prezenta în continuare cel mai utilizat model de interpretare al anizotropiei  $J_c(\theta)$ , și anume cel bazat pe teoria scalării anizotrope a lui Blatter [27], introdusă de Civale *et al.* [28]. Pe lângă acest model, se va prezenta o abordare relativ mai recentă, și anume *vortex path model*, introdusă de Long *et al.* [29].

### 3.4.1 Scalarea Blatter

Pornind de la teoria *scalării anizotrope* dezvoltată de Blatter *et al.* [27], Civale *et al.* [28] au descris o metodă prin care pot fi interpretate dependențele  $J_c(\theta)$  obținute pe filme subțiri de YBCO. Cu ajutorul acestei tehnici se poate discrimina între populații de ancorare aleatorii și centri de ancorare corelați (ancorarea intrinsecă pe planele  $ab$ , și centri corelați de ancorare de-a lungul axei  $c$ ). Anizotropia masei efective ( $m_c^* \neq m_{ab}^*$ ) și a lungimii de coerență ( $\xi_c \neq \xi_{ab}$ ) a perechii Cooper reprezintă principala sursă a anizotropiei unghiulare a densității de curent critic. Dacă se consideră că ancorarea vortexurilor se face doar prin

## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

intermediul centrilor de ancorare aleator distribuiți, *i.e.* necorelați, scalarea anizotropă presupune că dependența  $J_c(H, \theta)$  poate fi înlocuită cu  $J_c(H_{eff})$ .  $H_{eff} = \varepsilon(\theta)H$ , reprezintă o scalare unghiulară a câmpului magnetic aplicat, care poartă denumirea de *câmp magnetic efectiv*. Funcția  $\varepsilon(\theta)$  este dată de relația:

$$\varepsilon(\theta) = ((\cos \theta)^2 + \gamma^{-2}(\sin \theta)^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.4.3)$$

unde  $\gamma$  reprezintă coeficientul de anizotropie, introdus la începutul paragrafului. În continuare se va prezenta un caz concret de aplicare a acestui model pe un film supraconductor de  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (GdBCO). Proba analizată este o bandă supraconductoare produsă de compania Shanghai Superconductor Technology [30]. Arhitectura supraconductoare este depusă pe o bandă metalică din Hastelloy C-276, având o grosime de 50  $\mu\text{m}$ . Secvența de straturi tampon, necesară asigurării epitaxiei, stratului supraconductor, este alcătuită din  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (80 nm)/ $\text{Y}_2\text{O}_3$  (20 nm)/ $\text{MgO}$  (5 nm)/ $\text{LaMnO}_3$  (20 nm)/ $\text{CeO}_2$  (200 nm). Straturile de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectiv  $\text{LaMnO}_3$  s-au depus prin pulverizare catodică. Filmele de  $\text{MgO}$  și  $\text{CeO}_2$  au fost crescute folosind tehnica IBAD (*ion beam assisted deposition*) prin care orientarea cristalină a straturilor este controlată prin bombardarea filmului în timpul creșterii cu un fascicol de ioni orientat cub un anumit unghi față de suprafața filmului. Orientarea sub un anumit unghi față de suprafața substratului a fascicolului de ioni incident, conduce la favorizarea creșterii cristalitelor filmului cu o anumită orientare cristalografică, eliminând, prin pulverizare, centri de nucleație având alte orientări. Stratul supraconductor utilizat are compoziția chimică GdBCO și o grosime cuprinsă între 1,5 – 2,5  $\mu\text{m}$ . Acesta s-a depus prin metoda ablației laser pulsate, PLD (*pulsed laser deposition*), folosind un laser cu excimeri, KrF. În proba de față nu există centri artificial de ancorare a vortexurilor. Caracterizarea electrică a acestor benzi s-a realizat cu ajutorul sistemului descris în ref. [31], iar datele au fost descărcate din baza de date publică [32], descrisă pe larg în [33]. Baza de date folosită are scopul de a facilita adoptarea tehnologiilor supraconductoare de temperatură înaltă în diverse aplicații, prin oferirea de caracterizări electrice complete ale benzilor supraconductoare de temperatură înaltă produse comercial la ora actuală la nivel mondial. Pentru scopul prezentului paragraf s-a ales utilizarea rezultatelor măsurătorilor unghiulare a intensității curentului critic, efectuate la temperatura de 80 K, cu aplicarea unui câmp magnetic cuprins între 0,01 – 7 T. Criteriul

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

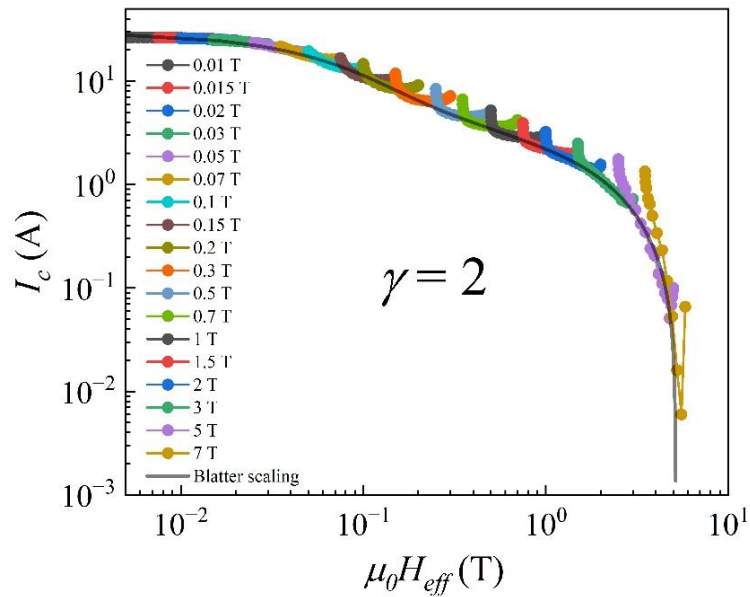


Fig. 3.12 Scalarea Blatter și determinarea constantei de anizotropie.

folosit pentru determinarea intensității curentului critic din caracteristicile  $V-I$  a fost de  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ . Pentru exemplificare, în figura 3.11 (inset), este ilustrat rezultatul măsurării dependenței intensității curentului critic de orientarea unui câmp magnetic aplicat de 2 T. Se pot observa trăsăturile tipice, amintite anterior, care apar în cazul acestor măsurători. Anume, maximul pronunțat de la  $90^\circ$ , corespunzător ancorării intrinseci, precum și maximul corespunzător ancorării corelate de-a lungul axei  $c$  a supraconductorului.

În continuare se vor prezenta etapele principale ale interpretării datelor  $J_c(\theta)$ , respectiv  $I_c(\theta)$  pe baza teoriei scalării anizotrope a lui Blatter. Pașii urmați în continuare au fost descriși pentru prima dată în [28]. În primă fază se face transformarea  $I_c(\theta)|_{\mu_0 H} \rightarrow I_c(\mu_0 H_{eff})$ , pe baza relației  $H_{eff} = \varepsilon(\theta)H$ ,  $\varepsilon(\theta)$  având expresia descrisă anterior. Schimbarea variabilei se va face în intervalul unghiular  $\theta = 90^\circ - 180^\circ$ , pentru a evita suprapunerea cu datele în afara acestui interval cărora le corespund aceleași valori ale intensității curentului critic, curba  $I_c(\theta)$  fiind simetrică. Rezultatul transformării este prezentat în figura 3.11. Acest pas se repetă pentru toate valorile de câmp investigate, folosind în toate cazurile aceeași valoarea a constantei  $\gamma$ , aleasă arbitrar pentru început. A doua etapă are ca obiectiv determinarea factorului de anizotropie,  $\gamma$ . Pentru aceasta se reprezintă pe același grafic toate curbele obținute anterior, figura 3.12. Valoarea lui  $\gamma$  se

Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

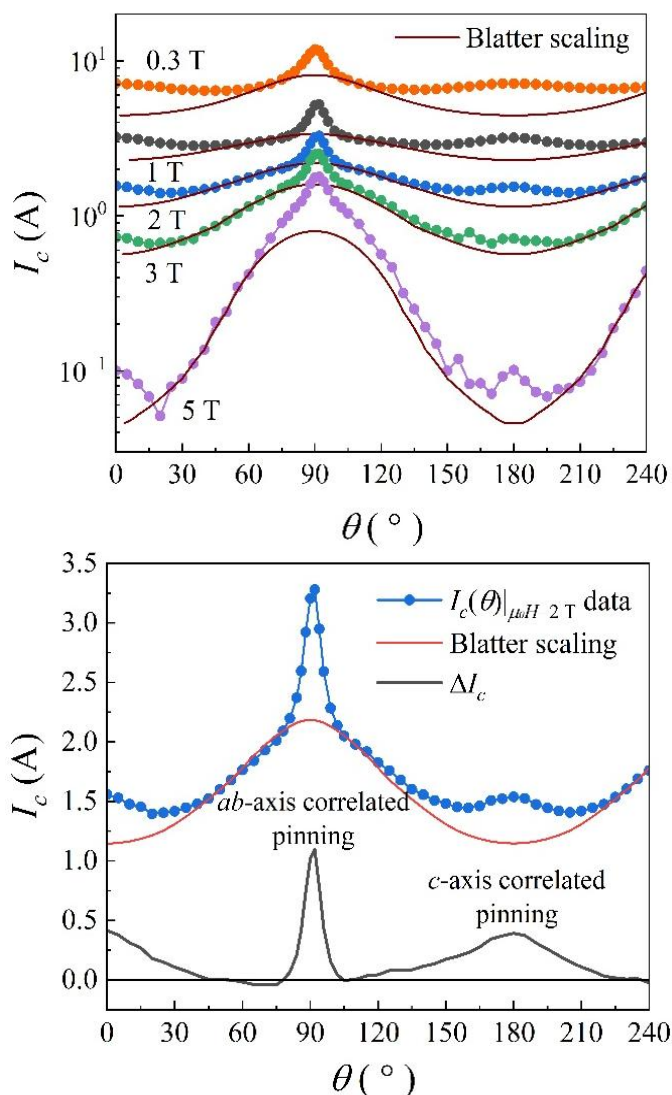


Fig. 3.13 Transformarea inversă a scalării Blatter împreună cu datele experimentale (sus); determinarea contribuțiilor centrilor de ancorare corelați (jos).

alege în așa fel încât curbele să se suprapună într-un interval cât mai mare al câmpului magnetic efectiv. În cazul de față se obține o bună suprapunere a dependențelor  $I_c(\mu_0 H_{eff})$  (în special în cazul valorilor mari ale câmpului efectiv) pentru valoarea  $\gamma = 2$ . Odată aleasă valoarea factorului de anizotropie, caracteristica  $I_c(\mu_0 H_{eff})$ , se aproximează cu o funcție continuă (curba gri în figura 3.12). Din punct de vedere tehnic, acest pas poate fi făcut, de exemplu,

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

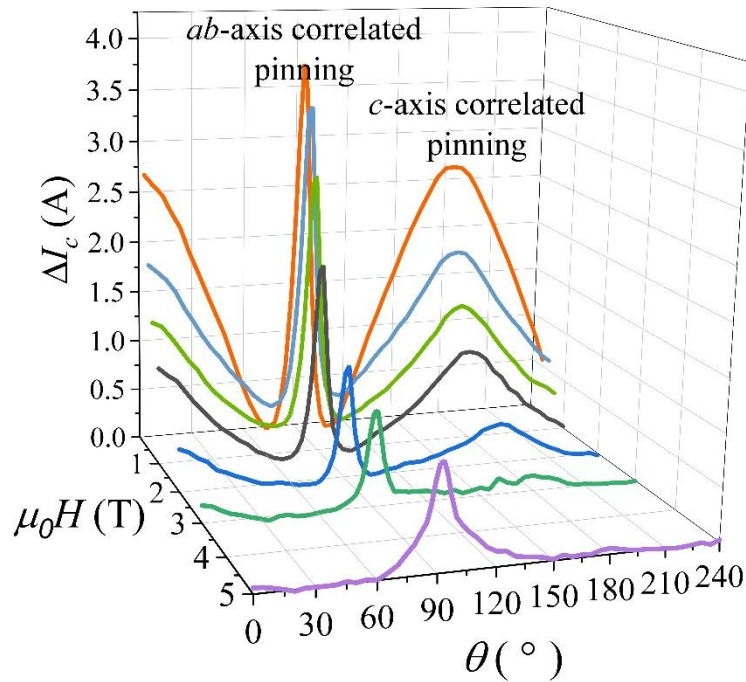


Fig. 3.14 Evoluția în funcție de câmp a maximelor datorate ancorării pe centri corelați *ab*, respectiv *c*.

alegând manual puncte din curbele obținute la pasul anterior care să aproximeze funcția continuă dorită, iar apoi acestea să se interpoleze pentru a obține dependența continuă. Cel de-al treilea pas constă în transformarea inversă a funcției obținute în coordonata unghiulară,  $\theta$ , la diferite valori ale câmpului magnetic aplicat,  $\mu_0 H$ . Aceasta se realizează pornind de la expresia câmpului magnetic efectiv, astfel:

$$\theta = \sin^{-1} \left( \frac{\left( \frac{H_{eff}}{H} \right)^2 - 1}{\frac{1}{\gamma^2} - 1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4.4)$$

Rezultatele obținute în urma transformării inverse sunt prezentate împreună cu măsurătorile experimentale, pentru diferite valori ale câmpului magnetic aplicat, în figura 3.13 (sus). Curbele obținute pe baza aplicării metodei scalării anizotrope reprezintă contribuția ancorării izotrope [28], dată de centri de ancorare

## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

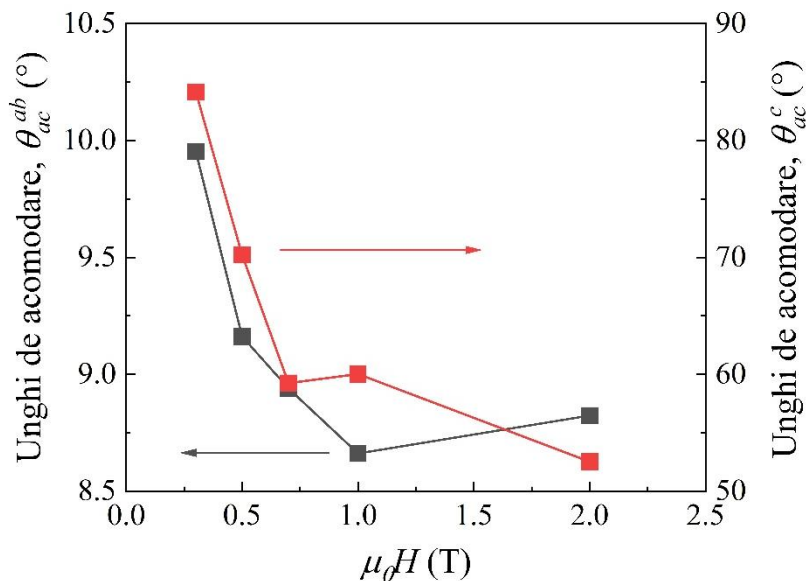


Fig. 3.15 Evoluția în funcție de câmpul magnetic aplicat a unghiului de acomodare,  $\theta_{ac}$ , pe direcțiile  $(ab)$ , respectiv  $c$ .

distribuții aleatorii în filmul supraconductor. Așadar, pe baza metodei prezentate, se pot discerne contribuțiile aleatorii, respectiv corelate ale procesului de ancorare a vortexurilor. Acestea din urmă se obțin efectuând diferența dintre datele măsurate și contribuția izotropă, figura 3.13 (jos).

În cazul de față se observă două componente corelate, intrinsecă  $(ab)$  și cea orientată de-a lungul axei  $c$ . Pe lângă simpla punere în evidență a celor două populații, se pot extrage informații cu privire la distribuția unghiulară a ancorării, evaluată din lărgimea maximelor corespunzătoare ancorării corelate. Totodată, evoluția eficienței ancorării în funcție de valoarea câmpului magnetic aplicat poate fi estimată urmărind evoluția cu câmpul a valorii maxime a celor două *peak*-uri. Se poate astfel vedea, figura 3.14, că ambele valorile maxime scad pe măsură ce câmpul magnetic crește, fapt ce este atribuit creșterii forței Lorentz ce acționează asupra vortexurilor și determină mișcarea acestora din poziția lor fixată pe centri de ancorare. Această tendință este mai pronunțată în cazul centrilor corelați de-a lungul axei  $c$  care își pierde aproape total eficiența la un câmp de 5 T, fapt ce reiese din dispariția maximului corespunzător. Totodată, se mai poate observa o îngustare a maximului corespunzător acestei populații odată

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

cu creșterea câmpului, indicând de asemenea o eficiență scăzută la unghiuri intermediare, între  $90^\circ$  și  $180^\circ$ . Evoluția în funcție de câmpul magnetic aplicat al contribuțiilor anizotrope la ancorarea vortexurilor se face prin determinarea lărgimii la semi-înălțime (*FWHM – full-width at half-maximum*) a maximelor corespunzătoare ancorării intrinseci,  $ab$ , respectiv ancorării corelate de-a lungul axei  $c$  [21]. Această evaluare este utilă pentru determinarea fenomenologică a eficacității de ancorare a diferitelor populații de centri de ancorare [34]. Totodată ea este asociată cu mărimea fizică numită *unghi de acomodare*,  $\theta_{ac}^{ab,c}$ , care poate fi înțeleasă ca fiind limita unghiulară superioară dintre câmpul magnetic aplicat și direcția defectelor pentru care defectele respective pot ancora un vortex [5]. Evoluția în funcție de câmpul magnetic aplicat a unghiului de acomodare pe cele două direcții ortogonale este prezentată în figura 3.15. Se poate observa că în ambele cazuri se înregistrează o scădere a valorilor pe măsură ce câmpul magnetic aplicat crește. Acest comportament poate fi înțeles prin faptul că populațiile de ancorare asociate celor două direcții își pierd din eficiență pentru forțe Lorentz mari. Totodată se observă o diferență între valorile celor două unghiuri de acomodare.  $\theta_{ac}^{ab}$  are o valoare de aproximativ  $10^\circ$  în câmp de 0,3 T, care scade la  $8,6^\circ$  la 1T. Expresia unghiului de acomodare este dată de relația de mai jos [35]:

$$\tan \theta_{ac} = \sqrt{\frac{2u_p}{\epsilon_l}} \quad (3.4.5)$$

unde  $\epsilon_l = \frac{\phi_0^2}{4\pi\mu_0\lambda_{ab}} \ln\left(\frac{a_0}{\xi_{ab}}\right)$ , reprezintă energia pe unitate de lungime ("line tension"),  $u_p$ , energia de ancorare pe unitate de lungime a defectului ce ancorează vortexul, iar  $a_0$  este distanța de separare medie între vortexuri,  $a_0 = \sqrt{\frac{\phi_0}{B}}$ . Mai multe detalii pot fi găsite în [36]. Jha *et al.* [37] au calculat unghiul de acomodare,  $\theta_{ac}^{ab}$  la 65 K și câmp magnetic de 1 T, obținând valoarea de  $14,75^\circ$  pentru  $\epsilon_l = 2,45 \times 10^{-11} \text{ J}\cdot\text{m}^{-1}$ , în bună concordanță cu valorile prezentate anterior. Pe de altă parte,  $\theta_{ac}^c$  pornește de la  $85^\circ$  și ajunge la  $52^\circ$ , în același interval de câmp, 0,3 – 1 T. Această diferență își poate avea originea în microstructura centrilor de ancorare implicați. În cazul ancorării intrinseci, planele izolatoare responsabile de fixarea vortexurilor au o extensie spațială limitată, ceea ce determină o îngustare a intervalului unghiular în care acestea sunt eficiente. Pe de altă parte, contribuțiile la maximumul centrat de-a lungul axei  $c$  sunt multiple,



## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

limite de cristalite, plane de tip *twin*, dislocații, vacanțe de oxigen sau faze secundare, fapt ce determină un caracter mai izotrop al ancorării vortexurilor, de unde rezultă și valori mai ridicate ale unghiului de acomodare,  $\theta_{ac}^c$ . Valorile obținute pentru unghiurile de acomodare de-a lungul celor două direcții sunt în bună concordanță cu rezultatele raportate în literatură. De exemplu, Hassini *et al.* [38] au obținut o valoare de  $40^\circ$  (65 K, 2 T) pentru un film de YBCO depus pe un strat tampon de  $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ , fără centri artificiali de ancorare. Folosirea centrilor artificiali de ancorare are, în general, ca efect creșterea unghiului de acomodare de-a lungul axei  $c$ , față de cazul filmelor în care fixarea vortexurilor se face exclusiv pe defectele rețelei cristaline a filmelor supraconductoare, *i.e.* limite de cristalite [39] sau plane de tip *twin* [28]. Un exemplu în acest sens, este introducerea de nano-particule sferice de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) în matricea filmului supraconductor de YBCO [37]. Efectul izotrop al acestor particule a fost evidențiat pe întregul interval unghiular studiat, mai puțin între limitele de ancorare intrinsecă. Matsumoto *et al.* [40], au estimat o valoare a unghiului de acomodare  $\theta_{ac}^c$ , de  $80^\circ$  la 77 K într-un câmp de 1 T, pentru un film de YBCO. În acest caz, ancorarea vortexurilor s-a realizat prin centri artificiali sub forma de nano-particule de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  depuse pe substratul de  $\text{SrTiO}_3$ , înainte de creșterea filmului supraconductor. În cazul centrilor de ancorare unidimensionali, obținuți prin iradierea filmelor supraconductoare cu ioni de Xe sub diferite unghiuri [41], [42], maximul unghiului de acomodare s-a înregistrat la un câmp magnetic aplicat de 1 T (77 K),  $\theta_{ac}^c \sim 60^\circ$ .

Un aspect important al interpretării dependenței unghiulare a densității de curent critic,  $J_c(\theta)$ , în materialele supraconductoare de temperatură înaltă, în special în cazul REBCO (RE = Y, Gd, Er), folosind scalarea Blatter, o reprezintă valoarea absolută a constantei de anizotropie,  $\gamma$ . Această mărime caracterizează anizotropia de masă a perechilor Cooper de-a lungul direcțiilor cristaline ale celulei elementare, fiind dată de relația,  $\gamma = (m_c^*/m_{ab}^*)^{\frac{1}{2}}$ .  $m_c^*$  și  $m_{ab}^*$  reprezintă masele efective ale perechilor de electroni pe direcția axei  $c$ , respectiv în planul  $ab$ , a rețelei cristaline [43]. Așadar,  $\gamma$  reprezintă o proprietate intrinsecă de material, o consecință directă a puternicii anizotropii cristaline. Determinarea experimentală a acesteia se poate realiza prin măsurarea câmpului critic  $H_{c2}$  sau prin determinarea rezistivității în regim de *flux-flow*,  $\rho_{ff}$ .

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

Prin evaluarea dependenței de temperatură a  $H_{c2}(T)$ , pentru orientările  $H \parallel c$  și  $H \parallel ab$ , se determină lungimile de coerență ale perechilor Cooper de-a lungul celor două direcții,  $\xi_0^c$ , respectiv  $\xi_0^{ab}$ , pe baza relațiilor:

$$H_{c2}(H \parallel c) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}^2} \quad (3.4.6)$$

$$H_{c2}(H \parallel ab) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}\xi_c} \quad (3.4.7)$$

Unde în apropierea temperaturii critice  $T_c$ ,  $\xi_i(T) = \xi_0^i(1 - T/T_c)^{-\frac{1}{2}}$ .  $\phi_0$  este cuanta elementară de flux magnetic. Ținând cont de relațiile (3.4.6-7) și (3.4.1) se obține pentru coeficientul de anizotropie, expresia:

$$\gamma = \left(\frac{\xi_0^{ab}}{\xi_0^c}\right)^2 = \frac{m_c^*}{m_{ab}^*} = \left[\frac{H_{c2}(H \parallel ab)}{H_{c2}(H \parallel c)}\right]^2. \quad (3.4.8)$$

Din măsurătorile de câmp magnetic critic,  $H_{c2}$ , rezultă pentru  $\gamma$ , conform relației (3.4.7), valori cuprinse în intervalul 5 – 7. În practică, prin aplicarea procedurii de scalare a datelor  $J_c(\theta)$ , prezentată mai sus, există cazuri în care valorile obținute pentru parametrul  $\gamma$  nu se situează în acest interval. Această discrepanță este atribuită existenței unei cauze *extrinseci* care modifică valoarea anizotropiei, și anume prezența defectelor cristaline în rețeaua filmelor de YBCO, inclusiv datorate centrilor artificiali de ancorare. Rezultatele prezentate în figura 3.12 confirmă acest comportament, valoarea lui  $\gamma$  pentru care s-a obținut scalarea dependențelor unghiulare a fost de 2, în bună concordanță cu rezultatele obținute pe probe similare [30], [44]. De exemplu, Llordés *et al.* [45] raportează o valoare de 1,4 în cazul straturilor nano-compozite de YBCO dopate cu 13% BaZrO<sub>3</sub>. Vallès *et al.* [46] au obținut valori de 2, respectiv 2,5 pentru filme nanocompozite de YBCO cu diferite concentrații de defecte de împachetare și plane cristaline suplimentare de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, 248-*intergrowths*, obținute prin doparea cu diferite faze secundare, Ba<sub>2</sub>YTaO<sub>6</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, respectiv adăugarea în exces a ionilor metalici, Y, Cu, în faza de elaborare a filmelor. Din cauza discrepanței între anizotropia intrinsecă și cea extrinsecă, pentru aceasta din urmă în literatură se folosește termenul de *anizotropie efectivă* (*effective anisotropy*),  $\gamma_{eff}$  [21].

## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

S-a observat că scăderea lui  $\gamma$  este asociată, deși nu întotdeauna [30], [44], cu introducerea de faze secundare în vederea optimizării ancorării vortexurilor. Coll *et al.* [47] pun în evidență o scădere a lui  $\gamma$  de la 7, în cazul unui film de YBCO pur, la  $\gamma_{eff} \approx 3$ , după doparea cu 5 – 15% Ba<sub>2</sub>YTaO<sub>6</sub>. Același comportament a fost raportat la doparea cu 10% BaZrO<sub>3</sub> [48], unde s-a înregistrat o scădere de la 7 la 1,4. Xu *et al.* [49] pun în evidență o valoare  $\gamma_{eff} = 3$ , pentru filme de YBCO dopate cu nano-particule de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dar  $\gamma_{eff} = 5$ , pentru același tip de filme în care exista o densitate mare de defecte de împachetare. Aceste rezultate conduc la concluzia că defectele nu afectează proprietățile electronice ale materialului [43].

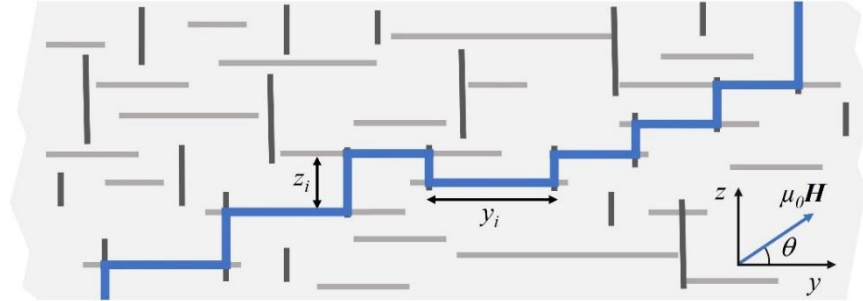
În concluzie, s-au analizat dependențele unghiulare,  $I_c(\theta)|_{\mu_0 H}$ , măsurate pe o bandă supraconductoare comercială de GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, cu ajutorul modelului scalării anizotrope elaborat de Blatter [27], și aplicat în cazul acestui tip de măsurători de Civale *et al.* [28]. În urma acestei analize s-a determinat o valoare a constantei de anizotropie efective,  $\gamma_{eff} = 2$ . S-a pus în evidență prezența unei populații de ancorare izotrope și a două populații de ancorare corelate. Prima dintre acestea, corespunde ancorării intrinseci a vortexurilor pe planele cristaline izolatoare, în timp ce cea de-a doua populație o reprezintă centri corelați de-a lungul axei  $c$ . Eficiența ancorării scade în ambele cazuri odată cu creșterea câmpului magnetic, comportament cuantificat prin evaluarea unghiurilor de acomodare,  $\theta_{ac}^{c,ab}$ , ca fiind lărgimea la semi-înălțime a maximelor caracteristicilor  $J_c(\theta)$  obținute după scăderea contribuției izotrope.

### 3.4.2 Modelul *vortex path*

În aplicarea scalării Blatter, Wimbush și Long [50] au identificat câteva limite ale acestei interpretări, enumerate în cele ce urmează. În primul rând, folosirea unei constante de *anizotropie efectivă* care nu are legătură cu parametrii fizici ai supraconductorului este considerată contestabilă. Totodată, legea de scalare nu rezultă dintr-un model fizic care să facă legătura dintre această lege și comportamentul în câmp a densității de curent critic. Justificarea folosirii legii de scalare stă în asemănarea care există între dependența  $J_c(\theta)$  la câmpuri mari și legea de scalare în câmp a energiei libere Gibbs. În final, conform [50], scalarea

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

Blatter ignoră problema sumării ancorării vortexurilor. Sumarea ancorării vortexurilor presupune că adăugarea unei populații suplimentare de centri de ancorare va avea un efect diferit în funcție de populațiile pre-existente în materialul supraconductor.



**Fig. 3.16** Exemplu de ancorare a unui vortex (albastru) pe populații de defecte orientate de-a lungul axelor  $y$ , respectiv  $z$ . (adaptat după [53]).

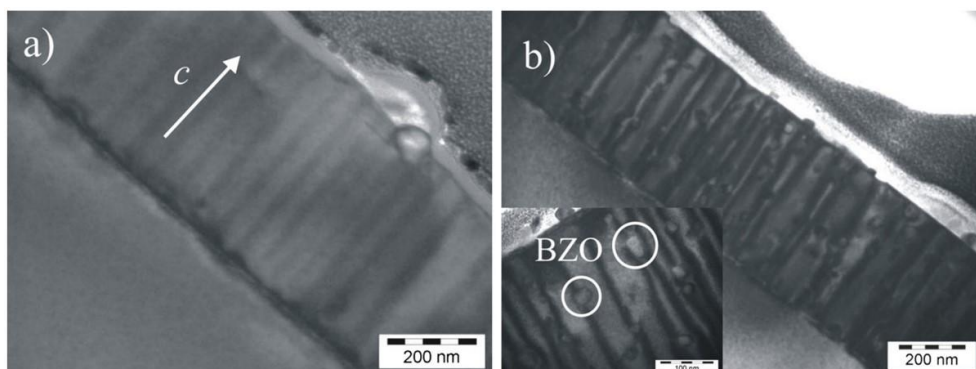
Pentru corectarea neajunsurilor prezentate mai sus, s-a introdus o abordare diferită a interpretării dependențelor anizotrope a densității de curent critic denumit modelul *vortex path* [29], [50], [51], [52], [53]. Acest model consideră starea posibilă a unui vortex ancorat compatibilă cu o valoare și orientare a câmpului magnetic aplicat. Eficiența ancorării, și deci valoarea  $J_c$ , este astfel direct proporțională cu densitatea acestor stări. O funcție a densităților de stări ancorate în funcție de unghiul  $\theta$ , poate fi dedusă pe baza de considerente probabilistice. Conform [54] pentru a determina funcțiile de distribuție ale probabilităților, se pornește de la presupunerea că traseul urmat de un vortex ancorat (vezi fig. 3.16) este unul aleatoriu având o direcție preferențială (*directed random walk*), axa  $y$  în cazul prezentat mai sus. Pe direcția  $y$ , traseul urmat este compus din  $n$  segmente ale căror lungime medie este  $\lambda$ , astfel lungimea totală ancorată este  $y = n\lambda$ . De-a lungul axei  $z$  lungimea ancorată va fi compusă din  $z_i$  segmente,  $z = \sum_{i=1}^n z_i$ . Indiferent de funcția de distribuție a probabilității  $p(z)$ , conform *teoremei limitei centrale*, aceasta converge către o distribuție Gaussiană, dată de relația  $p(z) = \left(\frac{1}{2\pi n\sigma}\right)^2 \exp\left(-\frac{z^2}{2n\sigma^2}\right)$ . Pentru a obține expresia  $J_c(\theta) \propto p(\theta)$ , este necesară o schimbare de variabilă pe baza relației geometrice  $\tan\theta = z/y$ . Aceasta conduce la expresia:

$$J_c(\theta) = \frac{J_0}{\sqrt{2\pi}\Gamma \sin^2\theta} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2\Gamma^2 \tan^2\theta}\right) \quad (3.4.9)$$

## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

unde  $\Gamma = \sigma/\sqrt{n}\lambda$ , iar  $J_0$  reprezintă o constantă de proporționalitate. Relația (3.4.9) reprezintă distribuția Gaussiană unghiulară. Dacă în locul distribuției Gaussiene se alege o distribuție de tip Lorentz,  $p(z) = \frac{(1/\pi)\gamma}{\gamma^2+z^2}$ , atunci rezultă distribuția Lorentz unghiulară:

$$J_c(\theta) = \frac{1}{\pi} \frac{J_0\Gamma}{\cos^2\theta + \Gamma^2\sin^2\theta} \quad (3.4.10)$$

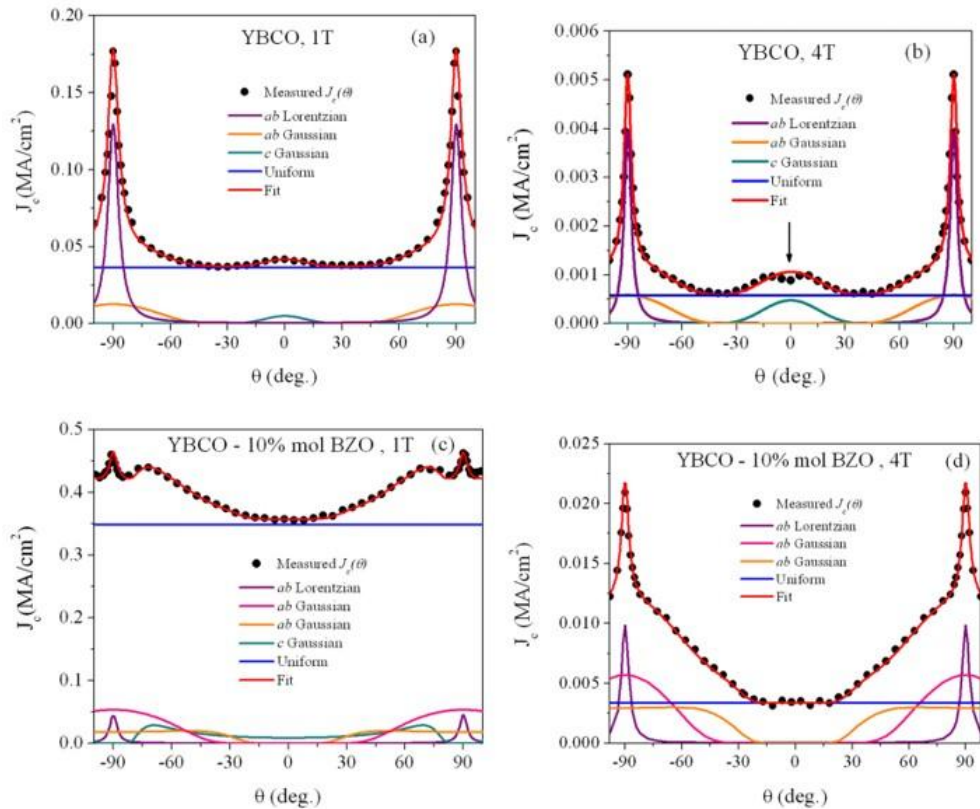


**Fig. 3.17** Imagini de microscopie electronică de transmisie a filmului supraconductor de YBCO (a), respectiv a filmului de YBCO – 10 mol % BZO (b) (Reprodus cu permisiune după [22]).

unde  $\Gamma = \gamma/\lambda$ . Trebuie menționat faptul că o distribuția Lorentz se obține prin compunerea mai multor distribuții de tip Gauss având lărgimi diferite [29], [55]. Paturi *et al.* [55] au propus folosirea funcției de distribuție pseudo-Voigt, o combinație liniară între distribuțiile Gauss și Lorentz. Interpretarea măsurătorilor  $J_c(\theta)$  pe baza modelului *vortex path* presupune aproximarea acestora cu o sumă de componente de tip Gauss și Lorentz. Pe baza analizelor micro-structurale efectuate cu ajutorul microscopiei electronice de transmisie, componentele utilizate în aproximarea datelor experimentale pot fi atribuite diferitelor populații individuale de ancorare a vortexurilor. Totodată, s-a arătat experimental că unele distribuții unghiulare pot proveni și din interacțiunea diferitelor mecanisme de ancorare [50].

În continuare se va prezenta în detaliu aplicarea modelului vortex path în cazul unor filme subțiri supraconductoare. Rezultatele prezentate au fost publicate în [22]. Proba pe care s-au efectuat măsurătorile și analiza dependențelor  $J_c(\theta)$  constă într-un film subțire de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  depus prin metoda chimică (*chemical solution deposition, CSD*). Pentru îmbunătățirea

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



**Fig. 3.18** Dependențele  $J_c(\theta)$  ale filmelor de YBCO, (a), (b), respectiv YBCO – 10 mol% BZO, (c), (d) la 1 și 4 T, precum și funcțiile de distribuție ale diferitelor componente la peisajul de ancorare a vortexurilor (Reprodus cu permisiune după [22]).

proprietăților de ancorare a vortexurilor, în soluția precursoră a filmului supraconductor s-au introdus suplimentar soluții precursoră necesare formării fazei secundare de BaZrO<sub>3</sub> (BZO), în procent de 10% molar. Cristalizarea acestei faze în urma tratamentului termic a rezultat în formarea de nano-particule de BZO în interiorul filmului de YBCO. Acestea au un diametru mediu de 30 nm și sunt uniform distribuite în întreg volumul filmului supraconductor, figura 3.17. Din punct de vedere structural, orientarea rețelei cristaline a nano-particulelor este aleatorie fără să existe o corelare între acestea și filmul de YBCO, fapt datorat cristalizării nano-particulelor la o temperatură de 600 °C, inferioară temperaturii de cristalizare a filmului supraconductor, ~800 °C. Analiza microstructurii filmelor supraconductive cu ajutorul microscopiei electronice de transmisie au pus în evidență prezența limitelor de cristalite de tip *twi*n.

## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

**Table 3.1** Parametri funcțiilor de distribuție folosite în aproximarea dependențelor unghiulare ale densității de curent critic (Reprduș cu permisiune după [22]).

Funcție	YBCO				YBCO-10 mol % BZO			
	1 T		4 T		1 T		4 T	
	$J_0$	$\Gamma$	$J_0$	$\Gamma$	$J_0$	$\Gamma$	$J_0$	$\Gamma$
<i>ab</i> Lorentz (—)	0.024	0.059	0.0052	0.42	0.0057	0.04	0.0013	0.042
<i>ab</i> Gauss (—)	0.011	0.35	0.0005	0.34	0.04	0.9	0.0058	0.785
<i>ab</i> Gauss (—)	—	—	—	—	0.06	0.45	0.0054	0.38
<i>c</i> Gauss (—)	0.002	0.18	0.0003	0.25	0.0043	2	—	—
Uniformă (—)	0.037	—	0.0006	—	0.348	—	0.0034	—

Introducerea nano-particulelor de BZO și cristalizarea lor la o temperatură inferioară temperaturii de cristalizare a filmului a dus la localizarea limitelor de cristalite a filmului de YBCO pe nano-particulele de BZO. Din punct de vedere al proprietăților de transport, introducerea nano-particulelor determină o îmbunătățire considerabilă a densității de curent critic de la 1 MA/cm<sup>2</sup> în cazul YBCO pur, la 2,9 MA/cm<sup>2</sup> pentru filmele de YBCO – 10 mol % BZO, la temperatura de 77 K fără câmp magnetic aplicat. Creșterea densității de curent critic este atribuită capacității sporite de ancorare a vortexurilor în cazul filmelor cu BZO, cuantificată prin mărimea densității forței de ancorare 3,8 GN/m<sup>3</sup>, față de 0,8 GN/m<sup>3</sup> a filmelor de YBCO fără BZO.

În vederea analizei proprietăților anizotrope de transport supraconductor, măsurătorile  $J_c(\theta)$  s-au efectuat la temperatura de 77 K, în câmpuri magnetice aplicate de 1 T, respectiv 4 T. Valoarea unghiului  $\theta$ , a fost cuprinsă în intervalul [-100°, 100°], unde valorile de  $\pm 90^\circ$  corespunde situației în care  $\mu_0 \mathbf{H} \parallel (ab)$ , iar  $0^\circ$ , orientării  $\mu_0 \mathbf{H} \parallel c$ . Rezultatele măsurărilor sunt ilustrate în figura 3.18, atât pentru filmul de YBCO pur, cât și pentru cel dopat cu nano-particule de BZO. În ceea ce privește stratul supraconductor ne-dopat, acesta prezintă, atât la 1, cât și la 4 T, cele două maxime corespunzătoare ancorării intrinseci, precum și maximumul centrat la  $0^\circ$ , datorat ancorării de-a lungul direcției *c*, *i.e.* limitele de cristalite de tip *twin*. Regresia datelor s-a făcut folosind două funcții, Lorentz și Gauss, centrate pe direcția planelor (*ab*), o componentă Gauss pe direcția *c* și o componentă uniformă. Prezența componentei *ab*-Lorentz a fost interpretată prin prisma faptului că această funcție este o sumă de funcții Gauss, iar dezordinea cristalină dă naștere unei astfel de distribuții [29], [50]. Analiza

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

prin difracție de raze X, a pus în evidență posibile surse de defecte cristaline, sub formă de cristalite de YBCO cu orientare aleatorie, precum și precipitate de CuO. Pe de altă parte componenta *ab*-Gauss este atribuită interacțiunii dintre populația de ancorare intrinsecă și o populație de ancorare eficientă pe o direcție ortogonală, cel mai probabil limitele de cristalite *twin*. Acestea din urmă sunt răspunzătoare și pentru maximumul centrat la  $0^\circ$ , și a contribuției *c*-Gauss corespunzătoare. Pe lângă componentele enumerate mai sus, se poate observa și o contribuție uniformă de intensitate relativ scăzută.

Aceleași componente se observă și la valoarea câmpului magnetic aplicat de 4 T. Diferența între cele două dependențe este dată de existența unui scăderi a densității de curent critic în jurul valorii de  $0^\circ$  pentru măsurătorile la 4 T. Această trăsătură în caracteristica  $J_c(\theta)$  poartă numele de *vortex channeling* și constă în favorizarea deplasării vortexurilor la anumite valori ale câmpului magnetic aplicat și a temperaturii probei, atunci când orientarea câmpului magnetic coincide cea a limitelor de cristalite sau a planelor *twin*. Acest tip de răspuns a fost observat atât pe filme de YBCO crescute pe substraturi mono-cristaline terasate atomic (*vicinal substrates*) [56], [57], cât și la filme cu o densitate mare de plane *twin* [58]. Descrierea acestui fenomen în formalismul modelului vortex path este prezentată în [51]. În analiza dependențelor  $J_c(\theta)$  obținute în cazul filmelor dopate rezultatele cele mai bune se obțin dacă de-a lungul direcției corespunzătoare planelor (*ab*) se introduce o contribuție suplimentară de tip *ab*-Gauss de intensitate și lărgime mare. Pe lângă aceasta, maximumul centrat pe axa *c* suferă o lărgire extremă, ceea ce duce la cuantificarea "umerilor" din jurul maximumului centrat la  $\pm 90^\circ$ . În aceste condiții, se poate concluziona că ancorarea produsă la limitele de cristalite *twin* a scăzut din eficiență, ceea ce permite o interacțiune mai puternică cu populația de ancorare intrinsecă, ceea ce explică lărgimea contribuțiilor. Pe de altă parte, intensitatea ridicată a maximumului suplimentar *ab*-Gauss nu este pe deplin înțeleasă, deși ancorarea puternică poate fi atribuită deformării rețelei filmului de YBCO în jurul nano-incluziunilor de BZO. Deformarea accentuată în jurul fazelor secundare s-a pus în evidență și prin măsurători de difracție de raze X, de tip *rocking curve*. În aceste măsurători maximele de difracție prezintă o componentă de joasă intensitate și lărgime mare, specifică împrăștierei difuze a radiației pe defectele cristaline.

Llordés *et al.* [45] au arătat faptul că deformarea rețelei cristaline a filmului de YBCO în jurul nano-particulelor de BZO orientate aleatoriu



## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

generează o forță de ancorare cvasi-izotropă a vortexurilor. Componenta uniformă prezentă în caracteristica  $J_c(\theta)$  cu o valoare mare relativ la celelalte componente poate fi o consecință directă a acestei forțe de ancorare. Pentru un câmp magnetic aplicat de 4 T, ancorarea generată de planurile *twin* nu mai este vizibilă, ceea ce rezultă în dispariția maximului *c*-Gauss. Singura indicație privind prezența unei ancorări de-a lungul axei *c*, o reprezintă existența componentei *ab*-Gauss de lărgime mare. Contribuția BZO la ancorarea vortexurilor, atât ca interacțiune cu ancorarea intrinsecă, cât și ca ancorare izotropă (componenta uniformă) este redusă. Asta face a ancorarea pe planele *ab* să determine contribuțiile cele mai pronunțate în curba  $J_c(\theta)$ . În tabelul 3.1 sunt dați parametri funcțiilor de distribuție folosite pentru aproximarea dependențelor unghiulare din figura 3.18.

### 3.5 Dependența de temperatură a curentului critic

Dependența de temperatură și de câmpul magnetic exterior a curentului critic,  $I_c(B, T)$ , este parametrul cel mai important luat în considerare în proiectarea aplicațiilor de putere a benzilor supraconductoare de temperatură înaltă pe bază de filme subțiri de YBCO. Din acest motiv, pe lângă importanța teoretică, studiul și modelarea  $I_c(T, B)$  are o importanță practică deosebită. Dependența de temperatură a curentului critic,  $I_c(T)_{B=ct.}$ , este cauzată de două mecanisme: fluctuațiile termice ale parametrului de ordine, care tind să distrugă starea supraconductoare prin desperecherea perechilor Cooper și prin mecanismul de activare termică a vortexurilor. Mecanismul de activare termică a vortexurilor este preponderent și, într-o primă aproximație, influența fluctuațiilor termice poate fi neglijată. Pe de altă parte, după cum se va vedea în acest paragraf, evoluția în funcție de temperatură a curentului critic oferă posibilitatea caracterizării naturii și eficienței centrilor de ancorare vortexurilor, lucru esențial pentru optimizarea proprietăților de transport supraconductor. Există două modele care descriu evoluția densității de curent critic în raport cu temperatura, corespunzătoare unor populații de ancorare *slabe*, respectiv *tari*. Astfel, variația cu temperatura a densității de curent critic determinată de ancorarea slabă a vortexurilor urmează o lege simplă de scădere exponențială cu temperatura [59], [60]:

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

$$J_c^{slab}(T) \approx J_c^{slab}(0) \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right), \quad (3.5.1)$$

reprezentată grafic în figura 3.19.  $J_c^{slab}(0)$  reprezintă contribuția la valoarea densității de curent critic la temperatura de 0 K, iar termenul  $T_0$  este proporțional cu energia de ancorare a acestei populații. Scăderea puternică în raport cu temperatura a densității de curent critic face ca acest tip de ancorare să fie eficient în special la temperaturi joase [48], [61]. Valorile tipice ale lui  $T_0$  pentru filme subțiri de YBCO sunt cuprinse în intervalul 5 - 20 K [62], [63].

Prezența unei populații de ancorare care determină o ancorare puternică a vortexurilor conduce la o scădere mai puțin pronunțată a densității de curent critic cu temperatura, fig. 2.19, fiind dată de relația:

$$J_c^{tare}(T) \approx J_c^{tare}(0) \exp\left[-3\left(\frac{T}{T^*}\right)^2\right], \quad (3.5.2)$$

unde  $J_c^{tare}(0)$ , reprezintă valoarea curentului critic la temperatura de 0 K, iar  $T^*$  reprezintă energia caracteristică de ancorare a acestei componente,  $\sim k_B T^*$  [35], [64]. În funcție de tipul de centri de ancorare prezenți în probă, valorile lui  $T^*$

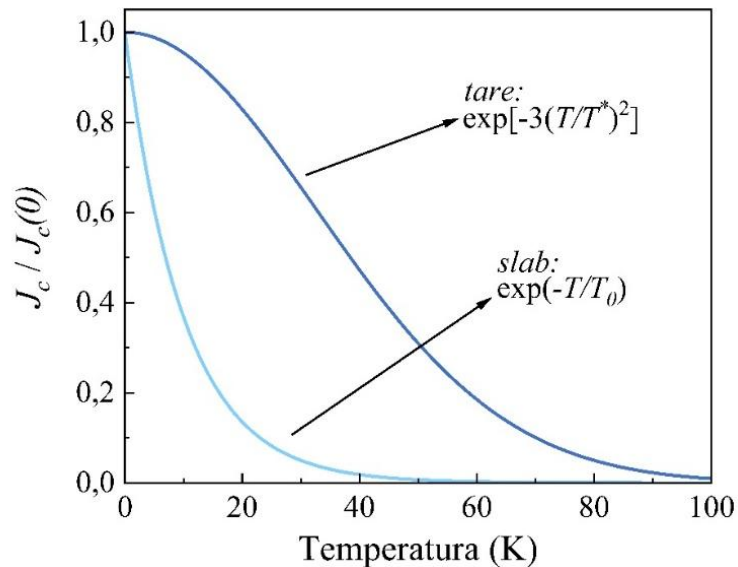


Fig. 3.19 Dependența de temperatură a densității de curent critic în funcție de mecanismul de ancorare *slab*, respectiv *tare*.

**Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă**

Câmp (T)	$J_c^{slab}(0)$ (MA)	$T_0$ (K)	$J_c^{tare}(0)$ (MA)	$T^*$ (K)
1	2,32	19,03	3,28	78,6
4	1,61	16,12	1,67	74,49

**Tabel 3.2** Rezultatele analizei datelor  $J_c(T)$  conform modelelor ancorării *tari*, respectiv *slabe*.

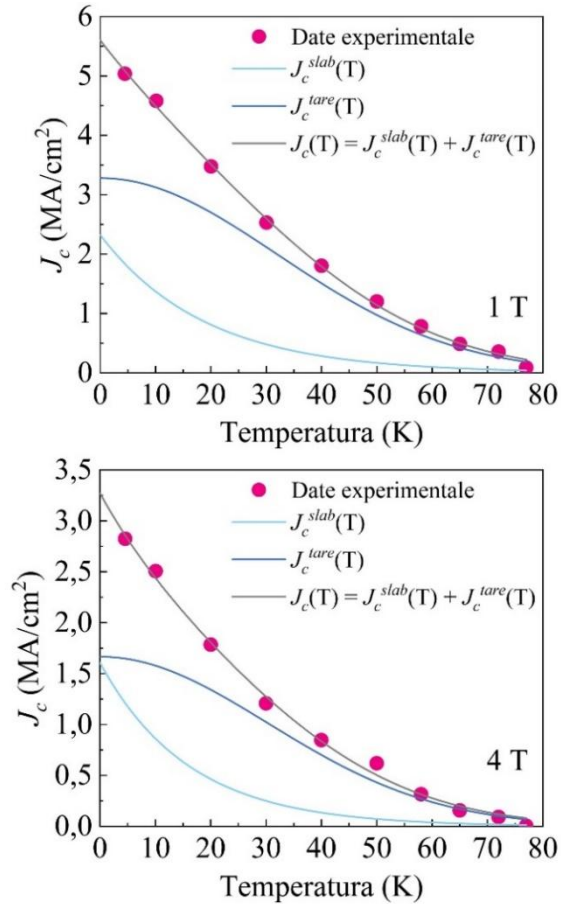
sunt cuprinse într-o plajă largă de valori, 40 – 150 K [62], [63], [18], [65], valori ce depind inclusiv de valoarea câmpului magnetic exterior aplicat. Relațiile (3.5.1) și (3.5.2) pot fi folosite pentru a aproxima curba  $J_c(T)$  experimentală și identificarea contribuțiilor slabe, respectivi tari la ancorarea vortexurilor într-o anumită probă [62]. În general, într-un film supraconductor coexistă ambele tipuri de centri de ancorare, iar curentul critic total,  $J_c(T)$ , este o sumă a celor două contribuții:

$$\begin{aligned}
 J_c(T) &= J_c^{slab}(T) + J_c^{tare}(T) \\
 &= J_c^{slab}(0) \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right) + J_c^{tare}(0) \left[-3\left(\frac{T}{T^*}\right)^2\right]. \quad (3.5.3)
 \end{aligned}$$

Pentru exemplificare s-au aproximat cu relația de mai sus dependențele de temperatură ale densității de curent critic măsurate pe un film epitaxial de YBCO depus prin metode chimice [18]. Procedura s-a aplicat pentru valori ale câmpului magnetic de 1, respectiv 4 T, având orientarea paralelă cu axa  $c$  a rețelei cristaline a filmului supraconductor (perpendiculară pe suprafața filmului),  $\mu_0 \mathbf{H} \parallel c$ , figura 3.20. În ambele situații există o excelentă concordanță între modelul teoretic și valorile experimentale. În tabelul 3.2 sunt prezentate valorile obținute în urma regresiei datelor. Abordarea prezentată poate oferi o privire de ansamblu a dependenței de temperatură a ancorării vortexurilor. Puig *et al.* [48] au introdus o metodă prin care se decelează între populații de ancorare izotropă și anizotropă. Pornind de la evoluția în temperatură a acestora din urmă se identifică trei tipuri de ancorare: *izotropă-slăbă*, *izotropă-tare* și *anizotropă-tare*.

O alternativă la interpretarea anterioară a curbelor  $J_c(T)$  este cea în care se pornește de la o altă abordare a cauzelor ancorării vortexurilor [27], [66]. Prima cauză luată în considerare o reprezintă variații ale temperaturii critice locale a supraconductorului în jurul centrilor de ancorare, și poartă numele de ancorare ” $\delta T_c$ ”. În această categorie intră, de exemplu, incluziunile nano-metrice normale

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



**Fig. 3.20** Dependența de temperatură a curentului critic a unui film subțire de YBCO într-un câmp magnetic de 1T (*sus*), respectiv 4T (*jos*), împreună cu regresia datelor.

a căror dimensiuni sunt mai mari decât lungimea de coerență a perechii Cooper din interiorul supraconductorului [67]. Cealaltă sursă de ancorare, ” $\delta l$ ”, o constituie zonele în care există o variație a drumului liber mediu  $l$ , al purtătorilor de sarcină. Defectele ce produc acest tip de ancorare pot fi, de exemplu, defecte punctiforme, precum vacanțele de oxigen [66]. Cele două contribuții determină variații diferite în temperatură ale densității de curent critic. În general se consideră o dependență de temperatură a curentului critic dată de următoarea relație generală [68]:

$$J_c(T) \propto [1 - (T/T_c)^2]^n, \quad (3.5.4)$$

## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

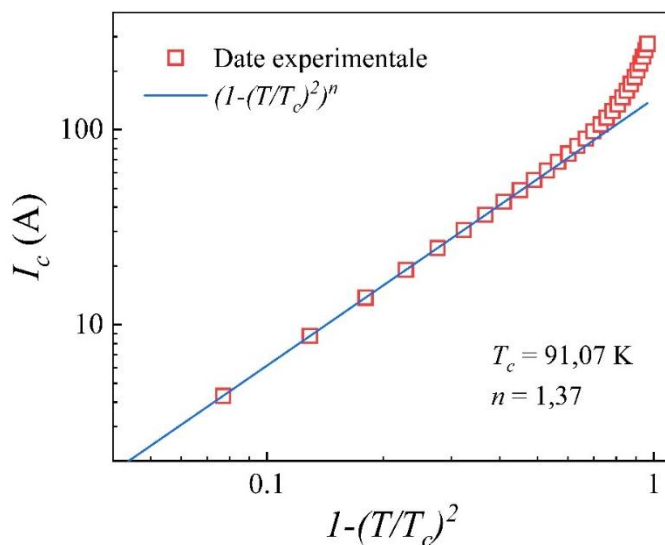


Fig. 3.21 Dependența de temperatură a intensității curentului critic al unei benzi supraconductoare de GdBCO (Fujikura Ltd.) împreună cu regresia datelor conform ecuației (3.5.4).

unde  $T_c$  reprezintă temperatura critică de tranziție, iar  $n$  ia valori în funcție de originea ancorării. Se arată că  $n = 7/6 = 1,17$ , în cazul ancorării ” $\delta T_c$ ”, respectiv  $n = 5/2 = 2,5$ , pentru ancorarea ” $\delta l$ ”.

În figura 3.21 sunt prezentate datele  $I_c(T)$  obținute pe o bandă supraconductoare, în funcție de  $1 - (T/T_c)^2$ . Banda supraconductoare studiată a fost produsă de compania Fujikura Ltd. (Japonia), iar rezultatele experimentale au fost preluate din baza de date [32]. Proba analizată este depusă pe un substrat metalic de Hastelloy (75  $\mu\text{m}$ ) și are în componență o secvență de straturi tampon pe bază de MgO crescute prin tehnicile IBAD, respectiv  $\text{CeO}_2$  depuse prin PLD. Stratul supraconductor este de GdBCO și are o grosime de 2  $\mu\text{m}$  fiind depus prin metoda PLD [69]. Stabilizarea termică și electrică se realizează prin două straturi de Ag (2  $\mu\text{m}$ ) și Cu (20  $\mu\text{m}$ ). Dreapta din figura 3.21 reprezintă regresia datelor pe baza ecuației (3.5.4), în care  $T_c$  și  $n$  au fost alese ca variabile. Se poate observa că într-adevăr valorile intensității curentului critic urmează legea (3.5.4), în special pentru valori mari ale temperaturii. Valorile rezultate în urma regresiei sunt  $T_c = 91,07$  K, iar  $n = 1,37$ . Pe baza valorii lui  $n$ , rezultă că mecanismul de ancorare în proba analizată îl reprezintă cel de tip ” $\delta T_c$ ”. Deși în proba studiată

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

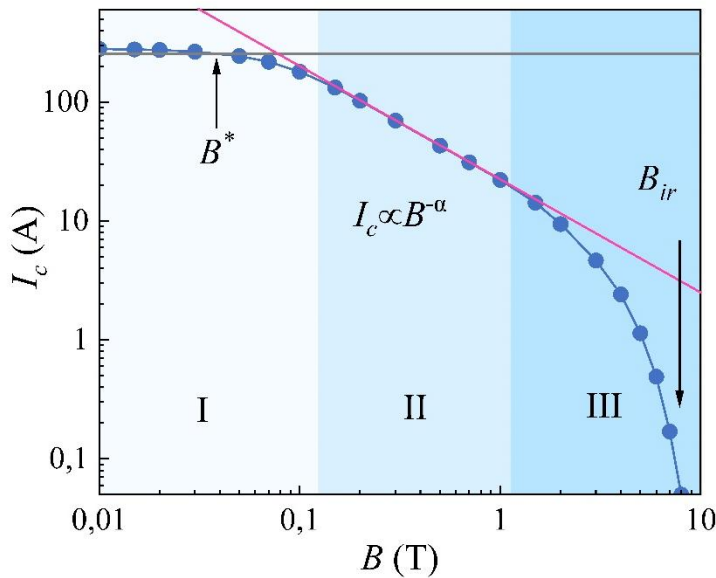
nu există centri artificiali de ancorare încorporați, caracteristica de ancorare observată se poate datora fazelor secundare prezente în filmul supraconductor, cum ar fi  $Gd_2O_3$  sau  $CuO$ .

### 3.6 Dependența de câmpul magnetic a densității de curent critic. Forța de ancorare

Datorită relației de direct proporționalitate dintre forța Lorentz ce determină deplasarea vortexurilor și câmpul magnetic aplicat, rezultă o scădere a densității de curent critic odată cu creșterea câmpului magnetic. În dependențele  $J_c(B)$  se observă în general trei regimuri, figura 3.22. În primul regim, pentru valori scăzute ale câmpului magnetic aplicat, densitatea de vortexuri este redusă, la fel interacțiunea dintre ele și modulul forței Lorentz. Toate aceste conduc la un comportament aproape constant în câmp a  $J_c$ . Acest fapt, poate fi observat în special într-o reprezentare dublu logaritmică a curbei  $J_c(B)$ . Valoarea densității de curent critic în câmp exterior zero poartă denumirea de densitate de curent critic în câmp propriu, creat de curent prin probă, *self-field critical current density*, și o vom nota cu  $J_c^{cp}$ . Trecerea în regimul intermediar este cuantificată prin introducerea unui câmp magnetic de acomodare,  $B^*$ . Acesta se definește ca fiind câmpul pentru care densitatea de curent critic scade la 90% din valoarea densității de curent critic în câmp propriu,  $J_c(B^*) = 0,9J_c^{cp}$ , a se vedea de exemplu [63]. Menținerea unei valori cât mai apropiate de  $J_c^{cp}$  se traduce prin creșterea lui  $B^*$ . Această creștere este determinată de introducerea de centri suplimentari de ancorare a vortexurilor. De Keukeleere *et al.* [70] au raportat o creștere a valorii câmpului  $B^*$  de la 0,04 T la 0,15 T, prin introducerea de nano-particule preformate de  $ZrO_2$  în matricea filmelor de YBCO. Deși introdus printr-un criteriu arbitrar,  $B^*$  poate fi asociat cu așa-numitul câmp magnetic de potrivire, *matching field*,  $B_\Phi$ . Denumirea provine de la faptul că la această valoare a câmpului magnetic aplicat toți centri de ancorare prezenți în material sunt ocupați și, mai mult, numărul de vortexuri este egal cu numărul de centri de ancorare. Pornind de la această definiție rezultă relația ce există între  $B_\Phi$  și densitatea de centri de ancorare,  $n_d$ , disponibili într-o anumită probă:

**Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă**

$$B_{\Phi} = n_d \Phi_0, \quad (2.6.1)$$



**Fig. 3.22** Dependență tipică a intensității curentului critic al unui film supraconductor de temperatură înaltă în funcție de câmpul magnetic aplicat (adaptat după [95]).

unde  $\Phi_0 = h/2e$ , reprezintă cuanta elementară de flux magnetic și are valoarea de  $2,068 \times 10^{-15}$  Wb. Determinarea câmpului de potrivire se face pe baza relației de mai sus prin estimarea densității centrilor de ancorare. În cazul dislocațiilor, estimarea se poate face prin corodare chimică și evaluarea numărului de urme, *etch pits*, prezente pe suprafața filmului supraconductor [71]. În cazul defectelor liniare produse prin iradierea cu diferiți ioni,  $n_d$  se determină prin cunoașterea dozei de iradiere [72], sau estimarea numărului de nanoparticule prin analize de microscopie electronică de transmisie, în cazul dopării cu faze secundare, e.g.  $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{Nb}/\text{Ta})\text{O}_6$  [8]. În filme subțiri de YBCO câmpul de acomodare,  $B^*$ , poate să coincidă cu câmpul magnetic de potrivire,  $B_{\Phi}$ , [73], dar în cazul dopării filmelor pot să apară diferențe chiar și de un ordin de mărime între cele două [74]. O discuție detaliată a acestor aspecte poate fi găsită în [73]. Odată cu creșterea valorii câmpului aplicat, deplasarea vortexurilor face ca densitatea de curent critic să scadă. Această scădere este dată de relația empirică:

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

$$J_c \propto B^{-\alpha}. \quad (3.6.2)$$

În relația (3.6.2),  $\alpha$  reprezintă un parametru ce este legat de tipul de ancorare al vortexurilor. Din punct de vedere teoretic s-a arătat că acesta poate lua valori de 1 în cazul ancorării colective, 1/2 pentru forfecarea vortexurilor neancorate aflate în proximitatea vortexurilor ancorate pe dislocații [75], respectiv 5/8 în cazul ancorării puternice pe centri punctiformi de mari dimensiuni [76], [77]. Experimental valorile obținute pentru  $\alpha$  sunt cuprinse în intervalul 0,2 – 1,1 [78], [79]. Din punct de vedere al aplicațiilor este de dorit ca  $J_c$ , să fie independent de  $B$ , ceea ce se traduce prin valori mici ale exponentului  $\alpha$ . Similar câmpului  $B^*$ , introducerea de centri artificiali de ancorare în filmele supraconductoare s-a dovedit o strategie eficientă în reducerea dependenței de câmp a curentului critic. De exemplu, s-au observat scăderi ale lui  $\alpha$  prin iradierea filmelor de YBCO cu ioni de oxigen,  $O^{3+}$  [80], sau prin introducerea de faze secundare oxidice sub formă de nano-particule sau nano-coloane în YBCO, [81]. Cu toate acestea, scăderea exponentului odată cu introducerea de centri de ancorare nu este un comportament universal întâlnit în literatură, răspunsul în câmp al filmelor de REBCO depinzând și de natura centrilor introduși [49]. Al treilea regim este caracterizat de o scădere abruptă a densității de curent critic, până la valori apropiate de zero. În această zonă se definește *câmpul de ireversibilitate*,  $B_{ir}$ , și reprezintă limita dintre conducția fără pierderi și cea disipativă. Acesta se determină cu ajutorul unui criteriu impus fie asupra densității de curent critic, valoarea câmpului magnetic la care densitatea de curent critic scade sub  $10^3$  A/cm<sup>2</sup> [82], fie asupra rezistivității electrice, câmpul la care rezistivitatea scade la  $10^{-3}\rho_n$ , unde  $\rho_n$  reprezintă rezistivitatea stării normale [83], fie asupra forței de ancorare, de exemplu câmpul la care forța de ancorare normală la valoarea maximă,  $f = F_p/F_{p,max}$ , este de  $10^{-2}$  [84].

Aytug *et al.* [85] au propus o expresie pentru dependența de câmp a densității de curent critic pentru *tot intervalul de câmp*:

$$J_c(B) = J_c^{cp} \left(1 + \frac{B}{B_0}\right)^{-\alpha} \left(1 - \frac{B}{B_{ir}}\right)^2. \quad (3.6.3)$$

În expresia de mai sus, parametrul  $B_0$  este denumit *câmp de scalare (scaling field)*. Acesta este considerat de autori ca având o interpretare similară cu cea a lui  $B^*$ , și anume câmpul la care se face trecerea de la un regim de curent critic



## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

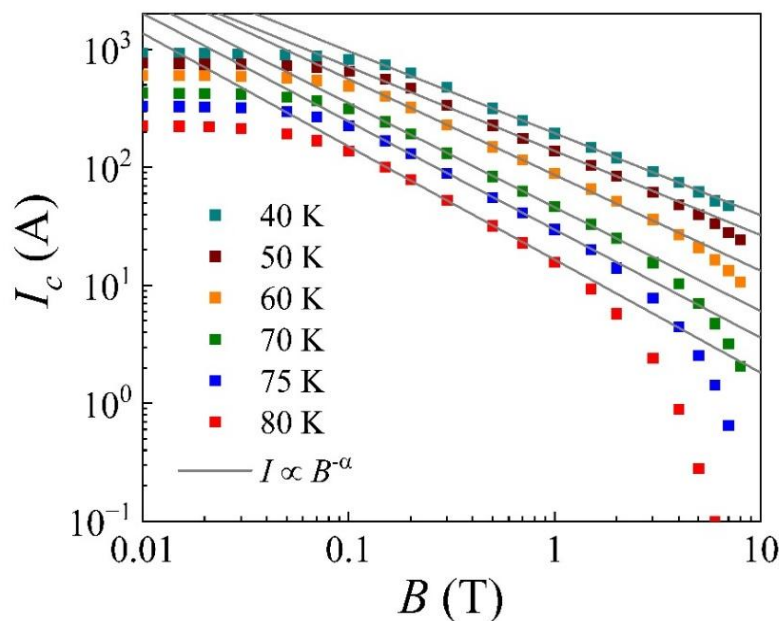


Fig. 3.23 Dependențele  $I_c(B)$  ale unei benzi comerciale de GdBCO (Fujikura Ltd.) și regresia datelor cu relația de tip putere.

independent de câmp la o scădere de tip putere a curentului critic în câmp [85]. Relația (3.6.3) a fost folosită cu succes în interpretarea atât a filmelor pure de YBCO, cât și cele cu nano-incluziuni de  $\text{BaZrO}_3$  [86], [87].

În continuare se va prezenta o exemplificare a analizei dependențelor intensității de curent critic,  $I_c(B)$ , măsurate la diferite temperaturi, în intervalul 40 – 80 K, fig. 3.23. Măsurătorile au fost efectuate pe o bandă supraconductoare produsă de compania Fujikura Ltd. (Japonia), prezentată în paragraful anterior. În toate dependențele prezentate poate fi observat regimul în care densitatea de curent critic este independentă de câmp. Valorile determinate a lui  $B^*$  sunt reprezentate în figura 3.24. Creșterea lui  $B^*$  odată cu temperatura poate fi înțeleasă calitativ pe baza relației care există între acesta și energia de ancorare,  $U_p$ , respectiv densitatea de centri de ancorare,  $n_i$ , așa cum a fost dedusă în cadrul modelului de ancorare puternică pe defecte mari relativ distanțate, și anume că  $B^* \propto n_i \cdot U_p$  [78]. Astfel, pe măsură ce temperatura crește, energia de ancorare scade, ceea ce rezultă în scăderea câmpului magnetic  $B^*$ . Valorile acestuia din urmă, cuprinse în intervalul 0,03 – 0,1 T, sunt în acord cu cele raportate de Ijanduoala *et al.* [68] pentru filme de YBCO având grosimea de aprox. 1,5  $\mu\text{m}$ ,

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

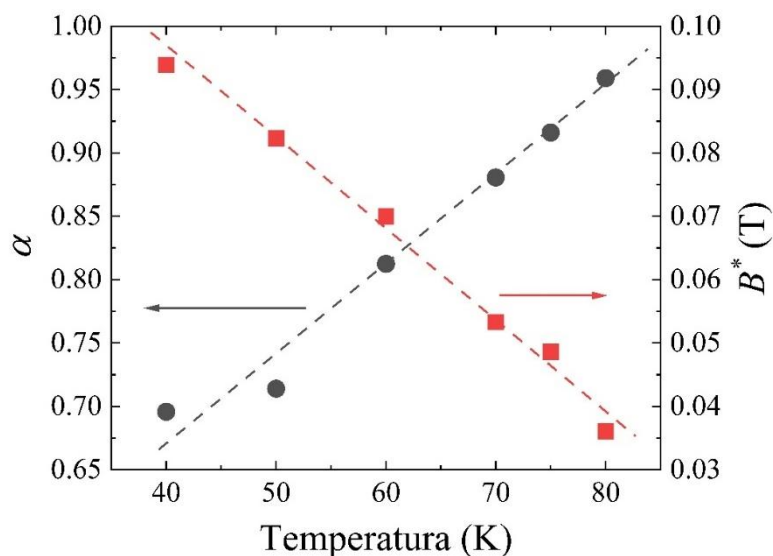


Fig. 3.24 Dependențele de temperatură ale exponentului  $\alpha$ , respectiv ale câmpului magnetic  $B^*$ .

depușe pe substraturi de Ni – 5% W bi-axial texturate. Aceștia au observat de asemenea o creștere bruscă a lui  $B^*$  la temperaturi  $< 20$  K, pusă pe seama faptului că, în această gamă de temperaturi, contribuția dominantă la ancorarea vortexurilor este dată de centri punctiformi de ancorare. Valori mult mai mari ale lui  $B^*$ , 0,88 T [21], respectiv 1,6 T [78] au fost măsurate pentru filme de YBCO depuse prin metode chimice și având incorporate nano-particule de BZO. Creșterea lui  $B^*$  face ca acesta să fie apropiat de  $B_{ir}$ , și conduce la o îngustare a zonei intermediare, astfel încât în aceste probe nu se observă scăderea de forma  $B^{-\alpha}$ . În cazul de față, această dependență,  $B^{-\alpha}$ , este observată în intervalul de temperaturi 40 – 80 K. Pentru temperatura maximă studiată, 80 K, intervalul de câmpuri magnetice în care se observă dependența de tip funcție putere este de 0,1 – 1 T. Creșterea câmpului de ireversibilitate odată cu scăderea temperaturii face ca limita superioară a acestui interval să crească până la ~7 T la 40 K.

Evoluția în temperatură a exponentului  $\alpha$  este prezentată în figura 3.24. Ea sugerează o creștere a acestuia odată cu creșterea temperaturii începând de la 50 K. În general în literatură sunt raportate valori relativ constante ale lui  $\alpha$  în temperatură. Există de asemenea și situații de creștere a acestui parametru în raport cu temperatura [88]. Acest comportament poate fi atribuit activării

## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

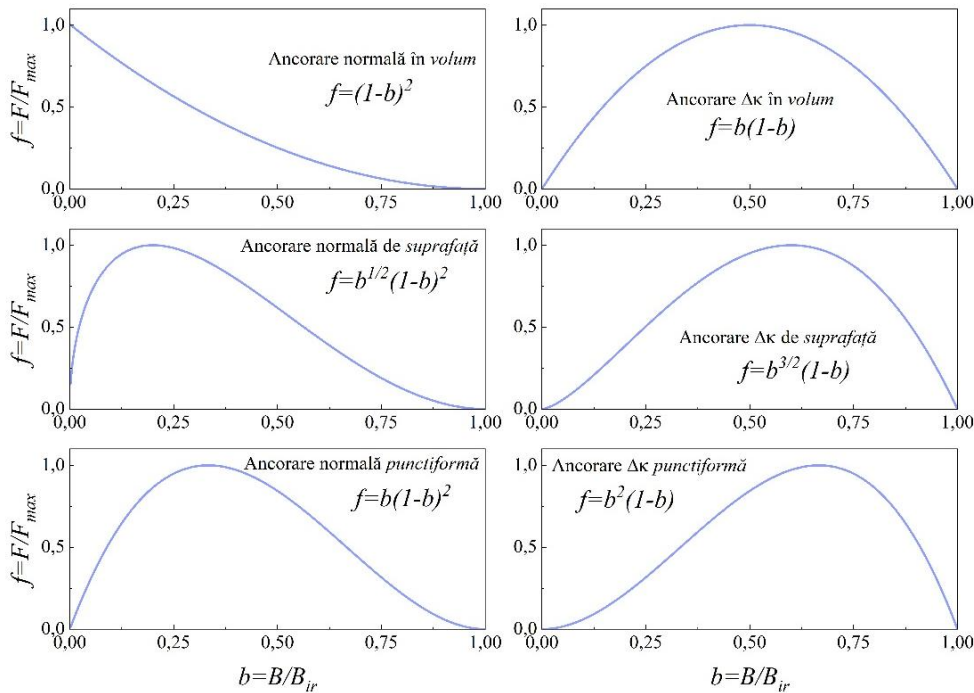


Fig. 3.25 Dependența forței de ancorare normalize,  $f = F/F_{max}$ , de câmpul magnetic redus,  $b = B/B_{ir}$ , în funcție de tipul de ancorare a vortexurilor. Adaptat după [82].

termice a vortexurilor care determină o scădere mai pronunțată a densității de curent critic cu temperatura, și deci valori mai ridicate ale lui  $\alpha$ .

Un aspect important în analiza datelor  $J_c(B)$  îl reprezintă posibilitatea de a calcula, pe baza acestei dependențe, forța de ancorare existentă în interiorul supraconductorilor. În regim critic forța de ancorare a vortexurilor este egală cu forța Lorentz ce determină deplasarea acestora. Se obține astfel expresia densității forței de ancorare,  $F_p = J_c B$ , pe care o vom denumi simplu forță de ancorare. Pe baza reprezentării  $F_p(B)$  se pot extrage mai multe informații cu privire la procesul de ancorare a vortexurilor din sistemul supraconductor analizat. Pentru început, valoarea absolută a forței de ancorare reprezintă o măsură directă a eficienței ancorării vortexurilor pe centri de ancorare. În literatură valorile raportate ale forței de ancorare maxime pentru sisteme de tip REBCO cu centri artificiali de ancorare sunt de ordinul  $\text{GN}\cdot\text{m}^{-3}$  [89], [90], [91]. Valori record s-au obținut în cazul dopării filmelor subțiri de YBCO cu faze oxidice secundare nano-metrice de  $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{Nb}/\text{Ta})\text{O}_6$  [8],  $25 \text{ GN}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectiv  $28,3 \text{ GN}\cdot\text{m}^{-3}$ , în cazul

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

filmelor subțiri de YBCO dopate cu BaSnO<sub>3</sub> [92]. Ambele valori s-au obținut în urma măsurătorilor efectuate la temperatura de 77 K.

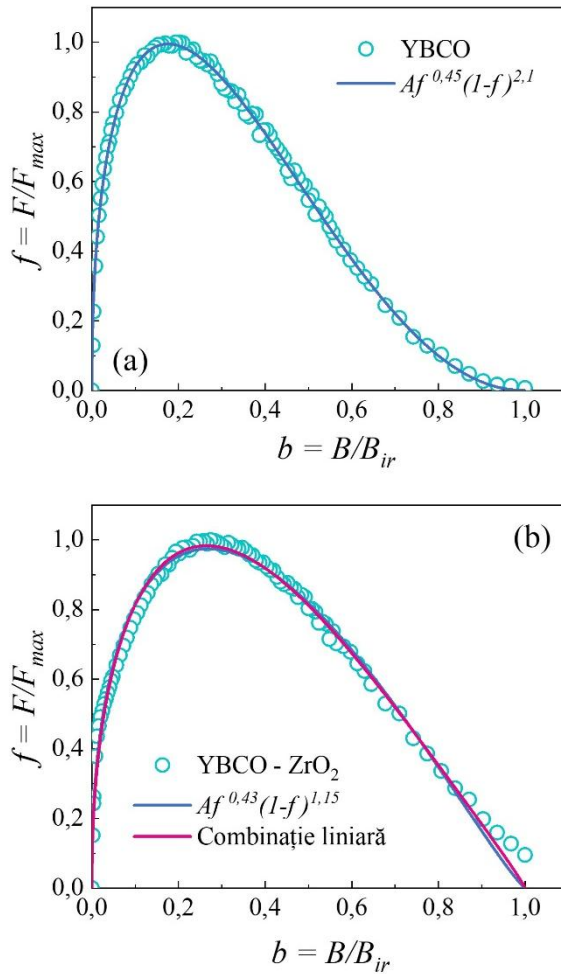
Cu ajutorul valorii lui  $B_{ir}$ , se pot studia dependențele  $f(b)$ , în care  $f$  reprezintă forța de ancorare normală la valoarea maximă a acesteia, iar  $b = B/B_{ir}$ , câmpul magnetic redus. Dew-Hughes a arătat că forma funcțională a curbelor  $f(b)$  depinde de mecanismul de ancorare al vortexurilor prezent într-o anumită probă [93]. În general,

$$f \propto b^q(1 - b)^p, \quad (3.6.4)$$

în care exponenții  $p$  și  $q$  depind de tipul de ancorare. Se identifică trei contribuții la ancorarea vortexurilor, de volum, de suprafață și punctiforme. Fiecare dintre acestea, au la rândul lor două origini. Prima este cea legată de ancorarea miezului normal al vortexurilor, iar cea de-a doua ancorare, "δl", o constituie zonele în care există o variație drumului liber mediu  $l$ , al purtătorilor de sarcină, așa cum s-a amintit în paragraful anterior. În unele publicații ancorarea "δl", mai poartă numele și "δκ". În figura 3.25 sunt calculate dependențele  $f(b)$  în funcție de tipul de ancorare prezent în probă [82].

Se prezintă în continuare analiza curbelor  $f(b)$  care conduce la identificarea tipului de ancorare într-o anumită probă. S-a ales prelucrarea datelor obținute de Piperno *et al.* în [9], ce constau în filme subțiri de YBCO depuse pe substraturi de SrTiO<sub>3</sub>, respectiv pe substraturi de SrTiO<sub>3</sub> "decorate" cu nano-particule de ZrO<sub>2</sub>, probe prezentate în detaliu în paragraful 3.2. Densitatea forței de ancorare (forță/volum) maximă calculată pentru filmul de YBCO este de 0,9 GN/m<sup>3</sup>, în timp ce, în cazul filmului de YBCO depus pe substratul monocristalin decorat, ea este de 2,1 GN/m<sup>3</sup>. Valorile absolute ale celor două densități de forță demonstrează eficiența nano-particulelor în producerea de centri de ancorare suplimentari în filmul supraconductor. Determinarea câmpului magnetic de ireversibilitate s-a făcut aplicând criteriul  $f < 0,01$ . În cazul ambelor probe câmpul de ireversibilitate rezultat a fost de ~6,2 T. În figura 3.26 (a) este reprezentată curba  $f(b)$  a filmului de YBCO, împreună cu regresia datelor pe baza ecuației (3.6.4). Regresia datelor prezintă o excelentă concordanță cu datele experimentale pentru valorile  $q = 0,45$ , respectiv  $p = 2,1$ . Acest rezultat indică faptul că principalul mecanism de ancorare al vortexurilor în

**Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă**



**Fig. 3.26** Forța de ancorare normală în funcție de câmpul magnetic redus pentru un film subțire de YBCO (a), respectiv pentru un film subțire de YBCO depus pe un substrat decorat cu nano-particule de ZrO<sub>2</sub> (b), împreună cu regresia datelor.

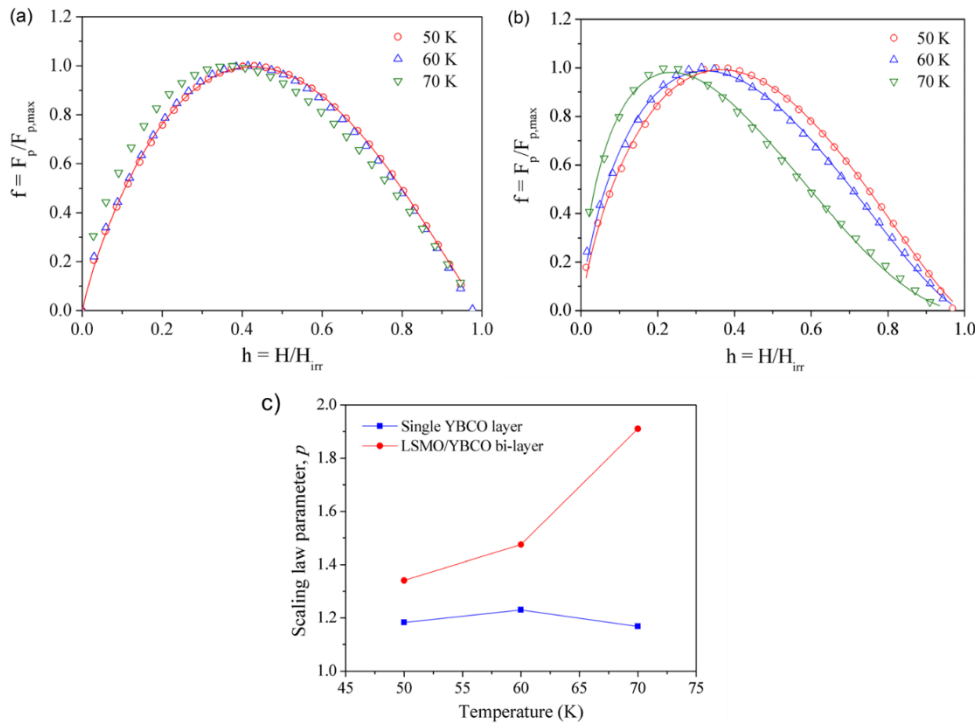
această probă îl reprezintă ancorarea miezului normal pe defecte bi-dimensionale ( $q = 0,5; p = 2$ ). Rezultatul obținut este în acord cu analiza prin microscopie electronică de transmisie. Astfel, în zonele în care filmul de YBCO crește acolo unde nu există nano-particule pe suprafața substratului, principalul tip de defect identificat sunt limite de cristalite de tip *twin boundaries* [9]. Acestea reprezintă centri de ancorare de suprafață a miezului așa cum reiese și din datele prezentate în figura 3.25. Din analiza similară a datelor filmului de YBCO depus pe substratul decorat cu nano-particulele de ZrO<sub>2</sub>, rezultă valorile  $q = 0,43$  și  $p =$

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

1,15. Acestea nu aparțin niciunuia dintre tipurile de ancorare din modelul Dew-Hughes. Din această cauză s-a adoptat următorul protocol pentru regresia datelor experimentale, inspirat de metoda folosită de Crișan *et al.* în [82]: în prima fază s-a efectuat regresia datelor cu o combinație liniară a tuturor celor șase tipuri de ancorare. În cea de a doua etapă regresia s-a făcut doar cu cele trei tipuri de ancorare responsabile pentru 90% din totalul contribuțiilor la ancorarea vortexurilor. Rezultatul acestei analize, figura 3.26 (b), arată că efectul substratului nano-structurat duce la o modificare a profilului forței de ancorare. Astfel, deși contribuția majoritară continuă să fie ancorarea miezului normal pe defecte bi-dimensionale, 53%, defectele punctiforme constituie restul de centri de ancorare, atât de tip miez normal (29%), cât și  $\Delta\kappa$  (18%). Originea mecanismelor suplimentare de ancorare poate fi dedusă din imaginile de microscopie realizate pe probe similare, în care stratul de YBCO s-a depus pe substratul de  $\text{SrTiO}_3$  decorat cu nano-particule de  $\text{BaZrO}_3$  a căror morfologie, *i.e.* dimensiune și densitate, este asemănătoare cu cea a insulelor de  $\text{ZrO}_2$  [9]. Pe lângă nano-particule, care pot reprezenta în sine centri de ancorare punctiformi ai miezului normal, se observă în proximitatea acestora o densitate crescută de defecte de împachetare, *stacking faults*. Acestea se manifestă prin prezența unui plan atomic suplimentar de Cu-O, între două plane de Ba-O. Ca urmare, stoichiometria filmului supraconductor se modifică din  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Y123) în  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_8\text{O}_{16}$  (Y248), în final rezultând o tensionare localizată a rețelei cristaline a filmului. Aceasta poate explica ancorarea de tip  $\Delta\kappa$ .

O formă suplimentară de interpretare a datelor de densitate de forță de ancorare, este aceea de a studia evoluția în temperatură a curbelor  $f(b)$ . Prezența unui singur tip de ancorare într-o anumită probă determină *scalarea* curbelor măsurate. Acest lucru înseamnă că indiferent de temperatură, datele  $f(b)$  se vor afla pe aceeași curbă. Mai multe populații de ancorare, fiecare cu un regim propriu de variație cu temperatura, va conduce la dispariția scalării curbelor. Acest fapt a fost observat în [94] unde s-au analizat proprietățile de ancorare ale unui film de  $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LSMO) nano-structurat peste care s-a crescut un film subțire epitaxial de YBCO (70 nm). Filmul de LSMO s-a depus prin pulverizare catodică în curent continuu pe un substrat mono-cristalin de  $\text{SrTiO}_3$  (001). Acesta din urmă a fost supus în prealabil unui tratament chimic într-o soluție acidă de  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{HF}$ , urmat de unul termic la 1200 °C timp de 1h în flux de oxigen. Tratamentele au avut rolul de a stabili pe suprafața substratului

## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă



**Fig. 3.27** Forța de ancorare normalată în funcție de câmpul magnetic redus, la diferite temperaturi, a unui film subțire de YBCO (a), respectiv a unui film subțire de YBCO depus pe un film de La<sub>0.66</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> cu suprafața modulată (b). Evoluția în funcție de temperatură a parametrului  $p$  a celor două filme (c). Reprodus cu permisiunea AIP Publishing după [94].

mono-cristalin terase având înălțimea unei celule elementare a structurii cristalului de SrTiO<sub>3</sub>, ~0,4 nm. Structura în terase a substratului împreună cu modul de creștere intrinsec de tip insulă (Volmer-Weber) al filmului de LSMO, au determinat formarea unor perforații nano-metriche în filmul de LSMO, având diametrul de 30 nm, orientate ordonat de-a lungul teraselor substratului. Densitatea superficială a acestor formațiuni a fost de 80 μm<sup>-2</sup>. Dependența de câmpul magnetic redus a forței de ancorare normalată este prezentată în figura 3.27 pentru filmul de YBCO depus pe stratul nano-structurat de LSMO, precum și pentru filmul supraconductor depus direct pe substratul mono-cristalin de SrTiO<sub>3</sub>. Măsurătorile pe baza cărora s-au calculat forțele de ancorare au fost efectuate la 50, 60, respectiv 70 K. Se poate observa în cazul filmului depus direct pe substrat o scalare a curbelor  $f(b)$  pentru toate temperaturile studiate. Exponentul  $p$  din expresia (2.6.4) rămâne aproximativ constant,  $1,12 \pm 0,1$ ,

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

indiferent de temperatură. În schimb, pentru filmul de YBCO depus pe substratul de  $\text{SrTiO}_3$  (001) decorat cu nano-insule de LSMO s-a observat o evoluție cu temperatura a curbelor  $f(b)$ . Aceasta se poate cuantifica prin exponentul  $p$ , care crește odată cu creșterea temperaturii. La 50 K valoarea acestui este apropiată de valoarea filmului de YBCO depus pe substrat,  $\sim 1,3$ , în schimb la 70 K, acesta are valoarea de aprox. 1,9. Se poate trage astfel concluzia că în cazul temperaturilor joase avem de a face cu un mecanism de ancorare dominant comun în cele două situații. În schimb, odată cu creșterea temperaturii se observă o deviație clară de la comportamentul la 50 K, ceea ce sugerează că pe măsură ce se apropie de temperatura critică de tranziție, 88,8 K, filmul de YBCO depus pe LSMO este dominat de un mecanism de ancorare diferit. Originea acestui mecanism s-a atribuit contribuției magnetice a stratului de LSMO la ancorarea vortexurilor. Mai exact, modulațiile suprafeței filmului tampon determină gradienti puternici ai magnetizării filmului, ceea ce rezultă într-o forță de ancorare a vortexurilor de natură magnetică. Această explicație este susținută de temperatura ridicată, apropiată de  $T_c$ , la care se observă apariția contribuției suplimentare la forța de ancorare. Temperatura Curie a LSMO este în jur de 300 K, ceea ce face ca magnetizarea filmului să fie constantă în intervalul studiat 50 - 70 K. Pe de altă parte, pe măsură ce temperatura crește și se apropie de  $T_c$ , energia de ancorare a miezului normal al vortexurilor scade, datorită scăderii lungimii de penetrație London, a se vedea [94]. Astfel, la temperaturi în apropierea  $T_c$ , contribuția magnetică la ancorare devine dominantă.



## Bibliografie

- [1] T. Sekitani, N. Miura, S. Ikeda, Y. H. Matsuda, and Y. Shiohara, "Upper critical field for optimally-doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 346–347, pp. 319–324, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.physb.2004.01.098.
- [2] S. C. Wimbush, "Flux Pinning in Superconductors," in *digital Encyclopedia of Applied Physics*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, pp. 1–22. doi: 10.1002/3527600434.eap792.
- [3] T. Matsushita, *Flux Pinning in Superconductors*, Ed., Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. doi: 10.1007/978-3-540-44515-9.
- [4] T. P. Sheahen, Ed., "Flux Pinning," in *Introduction to High-Temperature Superconductivity*, in Selected Topics in Superconductivity. , Boston, MA: Springer US, 2002, pp. 263–289. doi: 10.1007/0-306-47061-6\_14.
- [5] K. Iida *et al.*, "Pinning analyses of a  $\text{BaHfO}_3$ -containing  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin film grown by chemical solution deposition," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 1, p. 015009, Nov. 2020, doi: 10.1088/1361-6668/abb205.
- [6] M. Chudy, Z. Zhong, M. Eisterer, and T. Coombs, "n-Values of commercial YBCO tapes before and after irradiation by fast neutrons," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 3, p. 035008, Jan. 2015, doi: 10.1088/0953-2048/28/3/035008.
- [7] L. Civale *et al.*, "Identification of intrinsic ab-plane pinning in  $\text{YBa}/\text{sub } 2/\text{Cu}/\text{sub } 3/\text{O}/\text{sub } 7/$  thin films and coated conductors," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 15, no. 2, pp. 2808–2811, Jun. 2005, doi: 10.1109/TASC.2005.848218.
- [8] L. Opherden *et al.*, "Large pinning forces and matching effects in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films with  $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{Nb}/\text{Ta})\text{O}_6$  nano-precipitates," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, Art. no. 1, Feb. 2016, doi: 10.1038/srep21188.
- [9] L. Piperno *et al.*, "Polymer-assisted surface decoration for critical current enhancement in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 484, pp. 237–244, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.04.027.
- [10] R. B. Mos *et al.*, "Epitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  nanostructures obtained by polymer-assisted surface decoration (PASD)," *Mater. Lett.*, vol. 171, pp. 281–284, 2016.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

- [11] B. Wuyts, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, "Resistivity and Hall effect of metallic oxygen-deficient YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> films in the normal state," *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 14, pp. 9418–9432, Apr. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.53.9418.
- [12] R. I. Rey *et al.*, "The conductivity and the magnetization around T<sub>c</sub> in optimally-doped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> revisited: quantitative analysis in terms of fluctuating superconducting pairs," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 4, p. 045009, Mar. 2019, doi: 10.1088/1361-6668/aafe93.
- [13] M. Li *et al.*, "Rapid Pyrolysis of SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> Films in CSD-MOD Using Extremely-Low-Fluorine Solutions," *Coatings*, vol. 10, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2020, doi: 10.3390/coatings10010031.
- [14] T. T. M. Palstra, B. Batlogg, R. B. van Dover, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, "Dissipative flux motion in high-temperature superconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 10, pp. 6621–6632, Apr. 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.41.6621.
- [15] T. T. M. Palstra, B. Batlogg, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, "Thermally Activated Dissipation in Bi<sub>2.2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>0.8</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 14, pp. 1662–1665, Oct. 1988, doi: 10.1103/PhysRevLett.61.1662.
- [16] P. W. Anderson, "Theory of Flux Creep in Hard Superconductors," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 9, no. 7, pp. 309–311, Oct. 1962, doi: 10.1103/PhysRevLett.9.309.
- [17] C. F. Hempstead and Y. B. Kim, "Resistive Transitions and Surface effects in Type-II Superconductors," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 145–148, Feb. 1964, doi: 10.1103/PhysRevLett.12.145.
- [18] A. Daniel *et al.*, "Investigation of diethanolamine (DEA) as a chelating agent in the fabrication of fluorine-free propionate route YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (YBCO) thin films," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 5, p. 054010, Apr. 2022, doi: 10.1088/1361-6668/ac6298.
- [19] Y. Z. Zhang, H. H. Wen, and Z. Wang, "Thermally activated energies of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> and Y<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 14, p. 144521, Oct. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.144521.
- [20] J. Díez-Sierra *et al.*, "High Critical Current Density and Enhanced Pinning in Superconducting Films of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> Nanocomposites with Embedded BaZrO<sub>3</sub>, BaHfO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, and SrZrO<sub>3</sub> Nanocrystals," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 5542–5553, Jun. 2020, doi: 10.1021/acsnm.0c00814.

## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

- [21] J. Gutiérrez *et al.*, “Strong isotropic flux pinning in solution-derived YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> nanocomposite superconductor films,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 367–373, 2007, doi: 10.1038/nmat1893.
- [22] T. Petrisor *et al.*, “The Vortex Path Model Analysis of the Field Angle Dependence of the Critical Current Density in Nanocomposite YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-BaZrO<sub>3</sub> Films Obtained by Low Fluorine Chemical Solution Deposition,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 27, no. 11, pp. 2493–2500, 2014, doi: 10.1007/s10948-014-2712-z.
- [23] S. H. Wee, Y. L. Zuev, C. Cantoni, and A. Goyal, “Engineering nanocolumnar defect configurations for optimized vortex pinning in high temperature superconducting nanocomposite wires,” *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, Art. no. 1, Aug. 2013, doi: 10.1038/srep02310.
- [24] T. Sueyoshi, “Modification of Critical Current Density Anisotropy in High-Tc Superconductors by Using Heavy-Ion Irradiations,” *Quantum Beam Sci.*, vol. 5, no. 2, p. 16, 2021, doi: 10.3390/qubs5020016.
- [25] T. Sueyoshi *et al.*, “Strong flux pinning by columnar defects with directionally dependent morphologies in GdBCO-coated conductors irradiated with 80 MeV Xe ions,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 59, no. 2, p. 023001, Feb. 2020, doi: 10.35848/1347-4065/ab6f2b.
- [26] Y. Tsuchiya *et al.*, “Effect of Nanorod Alignment on Flux Pinning State in BaHfO<sub>3</sub> Doped SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> Films,” *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 27, no. 4, pp. 1–5, Jun. 2017, doi: 10.1109/TASC.2016.2646838.
- [27] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur, “Vortices in high-temperature superconductors,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 66, no. 4, pp. 1125–1388, Oct. 1994, doi: 10.1103/RevModPhys.66.1125.
- [28] L. Civale *et al.*, “Angular-dependent vortex pinning mechanisms in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> coated conductors and thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 12, pp. 2121–2123, Mar. 2004, doi: 10.1063/1.1655707.
- [29] N. J. Long, “Model for the angular dependence of critical currents in technical superconductors,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 2, p. 025007, Jan. 2008, doi: 10.1088/0953-2048/21/02/025007.
- [30] Y. Zhao *et al.*, “Progress in fabrication of second generation high temperature superconducting tape at Shanghai Superconductor Technology,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 4, p. 044004, Feb. 2019, doi: 10.1088/1361-6668/aafa5.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

- [31] N. M. Strickland, C. Hoffmann, and S. C. Wimbush, "A 1 kA-class cryogen-free critical current characterization system for superconducting coated conductors," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 85, no. 11, p. 113907, Nov. 2014, doi: 10.1063/1.4902139.
- [32] N. Strickland, "A high-temperature superconducting (HTS) wire critical current database," Feb. 2022, doi: 10.6084/m9.figshare.c.2861821.v15.
- [33] S. C. Wimbush and N. M. Strickland, "A Public Database of High-Temperature Superconductor Critical Current Data," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 27, no. 4, pp. 1–5, Jun. 2017, doi: 10.1109/TASC.2016.2628700.
- [34] X. Obradors *et al.*, "Epitaxial YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> nanocomposite films and coated conductors from BaMO<sub>3</sub> (M = Zr, Hf) colloidal solutions," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 4, p. 044001, Feb. 2018, doi: 10.1088/1361-6668/aaaad7.
- [35] D. R. Nelson and V. M. Vinokur, "Boson localization and correlated pinning of superconducting vortex arrays," *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 17, pp. 13060–13097, Nov. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.13060.
- [36] T. Horide, Y. Ichino, and K. Matsumoto, "Angular vortex phase diagram in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> films with c-axis correlated pinning centers," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 8, p. 085015, Jul. 2021, doi: 10.1088/1361-6668/ac0953.
- [37] A. K. Jha *et al.*, "Isotropic enhancement in the critical current density of YBCO thin films incorporating nanoscale Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> inclusions," *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 9, p. 093905, Sep. 2017, doi: 10.1063/1.5001273.
- [38] A. Hassini *et al.*, "Atomically flat MOD La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> buffer layers for high critical current YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> TFA films," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 9, p. S230, Aug. 2007, doi: 10.1088/0953-2048/20/9/S18.
- [39] A. Díaz, L. Mechin, P. Berghuis, and J. E. Evetts, "Evidence for Vortex Pinning by Dislocations in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> Low-Angle Grain Boundaries," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 17, pp. 3855–3858, Apr. 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.80.3855.
- [40] K. Matsumoto *et al.*, "Effects of artificial pinning centers on vortex pinning in high-temperature superconducting films," *Phys. C Supercond. Its Appl.*, vol. 426–431, pp. 1091–1095, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.physc.2005.02.094.

## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

- [41] T. Sueyoshi *et al.*, “Angular dependences of critical current density in YBCO thin films with crossed columnar defects,” *Phys. C Supercond. Its Appl.*, vol. 470, no. 20, pp. 1295–1299, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.physc.2010.05.097.
- [42] T. Sueyoshi *et al.*, “Angular behavior of flux dynamics in YBCO films with crossed columnar defects around the ab-plane,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 12, p. 125002, Oct. 2018, doi: 10.1088/1361-6668/aae345.
- [43] E. Bartolomé *et al.*, “Intrinsic anisotropy versus effective pinning anisotropy in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> thin films and nanocomposites,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, no. 5, p. 054502, Aug. 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.100.054502.
- [44] M. Z. Khan *et al.*, “Modifying the critical current anisotropy of YBCO films via buffering layers on IBAD-MgO based templates,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1559, no. 1, p. 012037, Jun. 2020, doi: 10.1088/1742-6596/1559/1/012037.
- [45] A. Llordés *et al.*, “Nanoscale strain-induced pair suppression as a vortex-pinning mechanism in high-temperature superconductors,” *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 4, pp. 329–336, 2012, doi: 10.1038/nmat3247.
- [46] F. Vallès, A. Palau, V. Rouco, B. Mundet, X. Obradors, and T. Puig, “Angular flux creep contributions in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> nanocomposites from electrical transport measurements,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, Art. no. 1, Apr. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-24392-1.
- [47] M. Coll *et al.*, “Solution-derived YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanocomposite films with a Ba<sub>2</sub>YTaO<sub>6</sub> secondary phase for improved superconducting properties,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1, p. 015001, Nov. 2012, doi: 10.1088/0953-2048/26/1/015001.
- [48] T. Puig *et al.*, “Vortex pinning in chemical solution nanostructured YBCO films,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, p. 034008, Feb. 2008, doi: 10.1088/0953-2048/21/3/034008.
- [49] A. Xu, J. Jaroszynski, F. Kametani, and D. Larbalestier, “Broad temperature range study of J<sub>c</sub> and H<sub>irr</sub> anisotropy in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> thin films containing either Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles or stacking faults,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 5, p. 052603, Feb. 2015, doi: 10.1063/1.4907891.
- [50] S. C. Wimbush and N. J. Long, “The interpretation of the field angle dependence of the critical current in defect-engineered superconductors,” *New J. Phys.*, vol. 14, no. 8, p. 083017, Aug. 2012, doi: 10.1088/1367-2630/14/8/083017.
- [51] N. J. Long, “Maximum Entropy Distributions Describing Critical Currents in Superconductors,” *Entropy*, vol. 15, no. 7, Art. no. 7, Jul. 2013, doi: 10.3390/e15072585.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

- [52] N. J. Long, “A Statistical Mechanical Model of Critical Currents in Superconductors,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 26, no. 4, pp. 763–767, Apr. 2013, doi: 10.1007/s10948-012-2063-6.
- [53] N. J. Long, N. M. Strickland, and E. F. Talantsev, “Modeling of Vortex Paths in HTS,” *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 17, no. 2, pp. 3684–3687, Jun. 2007, doi: 10.1109/TASC.2007.899119.
- [54] N. J. Long, “Critical Current Anisotropy in Relation to the Pinning Landscape,” in *Vortices and Nanostructured Superconductors*, A. Crisan, Ed., in Springer Series in Materials Science, Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 109–131. doi: 10.1007/978-3-319-59355-5\_4.
- [55] P. Paturi, “The vortex path model and angular dependence of  $J_c$  in thin YBCO films deposited from undoped and BaZrO<sub>3</sub>-doped targets,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 2, p. 025030, Jan. 2010, doi: 10.1088/0953-2048/23/2/025030.
- [56] J. H. Durrell, M. J. Hogg, F. Kahlmann, Z. H. Barber, M. G. Blamire, and J. E. Evetts, “Critical Current of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  Low-Angle Grain Boundaries,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 24, p. 247006, Jun. 2003, doi: 10.1103/PhysRevLett.90.247006.
- [57] J. H. Durrell, G. Burnell, V. N. Tsaneva, Z. H. Barber, M. G. Blamire, and J. E. Evetts, “Critical currents in vicinal YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  films,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 21, p. 214508, Dec. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.214508.
- [58] A. Palau *et al.*, “Crossover between Channeling and Pinning at Twin Boundaries in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Thin Films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 25, p. 257002, Dec. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.257002.
- [59] S. Senoussi, M. Osséna, G. Collin, and I. A. Campbell, “Exponential  $H$  and  $T$  decay of the critical current density in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  single crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 16, pp. 9792–9795, Jun. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.9792.
- [60] D. K. Christen and R. Thompson, “Current problems at high  $T_c$ ,” *Nature*, vol. 364, no. 6433, Art. no. 6433, Jul. 1993, doi: 10.1038/364098a0.
- [61] A. Xu, V. Braccini, J. Jaroszynski, Y. Xin, and D. C. Larbalestier, “Role of weak uncorrelated pinning introduced by BaZrO<sub>3</sub> nanorods at low-temperature in (Y,Gd)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 11, p. 115416, Sep. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.115416.
- [62] F. Vallès *et al.*, “Optimizing vortex pinning in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> superconducting films up to high magnetic fields,” *Commun. Mater.*, vol. 3, no. 1, p. 45, 2022, doi: 10.1038/s43246-022-00266-y.

## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

- [63] A. Palau *et al.*, “Disentangling vortex pinning landscape in chemical solution deposited superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films and nanocomposites,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 3, p. 034004, Feb. 2018, doi: 10.1088/1361-6668/aaa65e.
- [64] T. Hwa, P. Le Doussal, D. R. Nelson, and V. M. Vinokur, “Flux pinning and forced vortex entanglement by splayed columnar defects,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, no. 21, pp. 3545–3548, Nov. 1993, doi: 10.1103/PhysRevLett.71.3545.
- [65] M. Lao *et al.*, “In-field performance and flux pinning mechanism of pulsed laser deposition grown BaSnO<sub>3</sub>/GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> nanocomposite coated conductors by SuperOx,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 9, p. 094003, 2019, doi: 10.1088/1361-6668/ab2a95.
- [66] R. Griessen *et al.*, “Evidence for mean free path fluctuation induced pinning in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 12, pp. 1910–1913, Mar. 1994, doi: 10.1103/PhysRevLett.72.1910.
- [67] N. Haberkorn, S. Suárez, S. L. Bud’ko, and P. C. Canfield, “Strong pinning and slow flux creep relaxation in Co-doped CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> single crystals,” *Solid State Commun.*, vol. 318, p. 113963, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.ssc.2020.113963.
- [68] A. O. Ijaduola, J. R. Thompson, R. Feenstra, D. K. Christen, A. A. Gapud, and X. Song, “Critical currents of ex situ YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films on rolling assisted biaxially textured substrates: Thickness, field, and temperature dependencies,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 13, p. 134502, Apr. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.134502.
- [69] K. Kakimoto *et al.*, “High-speed deposition of high-quality RE<sub>123</sub> films by a PLD system with hot-wall heating,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 1, p. 014016, Dec. 2009, doi: 10.1088/0953-2048/23/1/014016.
- [70] K. De Keukeleere *et al.*, “Superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> Nanocomposites Using Preformed ZrO<sub>2</sub> Nanocrystals: Growth Mechanisms and Vortex Pinning Properties,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 2, no. 10, p. 1600161, 2016, doi: 10.1002/aelm.201600161.
- [71] J. M. Huijbregtse *et al.*, “Natural strong pinning sites in laser-ablated YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 2, pp. 1338–1349, Jul. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.62.1338.
- [72] F. C. Klaassen, G. Doornbos, J. M. Huijbregtse, R. C. F. van der Geest, B. Dam, and R. Griessen, “Vortex pinning by natural linear defects in thin films of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>” *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 18, p. 184523, Oct. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.184523.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

- [73] P. Paturi, M. Irjala, A. B. Abrahamsen, and H. Huhtinen, "Defining  $B_c$ ,  $B^*$  and  $B\Phi$  for YBCO Thin Films," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 19, no. 3, pp. 3431–3434, Jun. 2009, doi: 10.1109/TASC.2009.2019095.
- [74] M. Peurla *et al.*, "Optimization of the BaZrO<sub>3</sub> concentration in YBCO films prepared by pulsed laser deposition," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 8, p. 767, Jun. 2006, doi: 10.1088/0953-2048/19/8/013.
- [75] B. Dam *et al.*, "Origin of high critical currents in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  superconducting thin films," *Nature*, vol. 399, no. 6735, Art. no. 6735, Jun. 1999, doi: 10.1038/20880.
- [76] Yu. N. Ovchinnikov and B. I. Ivlev, "Pinning in layered inhomogeneous superconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 10, pp. 8024–8029, Apr. 1991, doi: 10.1103/PhysRevB.43.8024.
- [77] C. J. van der Beek *et al.*, "Strong pinning in high-temperature superconducting films," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 2, p. 024523, Jul. 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.66.024523.
- [78] V. Solovyov, I. K. Dimitrov, and Q. Li, "Growth of thick YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> layers via a barium fluoride process," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1, p. 013001, Nov. 2012, doi: 10.1088/0953-2048/26/1/013001.
- [79] W.-K. Kwok, U. Welp, A. Glatz, A. E. Koshelev, K. J. Kihlstrom, and G. W. Crabtree, "Vortices in high-performance high-temperature superconductors," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 79, no. 11, p. 116501, Sep. 2016, doi: 10.1088/0034-4885/79/11/116501.
- [80] M. Leroux *et al.*, "Rapid doubling of the critical current of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  coated conductors for viable high-speed industrial processing," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 19, p. 192601, Nov. 2015, doi: 10.1063/1.4935335.
- [81] E. Bartolomé *et al.*, "Vortex pinning properties at dc and microwave frequencies of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films with nanorods and nanoparticles," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 7, p. 074006, Jun. 2020, doi: 10.1088/1361-6668/ab8f18.
- [82] A. Crisan, V. S. Dang, G. Yearwood, P. Mikheenko, H. Huhtinen, and P. Paturi, "Investigation of the bulk pinning force in YBCO superconducting films with nano-engineered pinning centres," *Phys. C Supercond. Its Appl.*, vol. 503, pp. 89–93, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.physc.2014.03.028.
- [83] K. Matsumoto, I. Tanaka, T. Horide, P. Mele, Y. Yoshida, and S. Awaji, "Irreversibility fields and critical current densities in strongly pinned YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films with BaSnO<sub>3</sub> nanorods:



## Proprietăți de transport electric ale filmelor subțiri epitaxiale supraconductoare de temperatură înaltă

The influence of segmented BaSnO<sub>3</sub> nanorods,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 16, p. 163903, Oct. 2014, doi: 10.1063/1.4898763.

[84] A. Augieri *et al.*, “Pinning analyses on epitaxial YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  films with BaZrO<sub>3</sub> inclusions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 6, p. 063906, Sep. 2010, doi: 10.1063/1.3477451.

[85] T. Aytug *et al.*, “Analysis of flux pinning in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  films by nanoparticle-modified substrate surfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 18, p. 184505, Nov. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.184505.

[86] A. Palau, E. Bartolomé, A. Llordés, T. Puig, and X. Obradors, “Isotropic and anisotropic pinning in TFA-grown YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films with BaZrO<sub>3</sub> nanoparticles,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 12, p. 125010, Nov. 2011, doi: 10.1088/0953-2048/24/12/125010.

[87] Y. L. Zuev, D. K. Christen, S. H. Wee, A. Goyal, and S. W. Cook, “Near-isotropic performance of intrinsically anisotropic high-temperature superconducting tapes due to self-assembled nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 17, p. 172512, Oct. 2008, doi: 10.1063/1.3009286.

[88] C. Senatore, C. Barth, M. Bonura, M. Kulich, and G. Mondonico, “Field and temperature scaling of the critical current density in commercial REBCO coated conductors,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 1, p. 014002, Dec. 2015, doi: 10.1088/0953-2048/29/1/014002.

[89] F. Rizzo *et al.*, “Enhanced 77 K vortex-pinning in Y Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films with Ba<sub>2</sub>Y TaO<sub>6</sub> and mixed Ba<sub>2</sub>YTaO<sub>6</sub> + Ba<sub>2</sub>YNbO<sub>6</sub> nano-columnar inclusions with irreversibility field to 11 T,” *APL Mater.*, vol. 4, no. 6, p. 061101, Jun. 2016, doi: 10.1063/1.4953436.

[90] M. Erbe *et al.*, “BaHfO<sub>3</sub> artificial pinning centres in TFA-MOD-derived YBCO and GdBCO thin films,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 11, p. 114002, Sep. 2015, doi: 10.1088/0953-2048/28/11/114002.

[91] S. Miura *et al.*, “Vortex pinning at low temperature under high magnetic field in SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> superconducting films with high number density and small size of BaHfO<sub>3</sub> nanorods,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 11, p. 114006, Oct. 2015, doi: 10.1088/0953-2048/28/11/114006.

[92] P. Mele *et al.*, “Ultra-high flux pinning properties of BaMO<sub>3</sub>-doped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films (M = Zr, Sn),” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, p. 032002, Feb. 2008, doi: 10.1088/0953-2048/21/3/032002.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

- [93] D. Dew-Hughes, "Flux pinning mechanisms in type II superconductors," *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 2, pp. 293–305, Aug. 1974, doi: 10.1080/14786439808206556.
- [94] T. Petrisor *et al.*, "Magnetic pinning effects of epitaxial La xSr 1-xMnO 3 nanostructured thin films on YBa 2Cu 3O 7- $\delta$  layers," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 5, 2012, doi: 10.1063/1.4748049.
- [95] F. Vallès Pérez, "Vortex pinning and creep in YBCO nanocomposite films grown by chemical solution deposition," Teză de doctorat, Universitat Autònoma de Barcelona, 2019. Accesată: 25 Ian., 2024. [Online]. Disponibilă la: <https://www.tdx.cat/handle/10803/667226>

# Capitolul 4

---

## Filme oxidice multifuncționale

Ramona Bianca Șonher

### 4.1 Introducere

Materialele oxidice prezintă importanță datorită proprietăților versatile precum: supraconductori de temperatură înaltă, conductivitate înaltă, feromagnetism, feroelectricitate, feroelasticitate, piezoelectricitate, termoelectricitate, semiconductivitate, dielectricitate etc. [1]. Aceste proprietăți unice și distinctive oferă numeroase posibilități pentru integrarea materialelor ceramice funcționale în dispozitive electronice eficiente precum: celule solare, biosenzori etc. Alte domenii precum: stocarea și generarea energiei, medicină, cataliză utilizează sistemele oxidice funcționale.

Materialele oxidice sub formă de filme subțiri policristaline sau epitaxiale, dense sau poroase, în funcție de aplicație, pot fi obținute prin metode fizice sau chimice. Metodele fizice de depunere, deși produc filme de calitate foarte bună nu reprezintă o soluție viabilă datorită dificultăților ce apar la transpunerea lor din fază de laborator la scară industrială. Mai mult, instalațiile fizice de depunere sunt costisitoare.

Metodele chimice de depunere, în comparație cu cele fizice, sunt considerate ieftine, accesibile, versatile, ușor de controlat, iar condițiile de obținere sunt mai apropiate de cele ambientale. În mod particular, metodele chimice sunt utilizate cu succes pentru producerea filmelor oxidice funcționale pe suprafețe mari și de grosimi relativi mari, de la dimensiuni de  $>100$  nm până la ordinul micronilor. Principalele avantaje ale depunerii filmelor subțiri oxidice prin metode chimice reprezintă capacitatea de păstrare a omogenității chimice la nivel atomic pe întreg procesul de sinteză, controlul compoziției chimice oxidilor

funcționali prin controlul stoechiometriei soluției precursoare și viteze de depunere relativ mici [2].

### 4.2 Metode chimice de sinteză

Această secțiune cuprinde două dintre cele mai utilizate metode chimice de sinteză utilizate la obținerea de filme subțiri oxidice.

#### 4.2.1 Depunerea chimică din soluție (CSD): Descompunerea compușilor metalorganici

Depunerea chimică din soluție (*CSD - Chemical Solution Deposition*) este o metodă de obținere a materialelor ceramice oxidice funcționale cu aplicații într-o varietate largă de domenii. Această metodă este utilizată cu succes în vederea obținerii de materiale ceramice sub diferite forme precum: bulk [3], filme subțiri [4] sau nanoparticule [5] cu proprietăți îmbunătățite. Un avantaj major al metodei CSD constă în controlul compoziției oxizilor funcționali, acest lucru fiind posibil prin ajustarea stoechiometriei soluției precursoare a materialelor oxidice. În acest fel se poate obține o varietate largă de materiale.

Procedeul depunerii chimice din soluție include trei etape:

- i) **Prepararea soluției precursoare:** în această etapă precursorii sunt dizolvați în solvenții adecvați în raportul stoechiometric necesar obținerii compoziției oxidice finale. În unele cazuri este nevoie de adăugarea de aditivi (polimeri, surfactanți etc.) cu scopul de a îmbunătăți stabilitatea și vâscozitatea soluției și ulterior gradul de udare.
- ii) **Depunerea soluției precursoare:** în etapa a doua, soluția astfel preparată se depune pe un substrat monocristalin/metalic pentru a obține filme omogene și de grosimi variabile. Dintre metodele chimice de depunere se amintesc: centrifugarea, imersia, pulverizarea, depunerea din jet de cerneală etc.
- iii) **Tratamentul termic:** în etapa a treia filmul precursor este supus unui tratament termic în prealabil stabilit pentru a obține faza oxidică dorită. Această etapă cuprinde două abordări: primconstă

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

În supunerea filmului precursor unui tratament termic de temperatură joasă, piroliza (300-500 °C) care poate avea loc în diferite atmosfere cu scopul de a descompune partea organică. În urma pirolizei se obține de obicei ca și faze intermediare un amestec de faze: amorf și policristalin. Apoi, cea de-a doua abordare constă în aplicarea tratamentului de temperatură înaltă (700-1000 °C) în care are loc obținerea fazei ceramice oxidice dorite. În unele situații se impune, un tratament de cristalizare suplimentar pentru reordonarea microstructurii.

În vederea obținerii unei arhitecturi multistrat, aceste etape se repetă cu menținunea că tratamentul termic se aplică după fiecare film oxidic în parte pentru a evita pe cât posibil difuzia. În figura 4.1 este prezentată schema de principiu de obținere a procedeelor chimice din soluție.

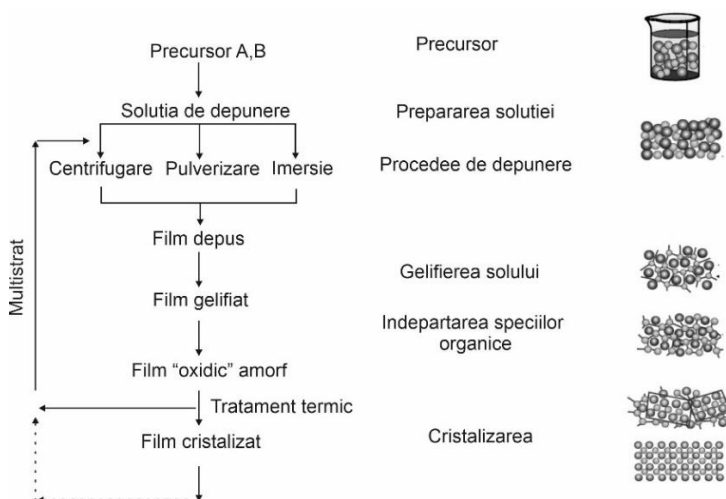


Fig. 4.1 Reprezentarea schematică a procedeelor chimice din soluție (modificată după [2]).

Pentru ca tehnica CSD să fie implementată trebuie îndeplinite o serie de cerințe precum:

- solubilitatea reactivilor în solvent pentru a forma soluții de acoperire stabile;
- sinteza unor soluții precursore care după depunere se descompun fără a rezulta reziduuri nedorite pe durata tratamentului termic, adică

## Filme oxidice multifuncționale

toate elementele, cu excepția cationilor și a ionilor de oxigen, să fie eliberate în fază gazoasă;

- să nu aibă loc separări de faze pe durata uscării sau a pirolizei;
- udarea satisfăcătoare a substratului;
- reologia soluției să fie adaptată la condițiile de depunere pentru a se evita variații ale grosimii filmului;
- evitarea fisurării filmului sau a neomogenităților pe durata pirolizei sau a cristalizării;
- interdifuzia minimă a constituenților filmului sau ai substratului;
- stabilitate pe termen lung a soluției precursore pentru a asigura reproductibilitatea proprietăților filmului.

Metodele de obținere a materialelor oxidice sub formă de filme subțiri de calitate epitaxiale sau policristaline, include o varietate largă de metode, de la sol-gel la descompunerea metal-organică a precursorilor (MOD). Avantajul major al acestei metode constă în costul mic de investiție și consumul scăzut de energie, apropiate de condițiile ambientale. Dintre metodele chimice de depunere obținute ex-situ, metoda MOD este cea mai promițătoare și utilizată în vederea depunerii filmelor subțiri cu aplicații în supraconductibilitate, cu rol de strat tampon sau filme supraconductoare. În ultimii ani, filmele subțiri oxidice au câștigat interes și în aplicații de reducere a consumului de energie, precum geamurile inteligente [6].

În procesul MOD se utilizează ca și reactivi trei clase de compuși metal-organici: alcoxizii, carboxilații și  $\beta$ -dicetonele metalice [7-8]. Factorii ce influențează selectarea reactivilor depind de solubilitatea, reactivitatea și de capacitatea compușilor de a reacționa unul cu celălalt. Structurile reprezentative ale acestor clase sunt ilustrate în figura 4.2. Compușii alcoxidici, reprezentați  $M(OR)_x$ , unde M-metal (tranzitional) și R-grupare alchil (conține de la 1 până la 4 atomi de carbon) sunt utilizați cel mai frecvent în calitate de precursori în procesul sol-gel. Cei mai comuni compuși alcoxidici precum: tetraortoslicat (TEOS)  $[Si(OCH_2CH_3)_4]$  și isopropoxid de titan (TIPT)  $[Ti(OCH(CH_3)_2)_4]$  sunt considerați derivați ai alcoolilor. Ambii compuși se află în stare lichidă la temperatura camerei.

Reacțiile specifice ce au loc în timpul sintezei alcoxizilor depind de natura metalului și de reactivitatea intrinsecă. Reacția tipică poate fi scrisă astfel:

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



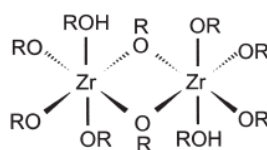
Alcoolii (ROH) sunt frecvent utilizați ca și solvenți pentru compușii alcoxicici. În acest caz, alcoolul joacă rol și de reactant.

**Alcoxizii** sunt derivați ai alcoolilor, și se află în stare lichidă la temperatura camerei. Datorita naturii polare a legaturii M-OR, alcoxizii prezintă reactivitate ridicată la reacția de hidroliză  $M-OR + H_2O \rightarrow M-OH + ROH$ .

### Alcoxizi $M(OR)_x$

$Ti(Opr^i)_4$ , Izopropoxid de titan

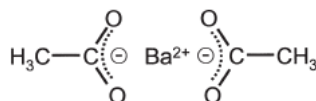
$Zr(OC_4H_9)_4 \cdot nC_4H_9OH$ , Butoxi-butanol de zirconiu



### Carboxilati $M(OCCR)_x$

$Ba(OOCCH_3)_2$ , Acetat de bariu trihidrat

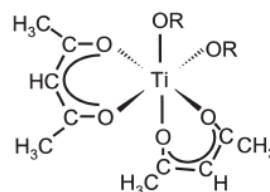
$Pb(OOC(C_2H_5)CHC_4H_9)_2$ , Etilhexanoat de plumb



### $\beta$ -dicetone $M(OC(CH_3)CH(CH_3)CO)_x$

$Zr(O_2C_5H_7)_4$ , Acetilacetonat de zirconiu

$Ti(Opr^i)_2(acac)_2$ , Acetilacetonat izopropoxid de titan



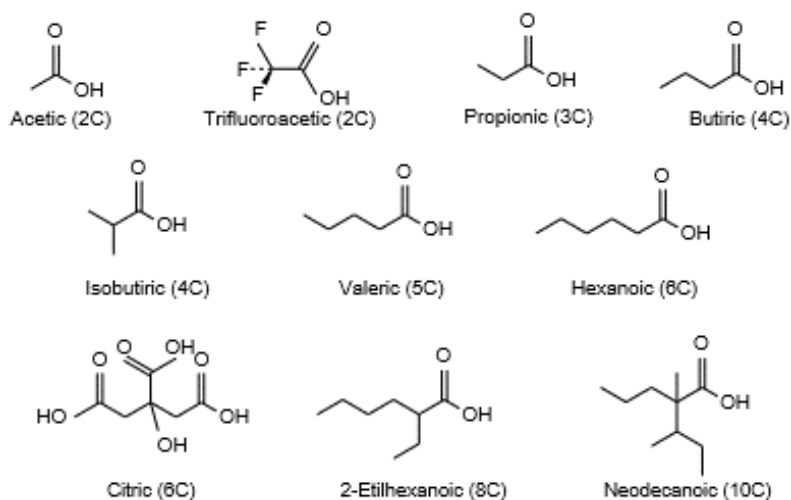
**Fig. 4.2** Clase și exemple de compuși metalorganici utilizați în procesul de depunere chimică din soluție. Caracteristica comună a compușilor este legătura M-O-C.

Prin urmare, controlul hidrolizei și a următoarei reacții de condensare:  $2M-OH \rightarrow M-O-H + H_2O$ , reprezintă o provocare a utilizării precursorilor alcoxicici.

**Carboxilații** derivă din acizii carboxilici  $R-COOH$ . Gruparea carboxilat  $R-COO^-$  poate coordina monodentat sau bidentat sau poate realiza legătură între centri metalici. Aceștia sunt mai puțin reactivi în comparație cu alcoxizii. Carboxilații cu catena lungă, de exemplu cu 8 atomi de C sunt solubili în solvenți aromatici. Aceste soluții prezintă o așa reactivitate scăzută încât pot fi considerați nereactivi. Carboxilații cu catena scurtă sunt mult mai reactivi și frecvent utilizați împreună cu alcoxizii [9].

**Beta-dicetonele** sunt specii monomerică. În comparație cu celelalte două clase, ele prezintă solubilitate ridicată, dar reactivitate scăzută. De obicei, se combină diferitele tipuri de precursori într-o singură sinteză. Alți reactivi utilizați în această clasă sunt nitrații, citrații etc. [10].

În procesul MOD se utilizează precursori de tipul carboxilaților sau  $\beta$ -dicetonelor precum: acetati, propionați, 2-etilhexanoați, citrați, neodecanoati, trifluoroacetati etc. care nu produc reacții de hidroliză sau condensare în timpul preparării soluției precursoare. Prin urmare, interacțiunea chimică dintre diferiți ioni metalici din soluție este mică și din acest motiv sinteză este directă.



**Fig 4.3** Exemple de acizi carboxilici indicând numărul de atomi de carbon. Formele lor conjugate sunt utilizate ca și precursori în procesul [11].

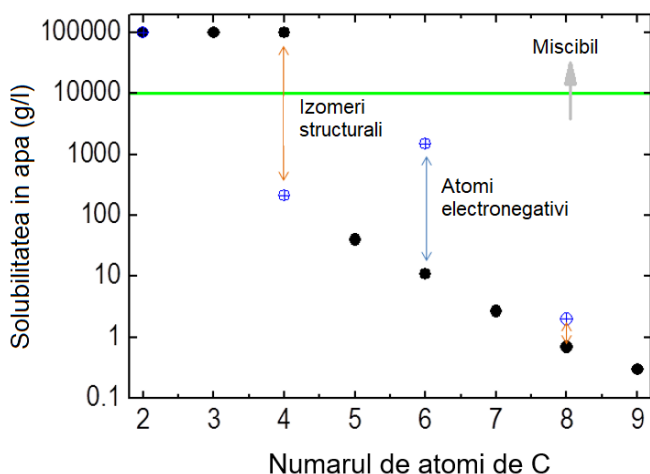
Stabilitatea acestor precursori în soluție este susținută din prisma faptului că grupările carboxilice coordonează metalele ca și liganzi bidentați (figura 4.3).

Pentru formarea oxizilor dubli sau a materialelor complexe constituite din mai mulți oxizi, compușii metal-organici se dizolvă atât în solvenții adecvați, de obicei acizii carboxilici proprii (acid acetic, acid propionic etc.), dar și în solvenții organici (alcool, xilen etc.) și se amestecă în raportul final stoechiometric. Carboxilații și solvenții definesc proprietățile reologice ale soluțiilor precursoare. Partea organică a precursorilor este îndepărtată în timpul tratamentului termic.



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

Problemele des întâlnite în procesul MOD de obținere a filmelor subțiri sunt defectele filmelor – fisuri – formate din cauza evaporării premature a părților volatile din soluție. Datorită lanțurilor alchilice lungi și nepolare a precursorilor de tip carboxilați (de exemplu, 2-ethylhexanoați,  $R = C_7H_{15}$ ), acest proces necesită solvenți organici, și nu pe bază de apă. Mai mult, unii liganzi pot reacționa cu solvenții determinând probleme de stabilitate. Aceste dezavantaje pot fi întâmpinate cu ajutorul utilizării de precursori ce conțin parte organică în cantitate mai mică precum: carboxilații cu lanț alchilic scurt (2-4 atomi de carbon), (de exemplu, acetat,  $R = CH_3$ ). Aceștia sunt solubili în apă și în alți solvenți polari datorită naturii polare a sării.



**Fig. 4.4** Dependența solubilității acizilor carboxilici în apă (g/l la 20 °C) în funcție de numărul de atomi de carbon a lanțului alchilic. Grupările alchilice liniare sunt reprezentate cu culoare neagră. Efectul marcat al izomeriei structurale în cazul acidului butiric (4C) comparativ cu acidul octanoic (8C) unde este neglijabilă. Efectul introducerii atomilor electronegativi este evidențiat pentru acidul citric (6C) unde solubilitatea crește cu două ordine de mărime [11].

Trebuie amintit faptul că carboxilații cu dimensiunea catenei redusă nu prezintă stabilitate chimică în apă. Totuși, în cazul metodei CSD stabilitatea față de apă înseamnă că aceștia nu duc la formarea de gel la adaosul de apă, spre deosebire de alcoxizii metalici (figura 4.4). În caz contrar, natura chimică a lanțului organic determină polaritatea precursorului, utilizarea grupărilor care conțin

heteroatomi electronegativi (O, N, F) favorizează solubilitatea în apă, pentru a preveni utilizarea solvenților organici.

Cu toate acestea, trebuie să se ia în evidență faptul că natura hidrofobă a lanțului carboxilic lung protejează metalul în soluție, iar lanțul carboxilic scurt implică o protecție mai mică.

### 4.2.2 Depunerea asistată de polimer (PAD)

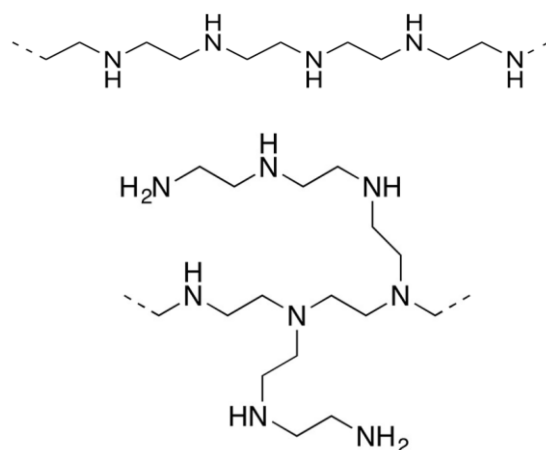
În anul 2008 McCleskey și colaboratorii de la Los Alamos National Laboratory, SUA [12] au brevetat o nouă metodă chimică de obținere a filmelor subțiri oxidice pe scară largă cu cost relativ scăzut și anume depunerea asistată de polimer (*PAD- Polymer-Assisted Deposition*). Această metodă păstrează avantajele metodei de depunere din soluție MOD și prezintă în plus posibilitatea de a crește filme de grosimi mai mari cu aceleași proprietăți. Principiul de creștere a filmelor subțiri obținute prin această metodă constă în distribuția uniformă a ionilor metalici prezenți în soluție datorită complexării ionilor metalici. În acest scop, precursorul metalic se amestecă cu un polimer care are rolul de a ajusta pH-ul și de a obține o vâscozitate optimă pentru depunere. Polimerul încapsulează ionul metalic pentru a preveni reacția chimică, menține o distribuție omogenă a ionului metalic în soluție și reduce reacțiile care pot duce la formarea unor faze nedorite. Această soluție poate fi stabilă mult timp, chiar și în cazul în care sunt utilizați mai mulți ioni metalici. Principala diferență între PAD și tehnicile convenționale de depunere a soluțiilor constă în utilizarea unui polimer solubil care joacă un rol semnificativ în prepararea filmelor oxidice de înaltă calitate. Rolul acestuia este de a complexa și solubiliza precursorul într-o soluție apoasă, precum și de a controla vâscozitatea, rezultând o distribuție omogenă a precursorilor metalici în soluție, prevenind astfel o reactivitate nedorită care poate duce la formarea de faze nedorite [13].

#### Polietilenimina (PEI)

Cel mai utilizat polimer în tehnica PAD este polietilenimina, polimer cu diferite grade de ramificare, cu masa moleculară mare și solubil în apă. Deși în structura liniară (figura 4.5 a) a PEI-ului sunt prezente doar aminele secundare, cel mai

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

utilizat polimer este cel ramificat (figura 4.5 b). PEI ramificat se găsește sub formă lichidă spre deosebire de PEI liniar care se găsește numai sub formă de pulbere. Structura ramificată a PEI-lui este caracterizată de raportul dintre grupările amino primare ( $-NH_2$ ), secundare ( $-NH$ ) și terciare ( $-N=$ ). În general, raportul  $-NH_2:-NH:-N=$  variază între 39:37:24 și 32:30:39. Grupările funcționale pot fi direct legate de un număr mare de ioni în soluție apoasă, iar pentru rezultate optime raportul  $-NH:-N=$  trebuie să se regăsească între  $\approx 1.1-1.5$ . Pe de altă parte, chiar dacă soluțiile apoase ce conțin PEI prezintă pH bazic,  $NH_2$  și  $-NH$  protonează la valori ale  $pH \approx 10$  și respectiv  $pH \approx 6$ . Aceste informații sunt foarte importante deoarece doar forma deprotonată a PEI-ului complexează cu ioni metalici. Numeroase metale tranziționale și ioni ai metalelor alcalino-pământoase produc soluții apoase și hidrolizează chiar la un pH mai mic de 7 [14].



**Fig. 4.5** (a) Structura chimică a PEI-ului liniar. (b) Structura simplificată a PEI-ului ramificat.

Această problemă poate fi soluționată prin protejarea ionilor metalici cu un agent de chelatare precum acidul etilendiaminotertraacetic, acidul dietilentriaminopentaacetic etc. Aceștia formează complecși încărcăți negativ  $M(EDTA)^{n+}[(4-n)^-]$  care interacționează electrostatic cu PEI-ului încărcat pozitiv la valori mici ale pH-ului și se leagă direct cu grupările  $-NH_3^+$  și  $-NH_2^+$ . Cu ajutorul acestei configurații metal-EDTA/PEI, s-au obținut soluții precursorare stabile cu cel puțin 45 de elemente [14-15]. Chelatarea oferă de asemenea o

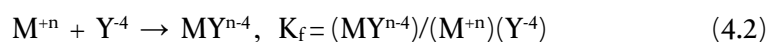
## Filme oxidice multifuncționale

stabilizare în plus împotriva hidrolizei metalelor și permite obținerea de soluții stabile într-un interval mai larg de pH.

### Acidul etilendiamino-tetraacetic – EDTA

EDTA ( $C_{10}H_{16}N_2O_8$ ) este un agent de chelatizare puternic, utilizat datorită abilității lui de a forma complecși stabili cu aproape toate metalele, în raportul stoichiometric metal:EDTA=1:1. EDTA se descompune la acid acetic, acid formic și etilendiamină. Acesta este un acid poliprotic care conține patru grupări de acid carboxilic și două grupări aminice cu perechi de electroni liberi. Forma deprotonată,  $EDTA^{4-}$  ( $Y^{4-}$ ) coordonează direct ionul metalic.

Constanta de echilibru pentru majoritatea metalelor este foarte mare, prin urmare reactivitatea față de ionul metalic este mai mare. Multe dintre aceste reacții sunt dependente de pH. Reacția care stă la baza chelatării unui metal M de către EDTA, este următoarea (<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/edta/edtah.htm>):



### Soluția metal-polimer

Principalul avantaj al metodei PAD constă în stabilitatea inerentă a soluțiilor metalice de polimer. Interacțiunea dintre metal și polimer se bazează pe formarea de legături covalente complexe dintre perechile de electroni ai atomilor de azot și cationul metalic. Ca și precursori, se pot folosi nitrații, acetatii sau clorurile. Una dintre caracteristicile importante în formarea complecșilor este utilizarea unității de filtrare Amicon® cu scopul de a elimina speciile necoordinate. În figura 4.6 este prezentată schematic filtrul din unitatea de ultrafiltrare. Unitatea de filtrare Amicon® folosește membrana semipermeabilă din care este constituită și presiunea pentru a separa speciile moleculare. Acest lucru este

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

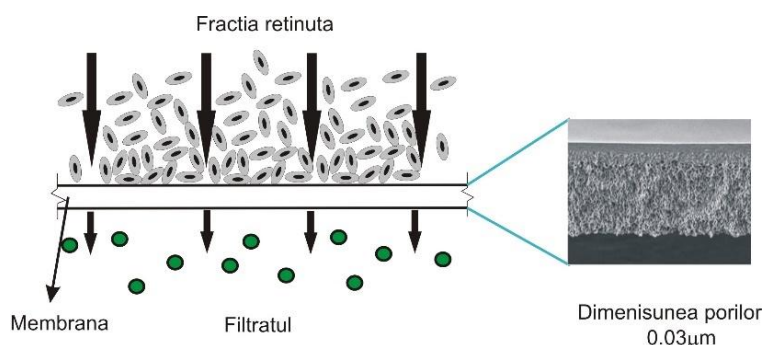
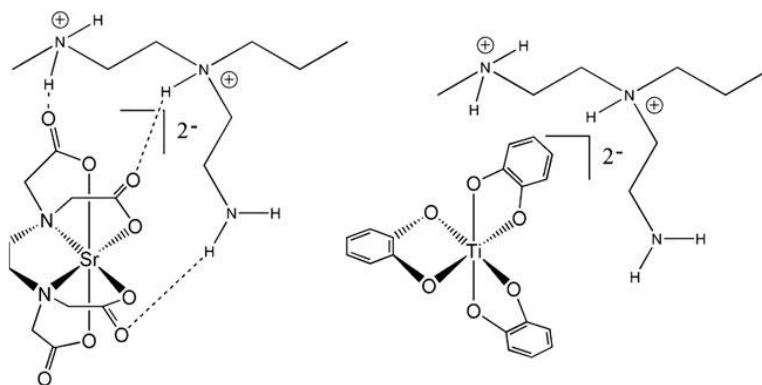


Fig. 4.6 Reprezentarea schematică a membranei din unitatea de ultrafiltrare [17].

posibil pe baza diferenței mari dintre masa moleculară a polimerului și mărimea cationilor. Trebuie menționat faptul că tipul membranei trebuie ales în funcție de masa moleculară a polimerului.

Etapa fundamentală în procesul PAD este purificarea soluției precursoră înainte de depunere. Teoretic acest proces va elimina speciile coordonate și anionii nedorți din soluție. Cu toate acestea, s-a descoperit faptul că prezintă un rol esențial, eliminând și părți din polimer cu masa moleculară mică.

O dată ce soluția individuală a ionului metallic este purificată și analizată cu ajutorul analizei ICP-OES, pentru a cunoaște exact concentrația, aceasta poate fi depusă pe substraturi prin metodele folosite și la tehnica CSD, centrifugarea, imerisa etc. În cazul obținerii de materiale compuse din mai mulți oxizi, soluțiile precursoră ale fiecărui ion metallic implicat se amestecă în raportul stoechiometric potrivit, ținând cont de pH-ul final. Vâscozitatea soluțiilor de depunere poate fi ajustată prin evaporarea apei sau prin diluție cu apă deionizată [14]. Polimerul PEI coordonează eficient metalele tranziționale din primul rând, așa cum este ilustrat în figura 4.7 Pe de altă parte, metalele precum titanul necesită complexarea cu un polimer PEI funcționalizat cu acizi carboxilici pentru obține un compus stabil. O altă metodă cunoscută pentru coordonarea metalelor utilizează abilitatea PEI-ului funcționalizat de a coordina complexii metalici anionici [15]. În timp ce aceste două opțiuni asigură formarea de complecși ai PEI-ului cu un numeroase metale, s-a descoperit faptul că acidul etilendiaminotetraacetic împreună cu PEI formează complecși precum PEI funcționalizat. Marele avantaj al utilizării EDTA-ului constă în obținerea de



**Fig. 4.7** Structurile probabile ale complexilor pe bază de EDTA complexati cu PEI prin intermediul legăturilor de hidrogen și ale forțelor electrostatice [15].

complexi stabili aproape cu toată metalele. EDTA coordonează PEI prin intermediul legăturilor de hidrogen și a forțelor de atracție electrostatice (figura 4.7). Această legătură de hidrogen este suficient de stabilă încât, filtrarea prin intermediul tubului Amicon, poate fi utilizată și pentru purificarea polymerului.

### Depolimerizarea termică

Cea mai importantă etapă în procesul PAD de obținere a filmelor subțiri este legat de îndepărtarea termică a polymerului. Acesta protejează ionul metalic de condensarea prematură și permite formarea de filme omogene. Inițial, s-a considerat faptul că descompunerea polymerului are loc printr-un proces de combustie. Dar, pe baza cercetărilor efectuate, s-a raportat faptul că procesul de combustie nu poate avea loc deoarece polymerul se descompune total la temperaturi mai mari de 350 °C. Această concluzie este benefică pentru calitatea filmelor subțiri prin obținerea de filme oxidice fără reziduuri de carbon chiar în atmosferă inertă sau de hidrogen.

În timpul tratamentului termic al polymerului, filmul se descompune asigurând o amestecare intimă și eficientă a cationilor metalici. De asemenea, faptul că ionii metalici rămân distribuiți omogen până la îndepărtarea polymerului permite formarea unor faze termodinamic instabile. Controlul acestor parametri conduce la obținerea de soluții stabile și reproductibile.

### 4.3 Metode de depunere a filmelor subțiri

Așa cum a fost menționat, există mai multe tipuri de metode de depunere a filmelor subțiri din soluție. Pentru toate metodele de depunere, grosimea filmului precursor este guvernată de proprietățile soluției de depunere precum concentrația molară, vâscozitatea și de viteza și timpul de depunere.

i) **centrifugarea:** este o metodă de depunere a filmelor subțiri utilizată la scară de laborator. Procesul de depunere prin centrifugare (figura 4.8 a) constă în aplicarea unui exces de soluție pe suprafața unui substrat în prealabil spălat în baia de ultrasunete. Acesta este fixat pe un suport prevăzut cu un sistem de vidare ușoară, urmat de pornirea sistemului de centrifugare conform unui program stabilit în prealabil (viteză de creștere, palier de menținere, viteză de coborâre). Excesul de soluție este necesar pentru a preveni discontinuitățile care pot fi cauzate de evaporarea solventului, înainte ca soluția să fie distribuită uniform pe substrat.

Accelerația centrifugă determină împrăștierea soluției din centrul substratului spre margini, rezultatul fiind un strat subțire de film precursor. Filmele precursore se păstrează într-o incintă închisă ermetic pentru evitarea contaminării cu praf și umiditate atmosferică. În cazul soluțiilor de depunere care conțin compuși volatili filmul poate prezenta culori de interferență caracteristice datorate modificării în timp a grosimii filmului la evaporarea solventului. În cazul depunerilor în aer este posibil ca mediul ambiant să aibă o influență hotărâtoare asupra calității depunerii. Un factor demn de luat în considerare este umiditatea (chiar cea atmosferică).

Printre avantajele majore ale acestei metode de depunere se numără: obținerea de filme omogene, rapiditatea procesului, volumul mic de soluție precursore (chiar și în cazul depunerilor pe suprafețe extinse) precum și posibilitatea realizării „arhitecturilor” multistrat, iar principalul dezavantaj constă în imposibilitatea de scalare la nivel industrial.

ii) **imersia:** această metodă constă în introducerea substratului în soluția de depunere, iar în funcție de viteza de extragere din soluție se obține un film de o anumită grosime care gelifică ca urmare a reacțiilor chimice (de exemplu hidroliză-condensare, în cazul alcoxizilor metalici parțial hidrolizați) și a

evaporării solventului. Aceasta metodă (figura 4.8 b) permite scalarea industrială cu depunerea pe ambele suprafețe ale substratului. Dezavantajul acesteia constă în faptul că soluția din recipient se află în permanență în contact cu aerul, iar acest fapt duce la evaporarea solventului și implicit la destabilizarea soluției și implicit la modificarea concentrației și a proprietăților reologice.

Depunerea prin imersie se pretează bine pentru producerea de filme cu proprietăți optime, dar necesită un control riguros și condiții de depunere curate, deoarece solventul din filmul precursor se evaporă în timp mai îndelungat. Însă, acest proces poate fi accelerat cu ajutorul uscării prin încălzire. Pentru depunerile multistrat, o dată ce primul strat s-a depus și tratat termic și investigat în prealabil, un al doilea strat poate fi depus [19]. Deși această metodă de depunere prezintă o serie de avantaje precum: posibilitatea acoperirii unor probe de forme și dimensiuni diferite, cost relativ scăzut, cu conținut minim de impurități în filmul depus, posibilitatea efectuării depunerilor în atmosferă controlată, utilizarea ei este limitată datorită dezavantajelor sale comparativ cu alte metode de depunere cum ar fi: necesitatea unui volum relativ mare de soluție precursoră și nu există posibilitatea depunerii multistrat, deoarece există riscul contaminării, dacă nu se face un tratament termic intermediar [2].

iii) **pulverizarea:** această metodă se utilizează pentru acoperirea de suprafețe cu forme neregulate. Această tehnică (figura 4.8 c) prezintă numeroase aplicații datorită avantajelor sale: procesul este rapid, este adecvat aplicațiilor multistrat, și prezintă posibilitatea depunerii unor filme de orice dimensiune și formă. De menționat este faptul că vâscozitatea soluției trebuie scăzută pentru a evita procesul de nebulizare.

iv) **depunerea din jet de cerneală:** constituie una dintre cele mai promițătoare tehnici de fabricare și comercializare cu costuri scăzute a senzorilor electronici. Principiul de funcționare se bazează pe controlul riguros al debitului de soluție din capul de printare. Acesta permite depunerea unei picături de foarte mici dimensiuni ( $\geq 1\mu\text{m}$ ) pe substrat (sticlă, plastic, metal etc.) cu precizie și reproductibilitate înalte [20]. Depunerea din jet de cerneală (figura 4.8 d) este o metodă scalabilă industrial, în care depunerea se realizează doar pe una din suprafețe, conducând astfel la un consum mic de soluție. De asemenea, grosimea filmului precursor poate fi controlat.



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

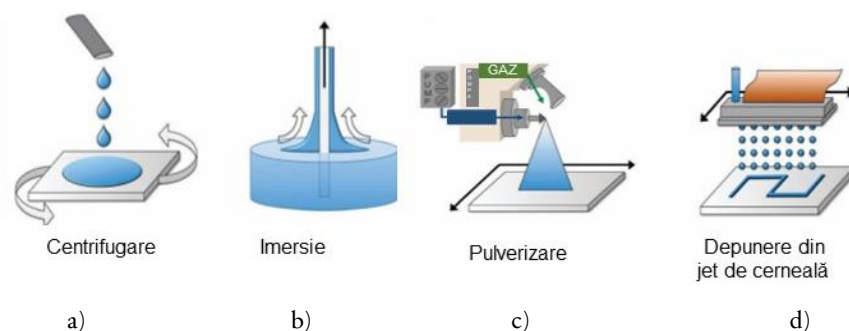


Fig. 4.8 Diferite metode chimice de depunere, adaptat după [21].

## Filme subțiri și creștere epitaxială

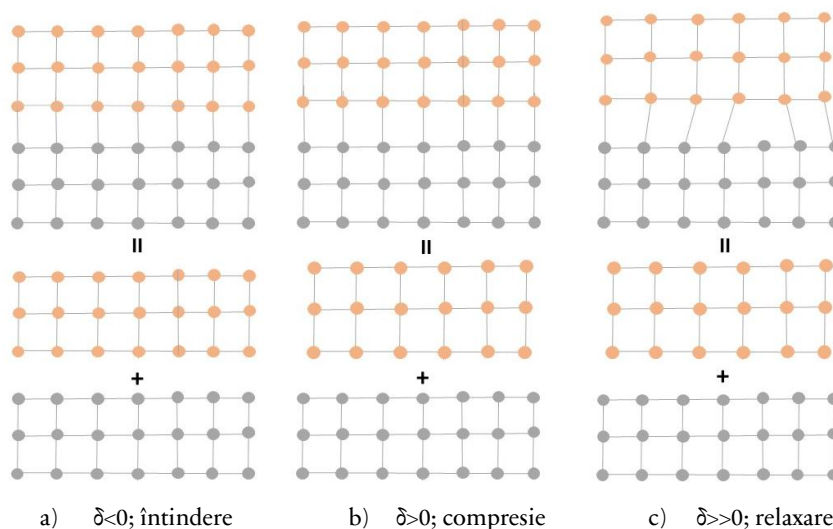
Un film subțire este constituit dintr-un strat de material bidimensional cu grosime de ordinul micro- sau nanometrilor. În cazul ideal *epitaxia* se referă la creșterea unui film monocristalin pe un substrat de asemenea monocristalin menținând orientarea cristalină a substratului. Există două tipuri de epitaxie:

- *homoepitaxie*, în cazul în care substratul și filmul sunt constituite din același material;
- *heteroepitaxie*, cea mai comună formă a epitaxiei, când filmul și substratul sunt constituite din două materiale diferite.

Pentru a putea crește epitaxial un film este nevoie ca parametrii reticulari ai filmului și ai substratului să fie compatibili. În cazul heteroepitaxiei există o nepotrivire reticulară ce poate induce tensiuni la interfața substrat-film, caz în care apare o creștere a energiei de interfață compusă din două componente: una datorată formării unei interfețe noi și una datorată tensiunilor elastice. Filmul crește epitaxial dacă el își minimizează energia în acest fel. Principalul parametru considerat în cazul epitaxiei este nepotrivirea reticulară “ $\delta$ ” definită conform relației:

$$\delta = (a_f - a_s) / a_s \times 100 \quad (4.3)$$

în care  $a_f$  și  $a_s$  sunt parametrii de rețea ai filmului și, respectiv ai substratului. Pentru a obține filme epitaxiale de calitate este necesar ca nepotrivirea reticulară să fie minimă (în general sub 10 %) [22].



**Fig. 4.9** Reprezentarea schematică a celor trei moduri de creștere epitaxială (adaptată după [23]).

În funcție de gradul nepotrivirii relative dintre parametrul reticular al filmului și cel al substratului se pot întâlni următoarele situații: dacă natura filmului epitaxial și a substratului cristalin sunt identice atunci parametrii rețelei se potrivesc perfect și nu există tensiuni la interfață (Figura 4.9 a). Dacă natura filmului epitaxial și a substratului cristalin sunt diferite, atunci diferența dintre parametri este mare, iar la interfață apare o “acomodare” a rețelei cristaline a filmului cu cea a substratului care generează defecte de rețea (figurile 4.9 b și c).

## 4.4 Filme oxidice obținute prin metoda CSD-MOD

### 4.3.1 Sinteza și caracterizarea filmelor subțiri de $\text{LaNiO}_3$

În ultimii ani  $\text{LaNiO}_3$  (LNO) a atras atenția ca strat conductiv pentru aplicații în memoriile feroelectrice. Cu toate acestea, datorită proprietăților sale cristaline și electrice, LNO prezintă interes pentru utilizarea lui ca strat tampon pentru supraconductorii de temperatură înaltă. LNO are o structură de tip perovskit cu parametrul de rețea de 3,84 Å. Acesta prezintă o bună potrivire a parametrilor de rețea cu substratul biaxial texturat pe bază de Ni și straturile tampon uzuale

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

utilizate cum ar fi: zirconia, ceria sau zirconia stabilizată cu ytriu și, ca urmare, poate fi ușor integrată în arhitectura stratului tampon convențional. Mai mult, comportamentul metalic al LNO face posibilă folosirea lui ca strat de tampon conductiv.

Mai mult, LNO manifestă un caracter paramagnetic Pauli și bune proprietăți metalice, iar la temperaturi ridicate este sensibil la presiunea parțială de oxigen. Din moment ce  $\text{Ni}^{3+}$  din  $\text{LaNiO}_3$  poate fi parțial redus la  $\text{Ni}^{2+}$  în aer, pentru a forma vacanțe de oxigen în structură cu impact major asupra conductivității filmului. Conductivitatea LNO-ului depinde de raportul atomilor de nichel aflați în starea de oxidare  $3^+$ .  $\text{LaNiO}_{3.00}$  conține doar  $\text{Ni}^{3+}$ . Cu toate acestea, LNO prezintă frecvent un amestec de ioni  $\text{Ni}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ . La valori mici ale raportului  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ , compusul  $\text{LaNiO}_{2.64}$  prezintă un comportament semi-conductiv, iar la valori mai mari ale raportului ionilor,  $\text{LaNiO}_{2.84}$  prezintă un comportament de tip conductor electronic [24-26]. În aceste structuri perovskitice ionii de oxigen sunt în general foarte mobili, ceea ce îi conferă nichelatului de lantan proprietăți conductoare mixte ionic-electronice, fiind folosit ca și conductor ionic și metalic deopotrivă. Aplicații promițătoare cum ar fi: electrozi pentru pile de combustie de temperaturi înalte, catalizatori sau senzori de oxigen au fost de asemenea studiate [27].

Pentru a obține filme de înaltă calitate, în procesul de descompunere metalorganică, studiul chimiei precursorilor este foarte important. Mai mult, cu scopul de a înțelege procesul de creștere al filmelor subțiri, elucidarea mecanismului de descompunere termică, atât a pulberii individuale, cât și a precursorului trebuie luat în considerare.

### Prepararea soluției precursorare

Soluția precursorare de LNO a fost preparată pornind de la acetilacetonă de lantan și nichel dizolvați separat în acid propionic. Cele două soluții au fost amestecate în raportul stoechiometric 1:1 sub agitare continuă și concentrate prin distilare sub vid cu ajutorul unui rotoevaporator (42 mbar, temperatura băii  $75^\circ\text{C}$ ) pentru îndepărtarea solvenților. Concentrația totală a ionilor metalici a fost de 0,8 M. Soluția de acoperire de LNO preparată ca atare s-a centrifugat pe

substraturi monocristaline de (100)STO la o viteză de rotație de 3000 rpm timp de 60 de secunde. Filmele uscate au fost tratate termic în aer, în intervalul de temperatură de 600-900 °C timp de o oră, cu o viteză de încălzire de 10 °C/min și au fost răcite la temperatura camerei cu aceeași viteză.

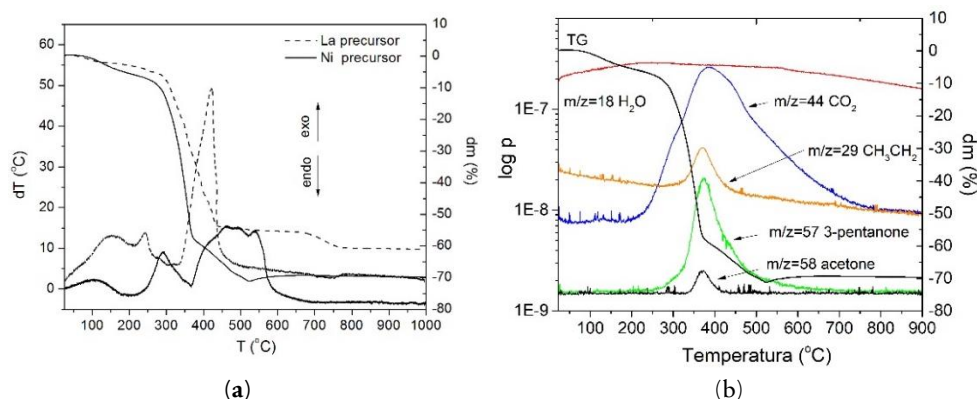
În acest context, în vederea obținerii pulberii precursorare, soluțiile precursorare au fost preparate pornind de la acetilacetonatul de lantan [La(acac)<sub>3</sub>] și acetilacetonatul de nichel [Ni(acac)<sub>2</sub>] dizolvat separat în acid propionic, apoi uscate pe o plită încălzită la 80 °C. Rezultatele sunt prezentate în figura 4.10 a. Se poate observa faptul că precursorul de lantan are o pierdere totală în greutate de 61%, în timp ce precursorul de nichel, 70%. Detalii suplimentare privind mecanismul de descompunere termică și chimia precursorilor precursorului de lantan pot fi găsite în altă parte [28].

Pe de altă parte, a fost propus mecanismul de descompunere termică a precursorului de nichel, obținut prin această metodă de sinteză. În figura 4.10 (a) sunt ilustrate analizele TG-MS ale precursorului de nichel.

Descompunerea termică a precursorului indică o de pierdere de masă în mai multe etape. Conform analizelor TG-MS, spectrele FT-IR și cu calculul efectuat pe curba termogravimetrică, TG, formula propusă pentru acest precursor este Ni(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO)·1H<sub>2</sub>O. Acest lucru indică faptul că acetilacetonatul de nichel a reacționat parțial cu acidul propionic. Mai mult decât atât, modurile de vibrație caracteristice precursorului acetilacetonatului pot fi identificate în spectrul FT-IR al precursorului de nichel (figura 4.10 b), la numerele de undă de: 1261, 1378 și 1513 cm<sup>-1</sup>. Mai mult, modurile de vibrație ale ligandului propionat nou format apar la numerele de undă: 1556, 1413 și 1292 cm<sup>-1</sup>. Acestea sunt indicii pentru conversia parțială a acetilacetonatului în complexul propionat.

Peste 300 °C, pierderea de masă este atribuită apei cristalizate pentru a forma un precursor anhidru. Descompunerea complexului acetilacetonato-propionat are loc între temperaturile 300-700 °C cu formarea de NiO ca produs final. În acest interval de temperatură, analiza MS (figura 4.10 b) a arătat faptul că gazele degajate corespund fragmentelor cu m/z = 18, 29, 44, 57 și 58 caracteristice pentru apă, ligand propionat, dioxid de carbon, 3-pentanonă și acetonă.

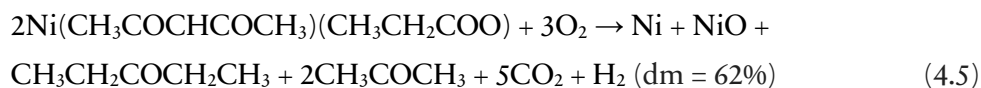
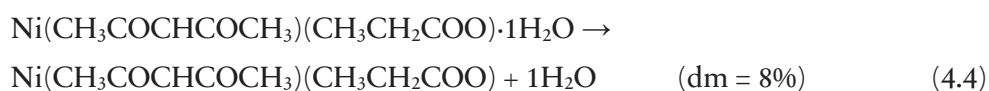
## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

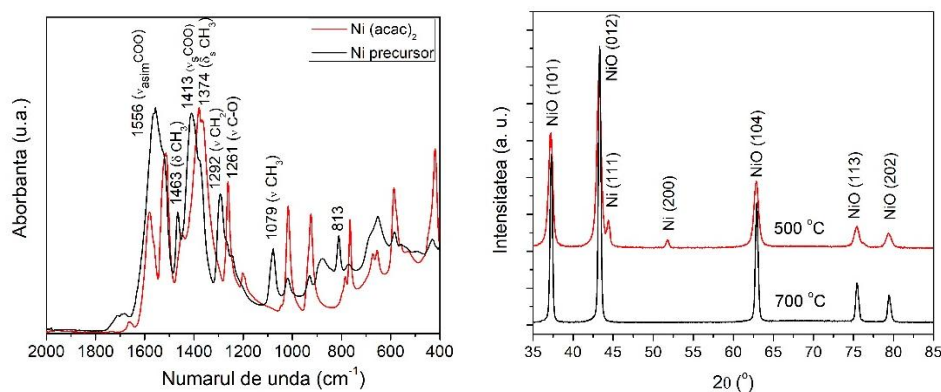


**Fig. 4.10** (a) Analizele DTA-TG ale pulberilor precursoare individuale. (b) Analizele TG-MS a precursorului de nichel.

Această etapă de descompunere este asociată cu procesele exoterme pe curba DTA (figura 10 a). Creșterea masei de la 520 °C se datorează formării Ni metallic. Analiza de difracție de raze X efectuată pe pulberea precursorului răcită brusc de la 400 °C indică (figura 4.11 b) formarea atât a nichelului metallic cât și NiO ca produși de descompunere. La 700 °C, nichelul metallic este oxidat pentru a forma NiO. Același comportament a fost observat și de către Elmasry și colaboratorii [29] pornind de la un precursor de tip acetat de nichel. Ei au presupus faptul că gazele care au evoluat în timpul procesului de descompunere au creat o atmosferă de reducere cu o presiune a oxigenului suficient de scăzută pentru a reduce materialul la Ni metallic.

Prin coroborarea analizelor TG-MS, a spectrelor FTIR și a modelului XRD, descompunerea termică a precursorului de stronțiu are loc după cum urmează:



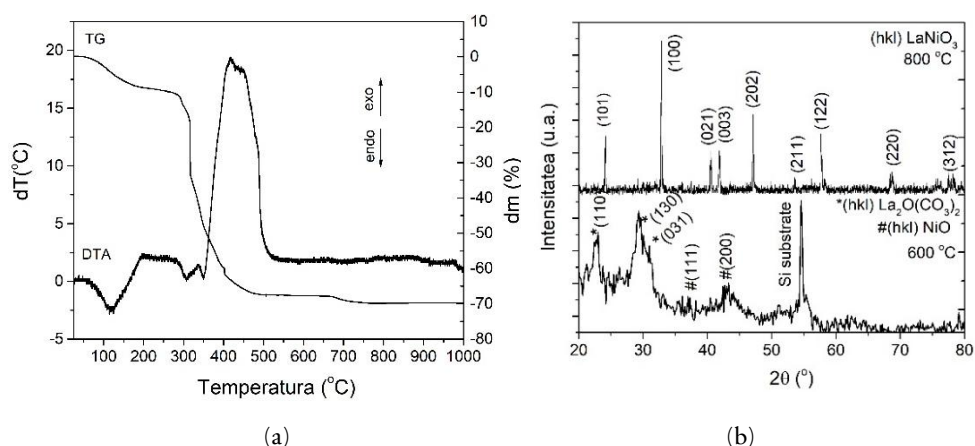


**Fig. 4.11** (a) Spectrele FT-IR ale acetilacetonatului de nichel și ale precursorului de nichel. (b) Analiza de difracție de raze X a precursorului de nichel răcită brusc de la temperaturile de 500 și 700 °C.

Figura 4.12 (a) prezintă descompunerea termică a pulberii precursoare de LNO studiată cu ajutorul analizelor termice TG-DTA. În această analiză, soluția precursoare a fost uscată pe plita încălzită la 80 °C. Analizele termice realizată pe pulberea precursoarei au fost efectuate în aer în intervalul de temperatură 25-1000 °C, la o viteză de 10 °C/min. Pe baza analizelor TG-DTA, s-a observat faptul că temperatura de descompunere a precursorului LNO începe la o temperatură de 50 °C și se termină la peste 750 °C.

Analizele TG-DTA indică faptul că descompunerea pulberii precursoare de  $\text{LaNiO}_3$  are loc în trei etape. În prima etapă, cele două peak-uri endoterme de la 115 °C și 300 °C corespunzătoare evaporării apei și, respectiv, topirii complexului precursor de tip propionat. Peak-ul endoterm de la 115 °C este asociat cu o pierdere parțială de masă de 9% și corespunde unei molecule de apă, iar peak-ul de la 300 °C prezintă o pierdere de masă de 7%. În a doua etapă, de la 300 la 600 °C, curba DTA prezintă un peak exoterm larg corespunzător descompunerii termice și arderii părții organice. În această regiune pierderea parțială de masă este de 51%. În această etapă fazele intermediare ale descompunerii termice sunt constituite din are  $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$  și NiO, fapt confirmat de analizele de difracție de raze X efectuate pe pulberea precursoare răcită brusc de la temperatura de 600 °C (figura 4.12 b). Luând în considerare descompunerea termică a precursorilor individuali de lantan [30] și nichel [31] se poate observa faptul că descompunerea pulberii precursoare de LNO urmează un model similar.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



**Fig. 4.12** (a) Analizele TG-DTA și (b) analiza XRD a pulberii precursoare de LNO răcită brusc de la temperaturile 600 și 800 °C.

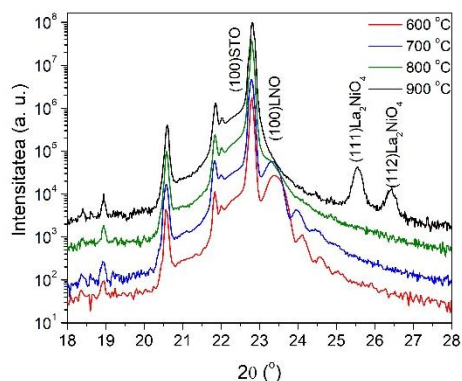
La temperatura de 800 °C, are loc cristalizarea LNO-ului ca singură fază cu o structură de tip perovskit pseudocubic, fapt confirmat de analiza XRD redată în figura 4.12 b.

În vederea obținerii de filme subțiri de LNO, substraturile monocristaline de (100)SrTiO<sub>3</sub> (STO) s-au pregătit pentru depunere prin spălare cu izopropanol și acetonă, într-o baie cu ultrasunete timp de 10 minute. Această spălare a fost necesară pentru a îndepărta orice urmă de impuritate de pe suprafața substraturilor. Tratamentul termic al filmelor precursoare depuse pe substrat monocristalin de STO s-a realizat într-un cuptor tubular prevăzut cu încălzire electrică rezistivă și cu un sistem electric de comandă și control care permite prestabilirea condițiilor de tratament termic: viteză de creștere, temperatură, paliere. Se pot realiza astfel tratamente termice complexe. Soluția precursoare de LNO a fost depusă pe substraturi monocristaline de STO având orientarea (h00), la turații de 3000 rpm, timp de 60 de secunde. Filmul precursor uscat natural timp de o oră într-o incintă închisă pentru a fi protejat de impurificării și a fost tratat termic în aer, la diferite temperaturi în intervalul de temperatură de 600 – 900 °C. De asemenea, s-a variat viteza de încălzire: 5 și 10 °C/min, cu un palier de menținere de o oră, iar răcirea s-a realizat până la temperatura camerei, cu aceeași rată.

**Filme de LNO obținute cu o viteză de creștere de 5 °C/min**

Figura 4.13 prezintă difractogramele de raze X,  $\theta$ - $2\theta$  ale filmelor de  $\text{LaNiO}_3$  depuse pe substraturi de (100)STO utilizând o viteză de încălzire de 5 °C/min. Analizele de difracție de raze X efectuate pe filmele tratate termic între temperaturile 600-800 °C prezintă doar reflexiile de tipul (h00), indicând faptul că filmele sunt orientate cu axa c perpendiculară pe substrat ( $[001]$  LNO //  $[001]$  STO). Mai mult, franjele de difracție observate în jurul peak-ului (001)LNO pentru filmele tratate la 600 și 700 °C indică o bună creștere epitaxială.

Filmele LNO prezintă o cristalinitate bună și nu se observă alte peak-uri de difracție, cu excepția celor corespunzătoare substratului de STO, indicând o bună stabilitate la temperatură a filmelor subțiri de LNO. Indexarea liniilor de difracție s-a bazat pe structura de tip perovskitică pseudocubică a LNO, cu parametrul de rețea de  $a_{\text{LNO}} = 3,84\text{\AA}$ .

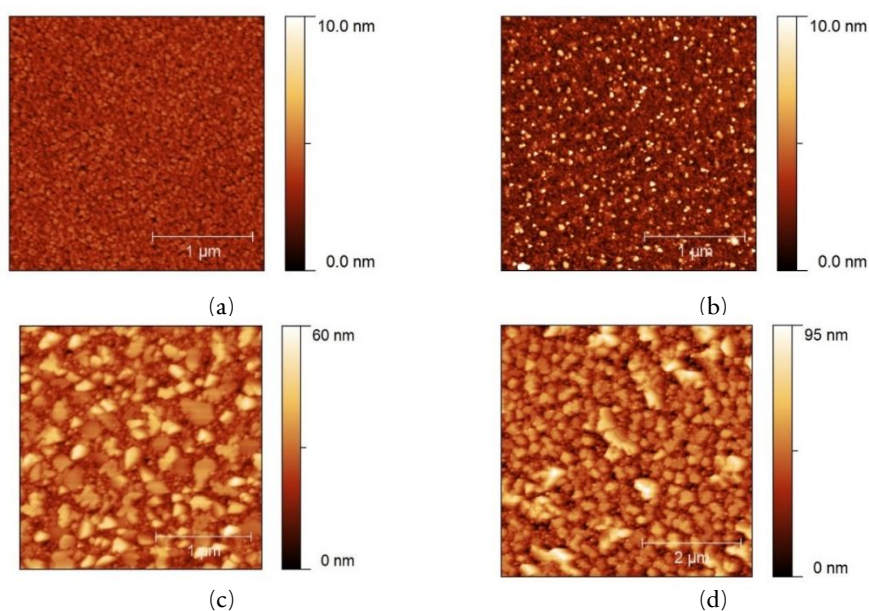


**Fig. 4.13** Difractogramele de raze X ale filmelor de LNO depuse pe substraturi de STO tratate termic la diferite temperaturi cu o viteză de încălzire de 5 °C/min.

P. Odier și colaboratorii [32] au concluzionat faptul că o temperatură de tratament termic mai mare sau egală cu 800 °C conduce la o instabilitate a materialului. Această instabilitate se observă pentru filmul de LNO tratat termic la 900 °C, prin prezența maximelor de difracție situate la unghiurile: 25.4 și 26.3°.



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți



**Fig. 4.14** Imaginile AFM ale filmelor de LNO tratate termic la diferite temperaturi (a) 600 °C. (b) 700 °C. (c) 800 °C și (d) 900 °C cu o viteză de încălzire de 5 °C/min.

Morfologia filmelor de LNO tratate termic la diferite temperaturi a fost investigată cu ajutorul microscopiei de forță atomică, AFM și sunt prezentate în figura 4.14. Imaginile obținute pentru filmele tratate termic în intervalul de temperatură 600-900 °C indică faptul că filmele sunt continue și prezintă o distribuție omogenă a cristalitelor observate la suprafață, cu valori ale rugozității medii pătratice, rms, cuprinsă între 0.5-13 nm. Creșterea valorii rugozității este direct proporțională cu creșterea temperaturii. La temperaturi mici (600 și 700 °C), imaginile AFM indică o suprafață omogenă, iar cu creșterea temperaturii (800 și 900 °C) se observă formarea de cristalite crescute exagerat la suprafață.

În figura 4.15 a și b sunt prezentate imaginile de microscopie electronică în transmisie, TEM pentru filmele tratate termic la 600 și 900 °C. Analiza TEM are ca scop investigarea structurii materialului în secțiune. Se poate observa faptul că ambele filme sunt compacte, fără prezența porozității. Grosimea filmelor este de aproximativ 50 nm.

## Filme oxidice multifuncționale

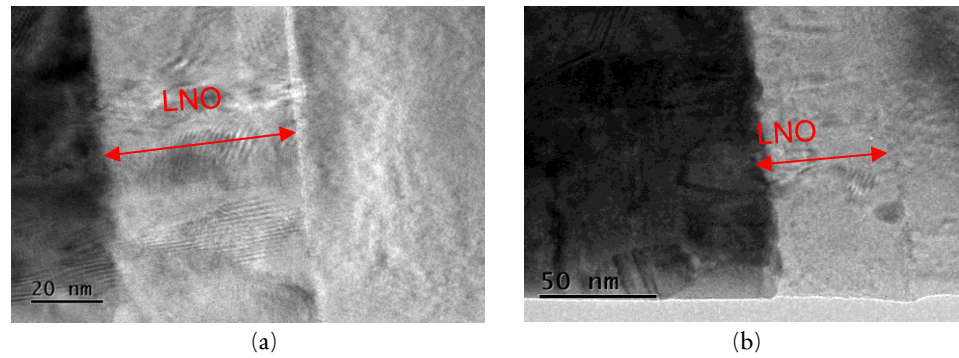


Fig. 4.15 Imaginile TEM –secțiune pentru filmele tratate termic la a) 600 și b) 900 °C.

### Filme de LNO obținute cu o viteză de creștere de 10 °C/min

Difractogramele de raze X corespunzătoare filmelor de LNO, cristalizate în același interval de temperatură cu cele în care s-a utilizat o viteză de încălzire de 5 °C/min, sunt prezentate în figura 4.16 (a). Pentru toate temperaturile studiate, filmele de LNO indică o creștere epitaxială fără prezența altor faze.

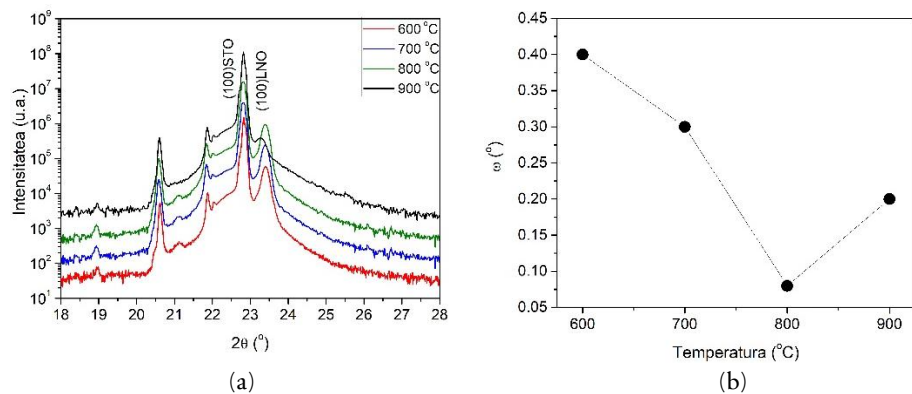


Fig. 4.16 (a) Difractogramele de raze X ale filmelor de LNO depuse pe substraturi de STO tratate termic la diferite temperaturi cu o viteză de încălzire de 10 °C/min. (b) Măsurători în afara planului ( $\omega$ -scan) realizate în jurul peak-ului (200)LNO.

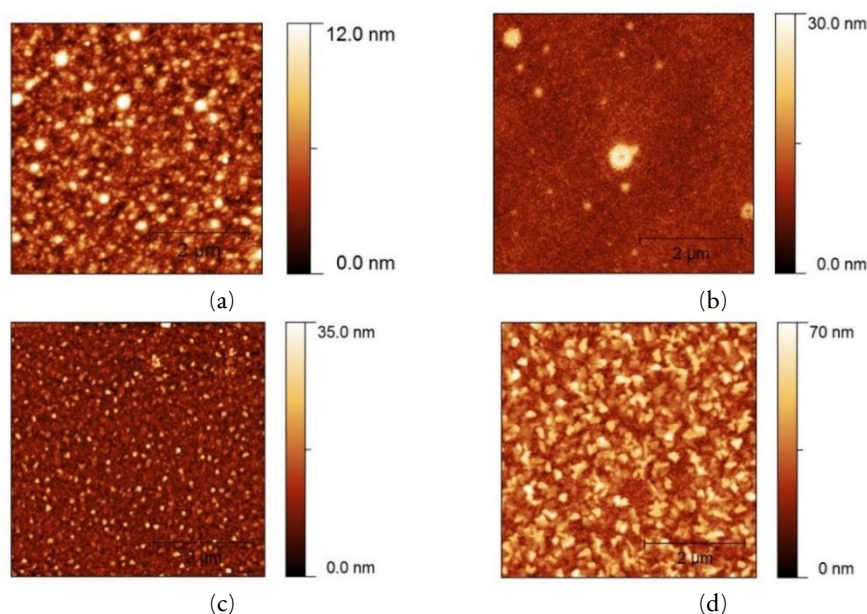
Un comportament asemănător a fost observat și de Z. Duan și colaborarii [33] în cazul creșterii de filme de LNO pe substraturi de siliciu prevăzute cu un strat nativ de  $\text{SiO}_2$  și utilizând diferite viteze de încălzire. Ei au observat faptul că mecanismul de creștere al filmelor subțiri este controlat de nucleația

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

termodinamică și anume: cu creșterea vitezei de încălzire se obțin filme de LNO orientate cu axa  $c$  cu un grad de orientare de 99,57%, în timp ce o viteză scăzută de încălzire conduce la obținerea de filme orientate (110).

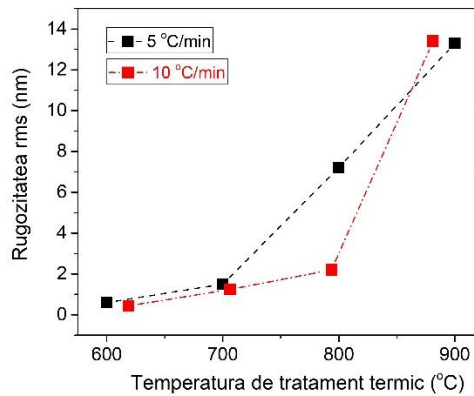
Scanarea  $\omega$  în jurul peak-ului (200) LNO, prezentate în figura 4.16 (b), demonstrează faptul că filmele au o bună orientare în afara planului. Valorile lățimii la semiînălțime (Full-Width-at-Half-Maximum –FWHM) a măsurătorilor de tip rocking curve se situează în intervalul 0.07-0.4°, valori apropiate de cele ale substratului.

Caracterizarea morfologică ale filmelor subțiri, și anume suprafața plană, cu rol de strat tampon în diferite dispozitive multifuncționale este crucială pentru integrarea lor în arhitectură. Valorile rugozității filmelor pentru o arie scanată de 5 x 5  $\mu\text{m}$  sunt: 1.9, 2.4, 3 și 10 nm corespunzătoare filmelor tratate termic la temperaturile: 600, 700, 800 și 900 °C.



**Fig. 4.17** Imaginile AFM ale filmelor de LNO cristalizate cu o viteză de încălzire de 10 °C/min și tratate termic la diferite temperaturi a) 600, b) 700, c) 800 și d) 900 °C.

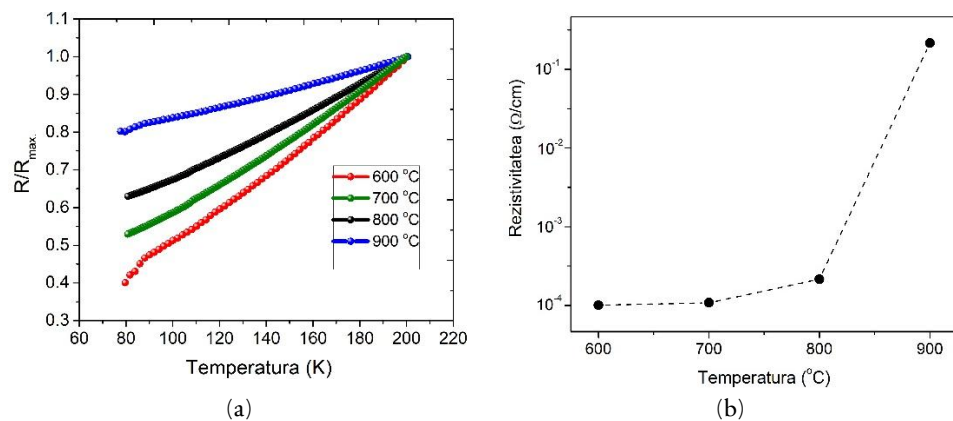
Comparând rezultatele obținute cu filmele de LNO tratate termic cu viteză mai mică de încălzire, se poate observa faptul că morfologia este similară, filmele prezentând valori apropiate ale rugozității (Fig. 4.18).



**Fig. 4.18** Rugozitatea rms ale filmelor de LNO obținute cu o viteză de încălzire de 5 și 10 °C/min în funcție de temperatura de cristalizare.

Toate filmele studiate sunt continue și dense. Cu creșterea temperaturii de tratament termic, se poate observa faptul că filmele prezintă formațiuni crescute exagerat la suprafață.

În figura 4.19 (a) este redată dependența de temperatură a rezistivității în funcție de viteza de încălzire. Curba tipică  $R(T)$  afișează o scădere monotonă a rezistivității cu scăderea temperaturii, ceea ce confirmă un comportament metalic.



**Fig. 4.19** (a) Dependența rezistivității cu temperatura. (b) Rezistivitatea în funcție de temperatură pentru filmele tratate termic cu o viteză de încălzire de 5 °C/min.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

La 900 °C (5 °C/min) conductivitatea filmului LNO a crescut cu trei ordine de mărime comparativ cu 600 °C. Acest comportament este în bună concordanță cu analizele de difracție de raze X care au indicat prezența unei alte faze la temperaturi ridicate. Astfel, instabilitatea compusului la temperaturi de peste 800 °C este confirmată și de măsurătorile electrice.

În vederea obținerii acestor măsurători de rezistivitate, filmele subțiri au fost inscripționate utilizând litografia ultravioletă.

În concluzie, s-a realizat creșterea de filme subțiri epitaxiale de LNO depuse pe substraturi monocristaline de STO prin depunerea de soluții precursore pornind de la acetilacetonăii metalici ca reactivi. Măsurătorile XRD au indicat un grad ridicat de cristalinitate a filmelor LNO pentru toate temperaturile studiate. Caracterizarea morfologică obținută cu ajutorul imaginilor AFM au prezentat valori scăzute ale rugozității. Rezistența electrică a filmului LNO a prezentat comportament metalic pe întreg intervalul de temperatură studiat.

## 4.5 Materiale oxidice obținute prin metoda PAD

### 4.5.1 Sinteza și caracterizarea filmelor subțiri de CeO<sub>2</sub>

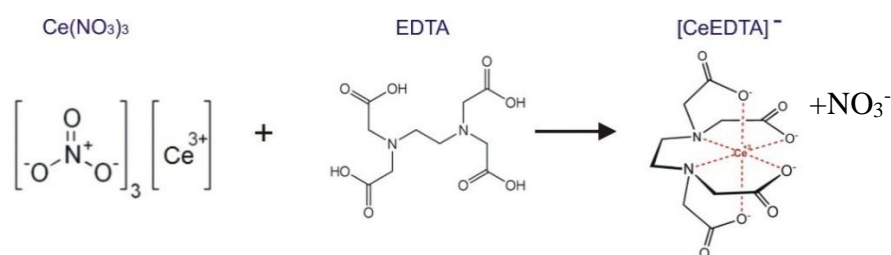
Dezvoltând această metodă s-au obținut filme de CeO<sub>2</sub> simple și dopate cu ioni de Gd<sup>3+</sup> pentru utilizarea lor ca și strat tampon în arhitecturile supraconductoare. Avantajul utilizării filmelor de CeO<sub>2</sub> în arhitecturile supraconductoare constă în faptul că prezintă o bună compatibilitate chimică și structurală cu stratul supraconductor la temperaturi înalte și acționează ca și barieră de difuzie pentru creșterea filmelor de YBCO [34]. Prin introducerea ionilor de Gd în rețeaua CeO<sub>2</sub>, impuritățile de carbon sunt eliminate, promovând o creștere epitaxială în raport cu CeO<sub>2</sub>. Creșterea gradului de epitaxie se datorează reconstrucției limitei de cristalite ca urmare a creșterii mobilității atomice [35].

**Chimismul soluției precursorare**

Trecerea de la nitrat la rețele polimerice este un proces complex și poate fi descris prin schemele prezentate în reacțiile din figurile 4.20 și 4.21. Primul pas îl constituie reacția sării de ceriu cu EDTA, în care forma deprotonată EDTA<sup>4-</sup> coordonează cationul metalic Ce<sup>3+</sup>, prin intermediul celor două grupări amine și patru grupări carboxilat, conform următoarei reacții de complexare:

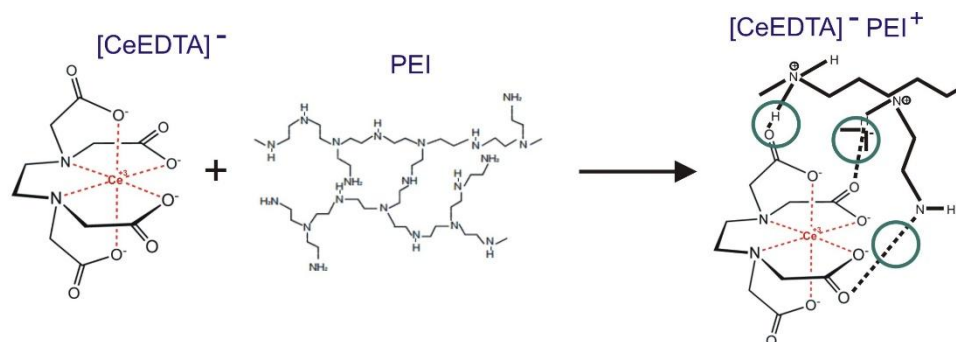


cu formarea unui complex chelatic de forma Ce(EDTA)<sup>-</sup>.



**Fig. 4.20** Reacția Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> cu EDTA.

Urmează complexarea prin reacția polymerului cu complexul chelatic rezultând un complex cu rețea polimerică de forma Ce(EDTA)<sup>-</sup>PEI<sup>+</sup> (figura 4.21).



**Fig. 4.21** Reacția complexului Ce(EDTA)<sup>-</sup> cu PEI.

### Prepararea soluției precursorare

Soluția precursorare de  $\text{CeO}_2$  a fost preparată prin dizolvarea azotatului de ceriu (III),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , acidului etilendiaminetetracetic (EDTA) și a polietileniminei (PEI) cu  $M_w = 70000$  în apă în raportul stoechiometric 1:1:20,5.  $\text{EDTA}^{4-}$  formează un complex cu ionii de  $\text{Ce}^{3+}$  în raportul 1:1.

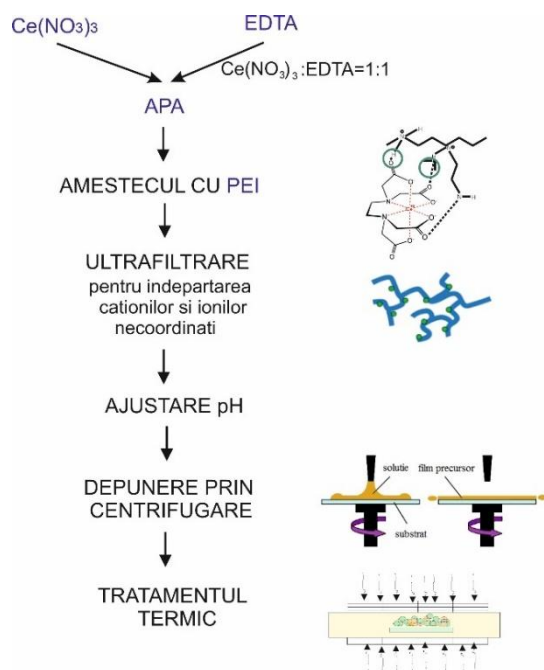


Fig. 4.22 Etapele obținerii filmelor subțiri de  $\text{CeO}_2$  prin metoda PAD.

Ideea utilizării EDTA-ului constă în reducerea concentrației de ioni de  $\text{Ce}^{3+}$  liberi din soluție prin formarea de complecși solubili. Constanta de echilibru pentru reacția:  $\text{Ce}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Ce}(\text{EDTA})]^-$  este  $10^{15.98}$  [36]. După amestecarea reactanților, soluția prezintă un pH acid. Se cunoaște faptul că este nevoie de un  $\text{pH} \geq 5$  în vederea obținerii complexării ionilor metalici. În acest sens, soluția a fost ajustată la un pH de 5 prin adăugare de PEI. După agitare, soluția a fost plasată în unitatea de ultrafiltrare Amicon ce conține o membrană de tipul PM10. Etapele de preparare a soluției precursorare sunt ilustrate în schema din figura 4.22.

## Filme oxidice multifuncționale

În vederea obținerii soluției de  $\text{CeO}_2$  dopată cu ioni de  $\text{Gd}^{3+}$ , după centrifugare s-a adăugat cantitatea de azotat de gadoliniu,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  necesară obținerii concentrației dorite (10 %mol).

### Depunerea și tratamentul termic

Pregătirea substratului monocristalin de YSZ (zirconie stabilizată cu oxid de ytriu) s-a efectuat prin spălarea, cu acetonă și metanol timp de 10 minute. Uscarea substratului s-a făcut într-un flux de azot. Această spălare a fost necesară pentru a îndepărta orice urmă de impuritate de pe suprafață. Înainte de depunerea soluției precursoră, acesta este fixat pe un suport prevăzut cu un sistem de vidare ușoară, după fixare urmează depunerea soluției, urmată de pornirea sistemului de centrifugare conform unui program stabilit în prealabil (viteză de creștere, palier de menținere, viteză de coborâre a turației). Accelerația centrifugă determină împrăștierea soluției din centrul substratului spre margini, rezultatul fiind un strat subțire de film precursor. Filmele precursoră se păstrează într-o incintă închisă ermetic pentru evitarea contaminării cu praf și umiditate atmosferică. În cazul soluțiilor de depunere care conțin compuși volatili filmul poate prezenta culori de interferență caracteristice datorate modificării în timp a grosimii filmului la evaporarea solventului. În cazul depunerilor în aer este posibil ca mediul ambiant să aibă o influență hotărâtoare asupra calității depunerii. Un factor demn de luat în considerare este umiditatea (chiar și cea atmosferică). Depunerea soluției s-a făcut la o viteză de 4000 rpm, timp de un minut. După depunere, filmul precursor a fost supus unui tratament de piroliză în atmosferă de azot la temperatura de 600 °C, urmat de tratamentul de cristalizare realizată în atmosferă de oxigen la 1000 °C, timp de 8h.

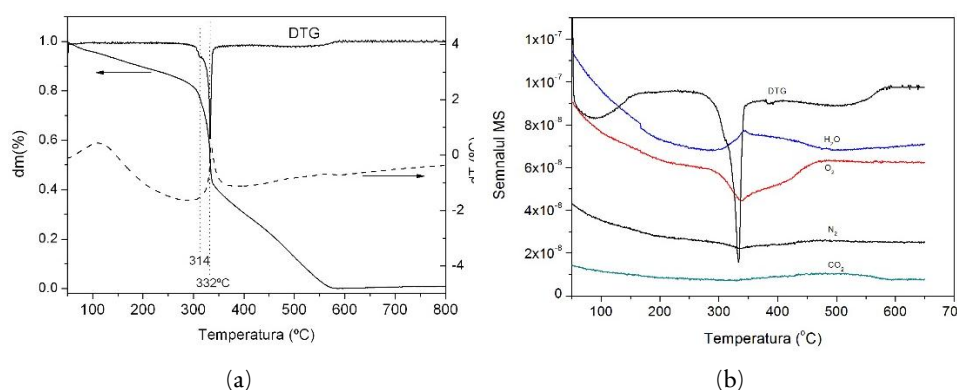
Poate cel mai important aspect al procesului PAD este descompunerea termică a polimerului. PEI protejează metalele de o condensare prematură și permite formarea de filme omogene. Analiza termică a polimerului PEI furnizează informații importante pentru simularea tratamentului termic al filmului precursor (figura 4.23 a). Analiza TG-DTA a polimerului a fost realizată în atmosferă de  $\text{O}_2$ , la un debit de 0.6 l/min. Pierderea de masă abruptă din intervalul de temperatură 314-332 °C coincide cu intervalul de descompunere a precursorului (CeEDTA)PEI<sup>+</sup>.



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

Cu toate că pierderea de masă nu se termină în acest stadiu, deoarece un alt proces de descompunere, mult mai lent, continuă până la 570 °C. Curba DTG are aceeași formă cu cea a DTA-ului, evidențiată printr-un peak îngust la temperatura de 332 °C. Suprafața peak-ului oferă informații cantitative asupra masei substanței reactive.

Figura 4.23 (b) prezintă curbele MS ale polimerului PEI analizate în atmosferă de oxigen. Se observă că detecția semnalului corespunzător apei evoluează în paralel cu scăderea presiunii parțiale de oxigen.



**Fig. 4.23** (a) Analizele termice TG-DTA. (b) DTG-MS ale polimerului polietileniminei (PEI) tratată termic în atmosferă de O<sub>2</sub>.

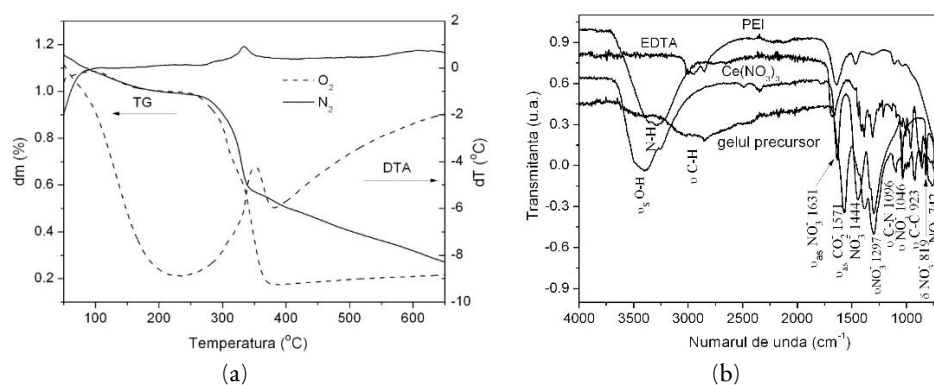
Surprinzător este faptul că degajarea de CO<sub>2</sub> are loc la o temperatură mult mai mare (<500 °C), în care posibilitatea ca atomii de carbon să rămână sub formă de reziduu nu este favorizată. Este de menționat faptul că în urma analizelor termice efectuate pe polimer nu s-au observat reziduuri de carbon.

### Caracterizarea precursorului

În Figura 4.24 (a) sunt prezentate analizele TG-DTA ale gelului precursor. Acesta a fost obținut prin uscarea soluției precursorare în etuva încălzită la temperatura de 120 °C. Analizele termice s-au realizat prin încălzirea probei la 650 °C în O<sub>2</sub>, respectiv în N<sub>2</sub> (la un debit de gaz de 0.6 l/min) cu o viteză de 2 °C/min.

Azotații sunt agenți oxidanți puternici și, în plus, în prezența simultană a materiei organice în exces creează condiții favorabile de ardere. În curbele TG-

DTA au fost înregistrate două regiuni active de temperatură atât în atmosferă de oxigen, cât și în atmosferă de azot. Descompunerea termică a precursorului de ceriu are loc de sub temperatura de 400 °C în atmosferă de O<sub>2</sub> și peste 600°C în atmosfera de N<sub>2</sub>. Se remarcă pe curba termogravimetrică, între 100-300 °C deshidratarea gelului precursor de ceriu cu o pierdere de masa de 5 %. In intervalul 300-500 °C are loc descompunerea arderea polymerului și descompunerea azotatilor atât în atmosfera de O<sub>2</sub>, cât și în N<sub>2</sub>. În analiza TG a gelului precursor tratat termic în atmosferă de oxigen, a fost înregistrată creștere în masă, cauzată de oxidarea ionului de Ce<sup>3+</sup> la Ce<sup>4+</sup>. Procesul de descompunere a gelului precursor în atmosferă oxidantă se finalizează la temperatura de 370 °C, în schimb în atmosferă inertă, așa cum era de așteptat descompunerea nu este completă. Peste 600°C nu se mai înregistrează pierderi de masă, ceea ce înseamnă că polymerul este complet descompus.



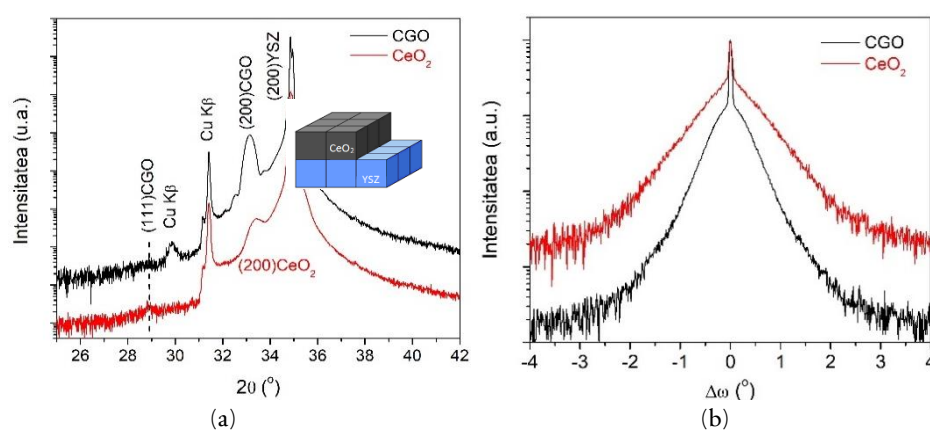
**Fig. 4.24** (a) Curbele TG-DTA ale pulberii precursoră tratată termic în atmosferă de O<sub>2</sub> și de N<sub>2</sub>. (b) Spectrele FT-IR ale reactanților și al gelului precursor.

În figura 4.24 (b) sunt prezentate spectrele în infraroșu ale gelului precursor și comparate cu cele ale reactanților: azotatul de ceriu, EDTA și PEI. Analizând spectrul de vibrație al soluției de depunere, regiunea corespunzătoare numerelor de undă 3600-3200 cm<sup>-1</sup> este atribuită vibrațiilor de întindere νO-H și νN-H. În regiunea 1700-1500 cm<sup>-1</sup>, cele mai intense benzi de vibrație se datorează grupării carboxil din EDTA. Analizând spectrul de vibrație al soluției de depunere, regiunea corespunzătoare numerelor de undă 3600-3200 cm<sup>-1</sup> este atribuită vibrațiilor de întindere νO-H și νN-H. În regiunea 1700-1500 cm<sup>-1</sup>, cele mai intense benzi de vibrație se datorează grupării carboxil din EDTA. Vibrațiile

caracteristicile legăturii COO<sup>-</sup> din gelul precursor apar la numere de undă mai mici datorită complexării ionului metalic [37]. De asemenea, se poate observa și prezența grupării ionului NO<sub>3</sub><sup>-</sup> prin modurile de vibrație de la numerele de undă 1631, 1444 și 1297 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.5.2 Efectul dopării cu ioni de Gd a filmelor de CeO<sub>2</sub>

Analizele de difracție de raze X ale filmului de CeO<sub>2</sub> simplu și dopat cu 10% mol cu ioni de gadoliniu sunt prezentate comparativ în figura 4.25 (a).

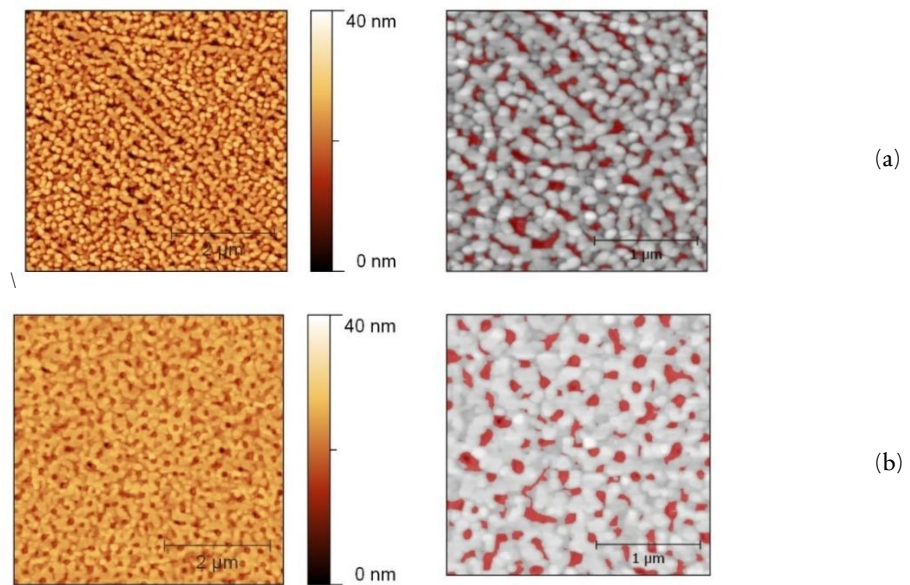


**Fig. 4.25** a) Analizele de difracție de raze X și b) măsurătorile de tip *rocking curve* ale filmelor de CeO<sub>2</sub> și CGO crescute în atmosferă de O<sub>2</sub> la temperatura de 1000 °C.

Prin doparea CeO<sub>2</sub> cu ioni de Gd, se îmbunătățesc proprietățile structurale ale filmului de CeO<sub>2</sub>, fapt confirmat de prezența franjelor de difracție observate în jurul peak-ului (200) CeO<sub>2</sub>. Analiza de tip  $\omega$ -scan indică un profil cu două componente: componenta îngustă situată la unghiurile 0.06° CGO, 0.09° CeO<sub>2</sub> provine de la ordinea la distanță lungă a filmelor epitaxiale, în timp ce componenta mai largă se datorează componente de împrăștiere de difuzie localizate în film (figura 4.25 b). Așa cum se poate observa din difractogramă, doparea cu Gd îmbunătățește calitatea structurală a filmelor de CeO<sub>2</sub>.

Influența temperaturii de tratament termic și a duratei asupra proprietăților morfologice a filmelor subțiri de CeO<sub>2</sub> și CGO crescute pe substraturi de YSZ obținute prin metoda PAD a fost studiată cu ajutorul AFM-

ului. În figura 4.26 sunt prezentate imaginile AFM ale filmelor de  $\text{CeO}_2$  și a celor dopate. Imaginile AFM ale filmelor simple de  $\text{CeO}_2$  prezintă o morfologie cu cristalite de formă rotundă. În schimb, pentru filmul de CGO se observă o schimbare radicală a morfologiei. Doparea cu ioni de Gd produce o schimbare radicală a suprafeței. Cristalitele de formă rotundă sunt înlocuite cu unele de formă plană. De asemenea, dimensiunea laterală este mult mai mare comparativ cu cristalitele observate în cazul filmului simplu de  $\text{CeO}_2$ . Doparea cu Gd are efect pozitiv asupra morfologiei filmelor subțiri prin aceea că rugozitatea acestora scade semnificativ, de la 5.6 nm la 3 nm pentru filmul dopat.



**Fig. 4.26** (a) Imaginile AFM ale filmelor de  $\text{CeO}_2$  și CGO crescute la 1000 °C.  
(b) Imaginile binare corespunzătoare.

Pentru a extrage informații despre așa-numita planaritate este nevoie de a cuantifica fracția ocupată de porțiunile plane. Procedura a fost dezvoltată de M. Coll și colab. (M. Coll, A. Pomar, T. Puig, X. Obradors, 2008) și poate fi aplicată la orice tip de morfologie a filmelor subțiri. Imaginile care ilustrează planaritatea au fost obținute după definirea acestora ca fiind deviația cu mai puțin de 1.5 nm (o treime din parametrul de rețea al  $\text{CeO}_2$  abatere de la suprafața plană obținută prin AFM. Cu acest prag, o imagine mască a fost aplicată măsurătorii AFM

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

originale. Imaginea rezultată este afișată în două culori: albastru corespunde zonei netede, iar negru corespunde zonei rugoase. Procedura poate fi aplicată la orice fel de suprafață pentru a extrage informații cu privire la fracțiile de zone plane.

Planaritatea filmului dopat a fost evaluată la 18 % sau dacă se exclude suprafața acoperită de pori, aceasta atinge o valoare de 79 %. Prin urmare, valoarea plană critică pentru depunerea de filme de YBCO, care este > 70 % [38], poate fi atinsă dacă porii se elimină de la suprafață.

Pentru ca aceste filme să fie compatibile cu arhitecturile supraconductoare de generația a II-a care utilizează substraturi metalice, se impune o temperatură maximă de tratament termic de 800 °C.

Analizele de difracție de raze X a filmelor de CGO cristalizate la temperaturi joase, 800 și 900 °C, indică o orientare preferențială de tipul [100], așa cum se poate observa în figura 4.27 a).

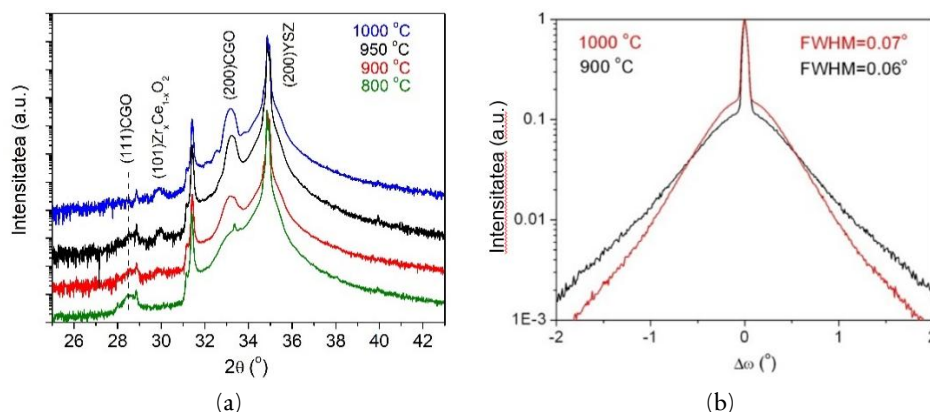


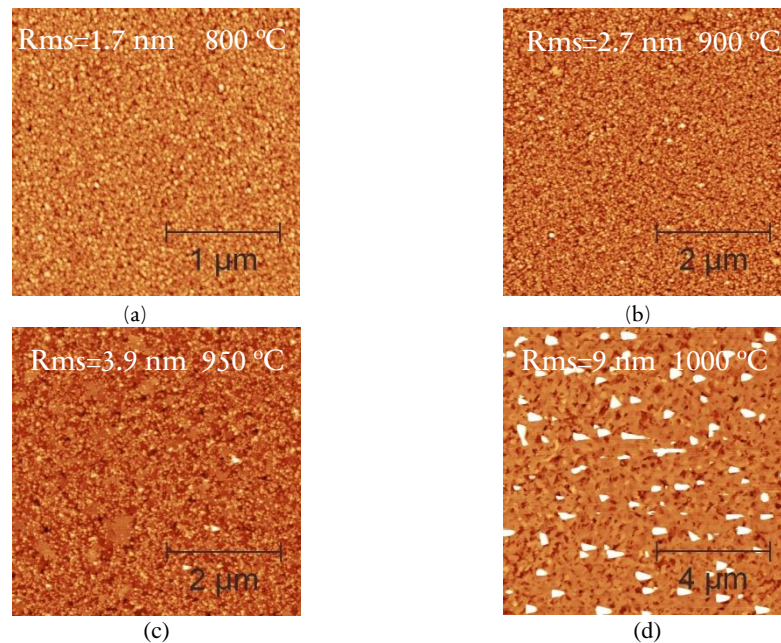
Fig. 4.27 (a) Analizele de difracție de raze X. (b) Analizele de tipul  $\omega$ -scan ale filmelor de CGO tratate termic la diferite temperaturi.

Reflexiile de tipul [111] rămân vizibile până la temperatura de 950 °C. Cu toate acestea, filmele tratate termic la 950 și 1000 °C prezintă intensitatea relativă mai mare pentru peak-urile de tipul (200), însoțite de franje de difracție secundare, ceea ce indică un gard de epitaxie avansat. Creșterea temperaturii la 1000 °C duce la formarea de faze secundare precum Zr<sub>0.84</sub>Ce<sub>0.16</sub>O<sub>2</sub> (ICCD 00-038-1437), cel mai probabil situat la interfața film/substrat. Analizele de tipul  $\omega$ -scan indică o bună orientare în afara planului, cu valori ale FWHM (lățimea la

## Filme oxidice multifuncționale

semiînălțime) de 0.06 și 0.07° corespunzătoare filmelor cristalizate la 900 și 1000 °C (figura 4.27 b).

Imaginile AFM ale filmului de CGO tratat termic la 800 °C indică o suprafață continuă cu cristalite de formă sferică și cu o valoare a rugozității medii pătratice, rms de 1.7 nm (figura 4.28 a). Același tip de morfologie poate fi observată pentru filmele de CGO cristalizate la 900 °C, în timp ce la temperatura de 950 °C se observă formarea teraselor. Valoarea rms-ului a rugozității crește la 3.9 nm în cazul filmului tratat termic la 950 °C. Creșterea în continuare a temperaturii la 1000 °C rezultă în formarea de cristalite crescute exagerat la suprafața filmului. Filmele obținute la temperaturi înalte prezintă o porozitate avansată.



**Fig. 4.28** Imaginile AFM ale filmelor de CGO tratate termic la (a) 800, (b) 900, (c) 950 și (d) 1000 °C.

Imaginile TEM de înaltă rezoluție prezentate în figura 4.29 indică prezența dislocațiilor datorate nepotrivirii parametrilor de rețea al filmului, respectiv al substratului și creșterea epitaxială a filmului de CeO<sub>2</sub> de tip cub-pe-cub în raport cu substratul de YSZ.



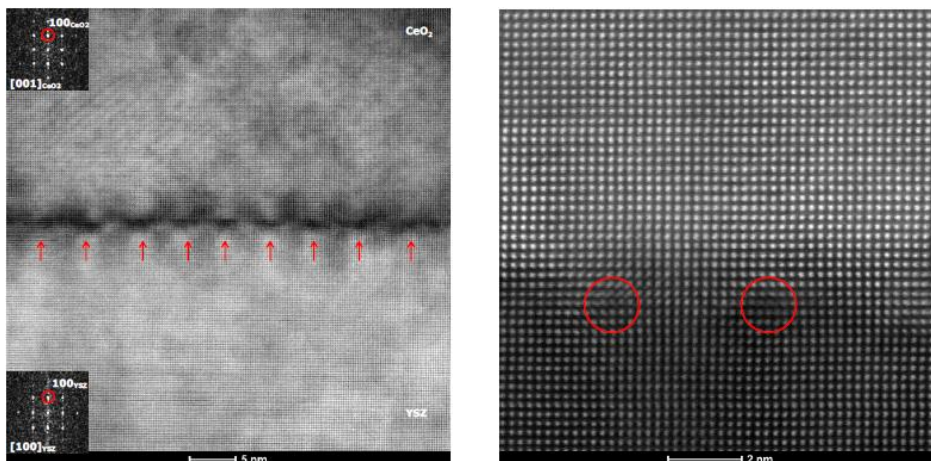


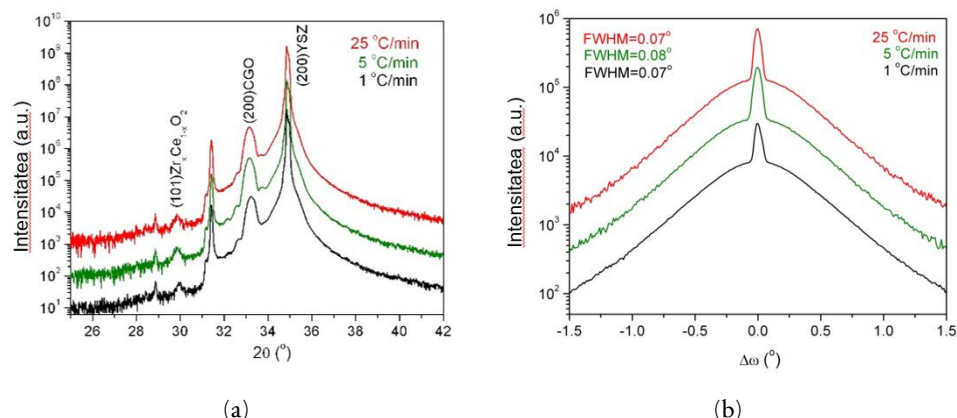
Fig. 4.29 Imaginile TEM de înaltă rezoluție a filmelor de CGO tratate termic la 950 °C.

### Influența vitezei de creștere a temperaturii de cristalizare

Pentru a preveni formațiunile crescute la suprafață și a reduce porozitatea filmelor, dar în același timp de a păstra calitatea proprietăților structurale – epitaxia pentru filmele tratate termic la 1000 °C, s-a variat viteza de încălzire în etapa de cristalizare de la 1 la 25 °C/min. Din difractogramele de raze x ale filmelor din Fig. 4.30 (a) se poate observa că nu există o schimbare a parametrilor structurali o dată cu viteza de încălzire.

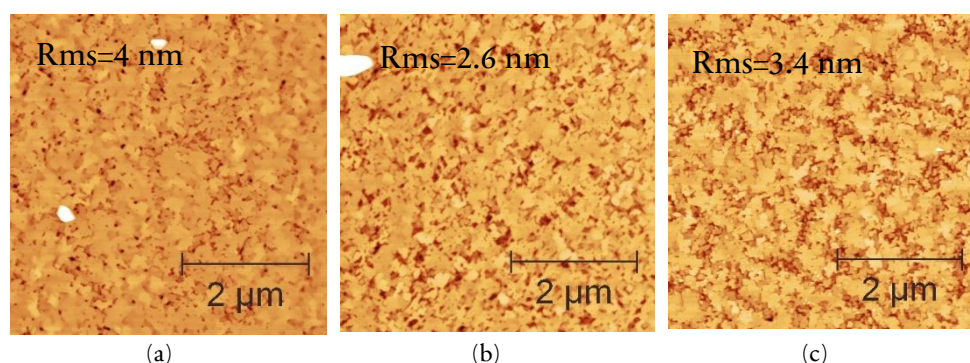
Intensitatea reflexiilor de tipul (200)CGO nu depinde de viteza de încălzire. Peak-ul situat la  $2\theta = 30^\circ$  este atribuit formării fazei secundare de  $Zr_xCe_{1-x}O_2$ . Lățimea la semiînălțime a curbelor de tip *rocking curve* măsurate în jurul reflexiei (200) nu arată aproape nicio variație a vitezei de încălzire, având o valoare de  $0.07^\circ$  (figura 4.30 b). În ceea ce privește gradul de epitaxie al filmelor, o creștere a intensității relative a componentei înguste este observată în cazul în care s-a utilizat vitezele de încălzire de 5 și 25 °C/min, comparativ cu filmul la care viteza de încălzire a fost de 1 °C/min.

## Filme oxidice multifuncționale



**Fig. 4.30** (a) Analizele de difracție de raze X. (b) Analizele de tip rocking-curve ale filmelor de YSZ/CGO tratate termic cu diferite viteze de încălzire.

Proprietățile morfologice ale filmelor de CGO/YSZ tratate termic cu diferite viteze de încălzire sunt prezentate în figura 4.31. Aria lipsită de pori a filmului cristalizat cu viteza mică de încălzire de 1 °C/min a fost evaluată la 86 % (adâncimea maximă fiind de 30 nm).



**Fig. 4.31** Imaginile AFM ale filmelor de CGO/YSZ tratate termic cu diferite viteze de încălzire (a) 1 °C/min, (b) 5 °C/min și (c) 25 °C/min.

Cu creșterea vitezei de încălzire, aria plană scade la 79 % (25 °C/min)(figura 4.32). Pentru ca aceste filme să fie utilizate cu succes în continuare în arhitecturile supraconductoare se cunoaște faptul că valoarea planarității critice a filmelor ar trebui să fie  $\geq 70$  %. Această valoare a planarității poate fi atinsă doar dacă porii sunt eliminați de la suprafață.



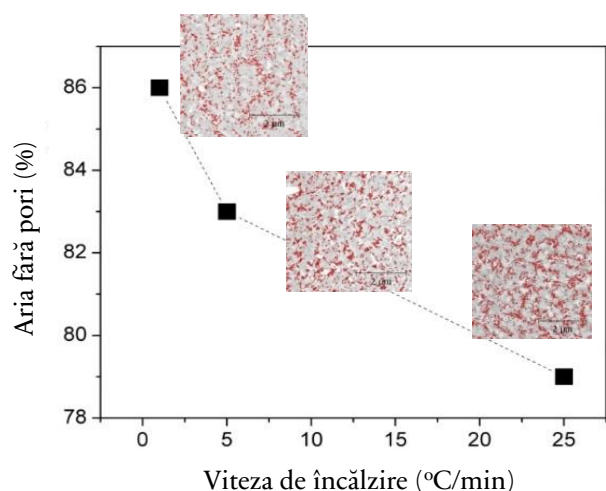


Fig. 4.32 Dependența vitezei de cristalizare în funcție de aria fără pori.

#### 4.5.3 Creșterea și caracterizarea nanoinsulelor de $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.66}\text{MnO}_3$

Sinteza soluției precursorare în vederea obținerii nanostructurilor de  $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.66}\text{MnO}_3$  (LSMO) s-a realizat prin metoda chimică asistată de polimer. Reactanții utilizați la prepararea soluției precursorare: azotatul de lantan (III),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , azotatul de stromtiu (II),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  și acetatul de mangan (II),  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  acidul etilendiamino-tetraacetic (EDTA) și polietilenimina (PEI), solubili în apă. Ordinea adăugării reactanților în solvent este: PEI, EDTA și în final, sarurile metalice. Aceștia se omogenizează în raportul stoichiometric La, Mn, Sr:EDTA=1:1 și La, Mn, Sr:PEI=1:15 până la obținerea unor soluții limpezi. Ideea folosirii EDTA este reducerea concentrației de ioni liberi  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  și  $\text{Mn}^{2+}$  din soluție, datorită capacității puternice de complexare a EDTA asupra ionilor metalici, prin formarea unor complecși solubili. pH-ul soluțiilor au fost ajustate cu o soluție de PEI. Masa moleculară a polimerului ramificat utilizat este de 70000 u.a.m., 30% soluție apoasă. După agitare, soluțiile au fost plasate în unități de ultrafiltrare Amicon care conțin o membrană de ultrafiltrare concepută pentru a trece compușii care au o masă moleculară  $<10000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (PM 10). După operația de ultrafiltrare concentrația soluției precursorare

## Filme oxidice multifuncționale

a fost ajustată 0.005 M raportată la ionii de mangan (concentrația totală a ionilor metalici), verificată prin utilizarea spectrometrului de masă cuplată cu plasmă inductiv, Liberty Varian 220 (ICP).

În vederea obținerii nanoinsulelor de LSMO, soluția precursoră finală fost depusă prin centrifugare pe substraturi monocristaline de (100)MgO la o viteză de rotație de 5000 rpm, timp de 1 min. Filmele precursoră au fost tratate termic la temperatura de 1100 °C timp de 4 min. în aer, prin introducerea filmului în cuptorul încălzit și răcirea bruscă la temperatura camerei.

Înainte de depeunerea filmelor subțiri, soluțiile individuale și finale de depunere au fost investigate cu ajutorul analizei FTIR-ului (figura 4.33). Analizând spectrul de vibrație al soluției de depunere comparativ cu cele ale soluțiilor individuale, regiunea corespunzătoare numerelor de undă 3600-3000  $\text{cm}^{-1}$  este atribuită vibrațiilor de întindere  $\nu\text{O-H}$  și  $\nu\text{N-H}$ . În regiunea 1700-1500  $\text{cm}^{-1}$ , cele mai intense benzi de vibrație se datorează grupării carboxil din EDTA. Vibrațiile caracteristice legăturii  $\text{COO}^-$  din gelul precursor apar la numere de undă mai mici datorită complexării ionului metallic. De asemenea, se pot observa și modurile de vibrație corespunzătoare grupării ionului  $\text{NO}_3^-$  prezente la numerele de undă 1631 și 1326  $\text{cm}^{-1}$ .

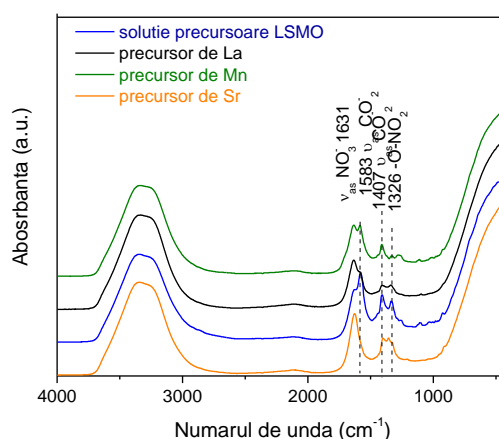


Fig. 4.33 Spectrele FTIR ale precursorilor individuali și a soluției precursoră.

Imagina AFM a nanostructurilor de LSMO depuse pe substraturi monocristaline de (100)MgO prezintă o distribuție omogenă a dimensiunilor și a formei acestora (figura 4.44 a).

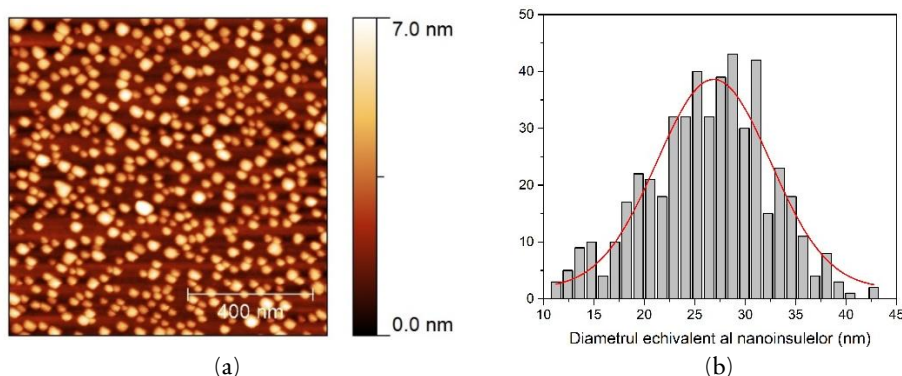
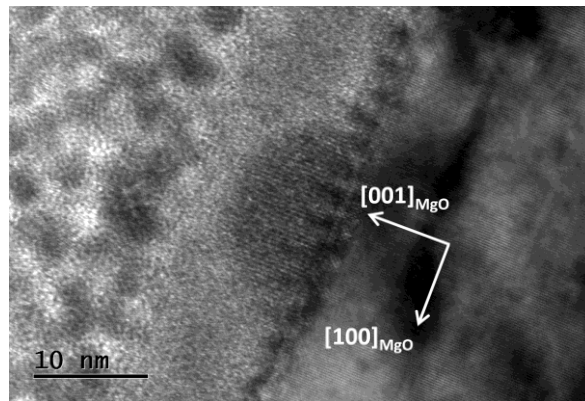


Fig. 4.34 (a) Imaginea AFM a nanostructurilor de LSMO crescute pe substuri (100)MgO. (b) Histograma diametrului echivalent al nanoinsulelor de LSMO.

Așa cum era de așteptat, la interfața LSMO/MgO, prin utilizarea de soluții foarte diluate, nanostructurile de LSMO cresc în urma unui mecanism de creștere de tipul Volmer-Weber cu formarea de insule de formă pătratică la suprafața substratului. În figura 4.34( b) este prezentat un studiu cantitativ ce indică faptul ca diametrul echivalent al nanostructurilor este  $D = 27 \pm 11 \text{ nm}$ , în timp ce înălțimea medie a nanosinsulelor  $h \sim 6 \text{ nm}$ . Raportul  $D/h$  legat de anizotropia vitezei de creștere este  $\sim 4.5$ . Densitatea nanostructurilor este  $\sim 500 \mu\text{m}^{-2}$ .

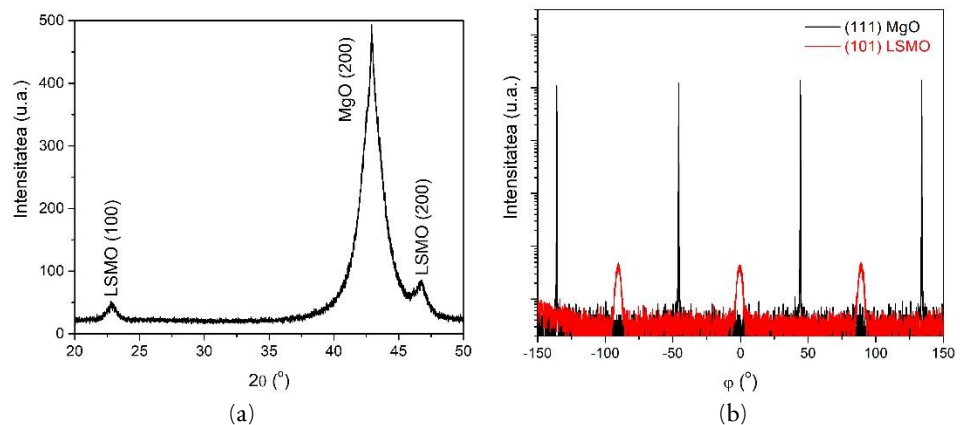
Dimensiunea, mărimea și densitatea nanostructurilor astfel obținute pot fi ajustate prin variația concentrației soluției polimerice precursorare, temperaturii de tratament termic și a duratei de menținere, conferindu-i astfel o mare versatilitate a metodei.

Imaginea TEM în secțiunea a nanoinsulelor de LSMO vizualizate de-a lungul axei [001] este prezentată în figura 4.35. Contrastul întunecat-luminos observat la interfața MgO/LSMO sugerează existența dislocațiilor datorate neotrivirii parametrilor de rețea în nanostructurile de LSMO. Același comportament a fost observat și de P. Abellan și colab. [39], unde datorită nepotrivirii parametrilor de rețea dintre LSMO și MgO, au fost identificate două tipuri de dislocații, având vectorii Burger corespunzători  $b_1 = \frac{1}{2}[010]$  și  $b_2 = \frac{1}{2}[001]$ . Orientarea cristalografică a nanoinsulelor de LSMO crescute pe substraturi monocristaline de MgO au fost investigate cu ajutorul difracției de raze X, de tipul scanărilor  $2\theta/\omega$ - și  $\varphi$ -. Datorită dimensiunii mici ale nanostructurilor de LSMO, nu s-a înregistrat niciun semnal pentru un singur strat depus.



**Fig. 4.35** Imaginea TEM în secțiune la interfața nanostructurii de LSMO/substrat de MgO.

Astfel, rezultatele prezentate în figura 4.36 au fost obținute după depunerea și cristalizarea succesivă a trei straturi de LSMO pe același substrat de MgO. Fiecare strat a fost cristalizat în aceleași condiții, specificate în partea de sinteză.



**Fig. 4.36** (a) Analizele de difracție de raze X  $2\theta/\omega$  a nanostructurilor de LSMO crescute pe substraturi de (100) MgO. (b) Scanarea în  $\phi$  ale reflexiilor (101) LSMO și (111) MgO.

Peak-urile LSMO-ului au fost indexate fazei pseudo-cubice, iar parametrul de rețea calculat este  $a_{\text{LSMO}} = 3.886 \text{ \AA}$ , apropiat de valoarea în masiv de  $3.876 \text{ \AA}$  [39]. Se poate observa faptul că în difractograma  $2\theta/\omega$  sunt prezente doar reflexiile de tipul (100) ale LSMO-ului. Acest lucru demonstrează faptul că nanostructurile de LSMO au o orientare în afara planului cu direcția [100] perpendiculară pe substrat.

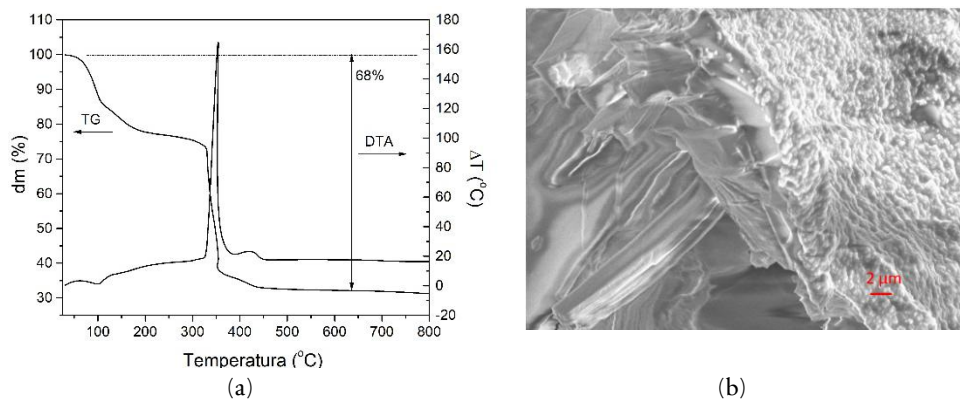
## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

În ceea ce privește orientarea în plan a nanostructurilor de LSMO, analizele de tipul  $\varphi$ -scan (scanarea în planul de epitaxie) sunt prezentate în figura 4.36 (b), sugerează ca reflexiile (101) LSMO sunt deplasate cu  $45^\circ$  în raport cu reflexiile (111) MgO. Prin urmare, nanostructurile de LSMO au crescut epitaxial, având o relație de epitaxie cub-pe-cub cu  $(001)_{\text{LSMO}} \parallel (001)_{\text{MgO}}$ , și  $[100]_{\text{LSMO}} \parallel [100]_{\text{MgO}}$ .

În concluzie, s-a demonstrat faptul că metoda PAD poate fi utilizată cu succes pentru a crește nanostructuri epitaxiale de LSMO cu dimensiunea laterală de 27 nm și înălțimea de 6 nm. Nanostructurile sunt uniform distribuite pe suprafața substratului de (100)MgO.

### 4.5.4 Caracterizarea filmelor subțiri și a monocristalului de $\text{LaMnO}_3$

Versatilitatea metodei PAD este demonstrată și prin creșterea de monocristale obținute prin evaporarea lentă a solventului la temperatura camerei. Prepararea soluției în vederea creșterii de monocristale este identică cu soluția precursoră de LSMO detaliată în capitolul anterior, fără adăugarea și precursorului individual de Sr. Astfel s-a reușit obținerea unui cristal cu formula  $[\{\text{La}_2\text{Mn}_3(\text{EDTA})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$ .

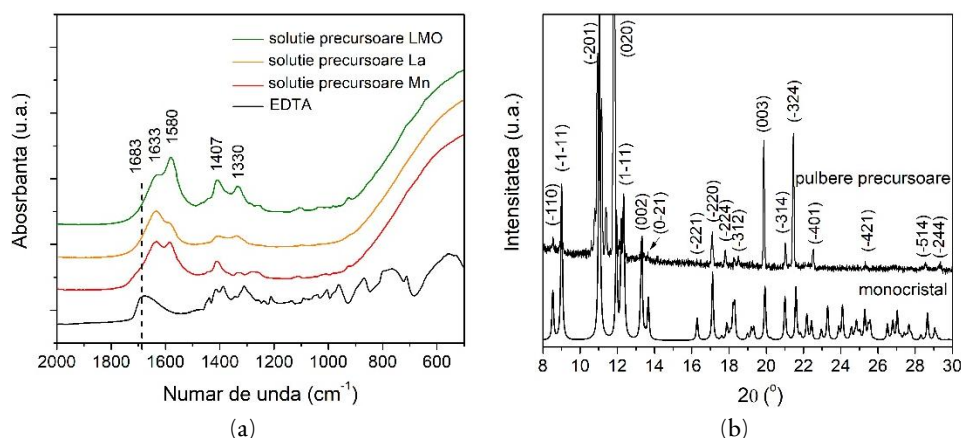


**Fig. 4.37** (a) Analiza DTA-TG. (b) Imaginea SEM a monocristalului.

Stabilitatea și descompunerea termică a monocristalului a fost investigată cu ajutorul analizelor DTA-TG în aer. Astfel, descompunerea termică a complexului pe bază de EDTA de La și Mn are loc în trei etape (figura 4.37 a). Prima pierdere

de masă observată până la temperatura de 110 °C corespunde apei de cristalizare. Următoarea pierdere de masă situată în intervalul de temperatură 110–200 °C poate fi atribuită apei de coordinare. Pierderea totală de masă corespunzătoare deshidratării monocristalului este de 22 %. În intervalul de temperatură 220–380 °C peak-ul exoterm înregistrat pe curba DTA este asociat descompunerii EDTA-ului. Peste temperatura de 500 °C nu se mai observă nicio schimbare de pantă în curba TG, indicând descompunerea completă a monocristalului. Pierderea totală de masă este de 68 %. Monocristalul  $[\{La_2Mn_3(EDTA)_3(H_2O)_{11}\} \cdot 12H_2O]_n$  a fost investigat și cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj, SEM, figura 4.37 (b). În vederea investigării, monocristalul a fost dezintegrat în camera microscopului din cauza vidului înalt. Exceptând stratul din vecinătatea suprafeței, microstructura monocristalului este formată din cristalite paralelipipedice alungite.

Pentru a studia natura chimică a precursorilor, spectrele FTIR atât a soluțiilor individuale cât și cele precursoare au fost investigate (figura 4.38 a). Benzile de absorbție situată la lungimile de undă 1580 și 1407  $cm^{-1}$  pot fi atribuite legăturilor asimetrice și simetrice a grupării carboxilat.



**Fig. 4.38** (a) Spectrele FT-IR ale soluțiilor individuale și precursoare. (b) Analizele de difracție de raze X ale pulberii precursoare și a monocristalului

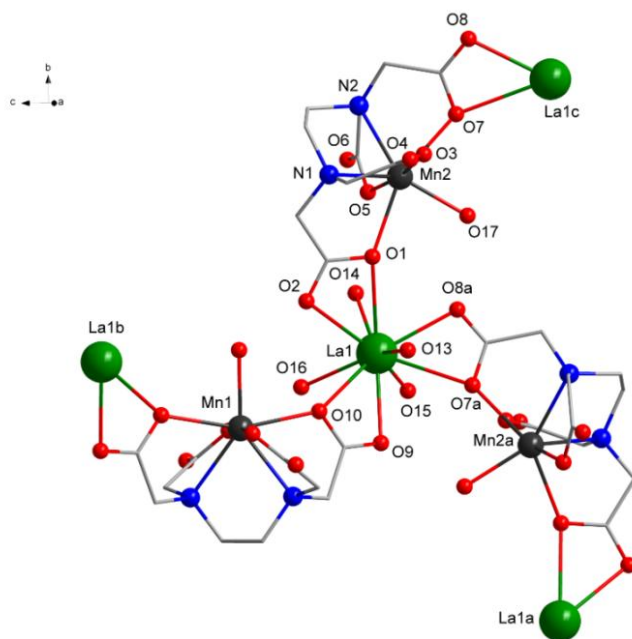
În spectrul FTIR înregistrat pe EDTA, modul de vibrație de la 1683  $cm^{-1}$  este deplasat la lungimi de undă mai mici, indicând complexarea cu ionul metalic.

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

Forma deprotonată a EDTA-ului este dovedită prin absența modurilor de vibrație din intervalul  $1690\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ . Diferența dintre cele două frecvențe ale grupării carboxilice  $\nu(\text{COO})_{\text{asym}}$  și  $\nu(\text{COO})_{\text{sym}}$  de  $173\text{ cm}^{-1}$  indică o coordonare de tip chelatic a ionului metalic de gruparea carboxilat [40]. Peak-urile prezente sub  $900\text{ cm}^{-1}$  corespund modurilor de vibrație M-O.

În Fig. 4.38 (b) sunt prezentate difractogramele pulberii precursoare și a monocristalului. Rezultatele indică faptul că datele experimentale ale monocristalului și pulberii precursoare sunt în bună concordanță, evidențierea acelorași maxime de difracție, în special la unghiuri mici, demonstrează formarea aceluiași compus sub două forme structurale diferite: policristalină și monocristalină.

Structura moleculară determinată din analiza de difracție de raze X realizată pe monocristal este prezentată în figura 4.39.



**Fig. 4.39** Structura moleculară a precursorului de La și Mn (atomii de H și moleculele de apă necoordinate au fost omise pentru claritate).

## Filme oxidice multifuncționale

Structura cristalină a compusului relevă faptul că fiecare unitate asimetrică conține un centru de  $\text{La}^{\text{III}}$ , unul și jumătate de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  și unul și jumătate de ligand EDTA la care se adaugă patru molecule de apă coordonate la La, în raport unu la unu cu Mn și jumătatea altui centru de Mn, împreună cu șase molecule de apă de cristalizare. Numărul de coordinare a ionului  $\text{La}^{\text{III}}$  este zece și este coordonat de atomii de O a trei grupări carboxilat proveniți de la liganzii  $\text{EDTA}^{4-}$ ului și patru atomi de O ce coordonează moleculele de apă. Fiecare  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , ce posedă numărul de coordinare șapte, este coordonat de patru atomi de O și doi atomi de N proveniți de la ligandul  $\text{EDTA}^{4-}$  și un atom de O ce coordonează molecula de apă.

Tabelul 4.1. Datele cristalografice și structurale ale precursorului

Compusul	1
Formula empirică	$\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{La}_2\text{Mn}_3\text{N}_6\text{O}_{47}$
Masa moleculară	1697.46
Temperatura (K)	297(2)
Lungimea de undă (Å)	0.71073
Sistemul cristalografic	Monoclinic
Grupul spațial	C2
Parametrii celulei elementare	
a (Å)	16.1227(17)
b (Å)	14.8049(16)
c (Å)	14.8736(16)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	116.107(2)
$\gamma$ (°)	90
Volumul celulei (Å <sup>3</sup> )	3188.0(6)
Z	2
$D_c$ (mg/cm <sup>3</sup> )	1.768
Coeficientul de absorbție (mm <sup>-1</sup> )	2.000
F(000)	1690
Dimensiunea cristalului (mm)	0.30 x 0.26 x 0.23
Intervalul $\theta$ a datelor înregistrate (°)	1.525 to 25.004
Nr. reflexiilor înregistrate	15110
Reflexii independente	5597 [R(int) = 0.0365]
Metoda de rafinare	Full matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Calitatea fitării pentru F <sup>2</sup>	1.020
Indicii R finali [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0319$ , $wR_2 = 0.0797$
Indicii R	$R_1 = 0.0342$ , $wR_2 = 0.0811$



## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

Modul de coordinare în jurul atomilor de La poate fi descris ca 16 deltaedre cu fețe neregulate, în timp ce în jurul atomilor de Mn, modul de coordinare este de bipiramidă pentagonală distorsionată. EDTA<sup>4-</sup> acționează ca un ligand chelatic trimetalic ce formează o punte între cei doi ioni de La<sup>III</sup> și încapsulează un ion de Mn<sup>II</sup>.

Un strat cristalin conține cicluri anorganice de La<sub>6</sub>Mn<sub>6</sub>O<sub>12</sub> cu o structură de tip fagure de miere descrisă de șase centri de La<sup>III</sup>. Interiorul unui spațiu hexagonal este ocupat de trei centri de Mn împreună cu modul lor de înconjurare. Informațiile cristalografice și colectarea datelor monocristalului sunt redată în tabelul 4.1. Valorile lungimilor de undă a legăturilor și a unghiurilor selectate din analiza de difracție de raze X și din modelarea analizei de spectroscopie în infraroșu obținută pe soluția precursoră sunt prezentate în Tabelul 4.2. Este de menționat faptul că valorile pentru distanțele legăturilor sunt în bună concordanță cu cele determinate prin analiza FTIR. S-a utilizat software-ul de modelare moleculară Spartan (PC Spartan Pro-free Demo 5.0.1., Wavefunction, Inc., Irvine, CA, USA, <http://www.wavefun.com>).

Tabelul 4.2 Lungimile legăturilor (Å) și unghiurile (°) selectate din XRD și FT-IR

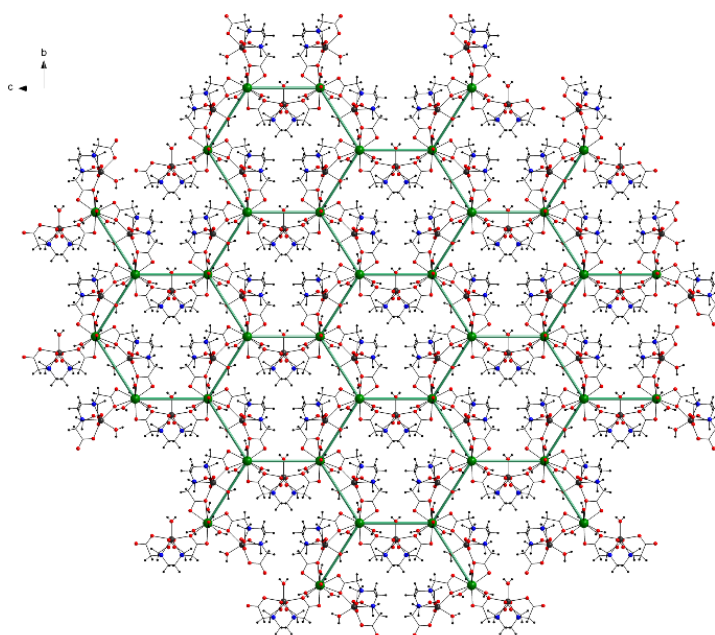
Atoms 1, 2	d 1,2 [Å] X-ray	d 1,2 [Å] FT-IR	Atoms 1, 2	d 1,2 [Å] X-ray	d 1,2 [Å] FT-IR
La(1)–O(1)	2.747(6)	2.708	Mn(1)–O(10)	2.339(5)	2.325
La(1)–O(2)	2.576(6)	2.565	Mn(1)–O(11)	2.191(6)	2.172
La(1)–O(7a)	2.755(5)	2.733	Mn(1)–O(18)	2.137(10)	2.119
La(1)–O(8a)	2.530(6)	2.545	Mn(1)–O(11b)	2.191(6)	2.172
La(1)–O(9)	2.521(7)	2.551	Mn(1)–O(10b)	2.339(5)	2.325
La(1)–O(10)	2.799(5)	2.711	Mn(1)–N(3)	2.380(6)	2.355
La(1)–O(13)	2.562(5)	2.539	Mn(1)–N(2b)	2.380(6)	2.291
La(1)–O(14)	2.569(6)	2.551			
La(1)–O(15)	2.529(6)	2.544	Mn(2)–O(1)	2.360(6)	2.389
La(1)–O(16)	2.522(6)	2.548	Mn(2)–O(3)	2.187(6)	2.159
			Mn(2)–O(5)	2.200(6)	2.298
			Mn(2)–O(7)	2.347(5)	2.345
			Mn(2)–O(17)	2.136(8)	2.167
			Mn(2)–N(1)	2.374(6)	2.305
			Mn(2)–N(2)	2.338(7)	2.371

## Filme oxidice multifuncționale

O eroare de 2-3 % s-a luat în considerare pentru lungimea legăturilor și unghiul acestora cu scopul de a crea o reprezentare vizuală a modelului teoretic care reprezintă cel mai bine datele experimentale.

Straturile sunt conectate prin legături de hidrogen provenite de la moleculele de apă coordonate la atomii de La dintr-un strat și atomii de O proveniți de la gruparea carboxil a ligandului a altui strat, rezultând un complex cu o structura tridimensională. Moleculele de apă de cristalizare sunt de asemenea implicate la interacțiunea legăturii de hidrogen (care nu sunt detaliate din cauza dezordinii moleculelor de apă) ce completează spațiile libere ale structurii tridimensionale.

Datele cristalografice și rezultatul fitării datelor experimentale, împreună cu factorul de rafinare R și alte date relevante, sunt prezentate în tabelul 4.1. Structura moleculară a fost indexată în baza de date Cambridge Data Base și a fost acceptată ca și un complex nou, având numărul de înregistrare CCDC 1558664, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44-1223/336-033; E-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).



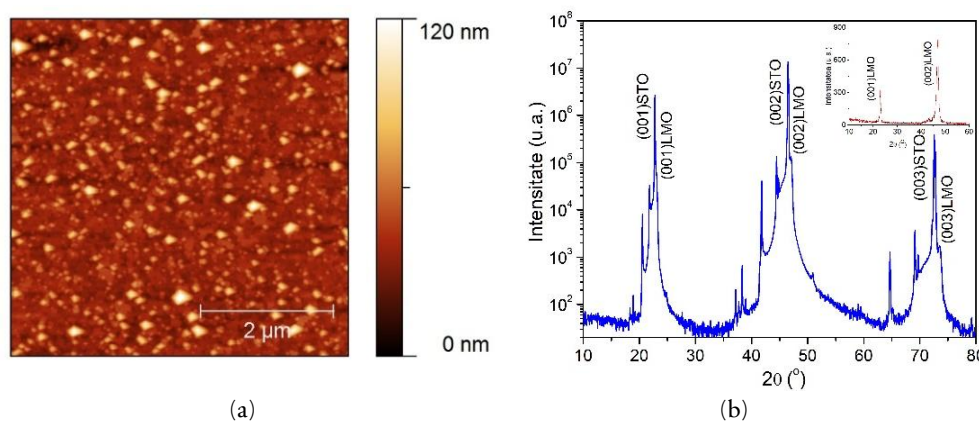
**Fig. 4.40** Vedere a stratului bidimensional cu structură de tip fagure de miere de-a lungul axei *a* (pentru claritate moleculele de apă libere au fost omise).

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

Structura a fost rafinată cu parametri termici anisotropici. Toți atomii de H legați de C au fost plasați în pozițiile de calcul ( $C-H = 0.97 \text{ \AA}$ ) și prelucrați folosind modelul  $U_{iso} = 1.2U_{eq}(C)$ . Atomii de hidrogen proveniți de la moleculele de apă de coordinare au fost identificați în diferite configurații cu distanța restrânsă de  $0.853(15) \text{ \AA}$ ,  $0.848(15) \text{ \AA}$ ,  $0.851(15) \text{ \AA}$ ,  $0.846(15) \text{ \AA}$ ,  $0.849(15) \text{ \AA}$ ,  $0.846(15) \text{ \AA}$ ,  $0.840(15) \text{ \AA}$ ,  $0.845(15) \text{ \AA}$ ,  $0.853(15) \text{ \AA}$ ,  $0.855(15) \text{ \AA}$  și  $0.851(15) \text{ \AA}$ . Moleculele de apă de cristalizare au fost rafinate fără prezența atomilor de hidrogen. Rafinarea și rezolvarea structurii s-a realizat cu ajutorul pachetului software SHELX-2014 [41]. Interpretarea structurilor s-a realizat utilizând programul Diamond [42].

În stare solidă complexul formează o structură bidimensională de tip figure de miere așa cum este redată în Fig. 4.40 care este consolidată de legăturile de hidrogen intramoleculare dintre moleculele de apă de coordinare și atomii de O din ligand.

Pentru a investiga potențialul soluției precursorare din care s-a crescut monocristalul, s-au depus filme de  $\text{LaMnO}_3$  (LMO) pe substraturi monocristaline de (100)STO prin metoda PAD pentru utilizarea lor în staturile supraconductoare de generația aII-a. Imaginea AFM a filmului de LMO este prezentat în figura 4.41 (a). Filmul prezintă o suprafață netedă, fără discontinuități, cu valoarea rugozității rms de  $7 \text{ nm}$  pentru o arie scanată de  $5 \times 5 \mu\text{m}$ .



**Fig. 4.41** (a) Imaginea AFM și (b) analiza de difracție de raze X a filmului de LMO tratat termic la  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Inserție: analiza de difracție măsurată în geometrie  $2\theta/\omega$  în afara planului cu  $0.5^\circ$  în raport cu suprafața normală a substratului.

## Filme oxidice multifuncționale

Analiza de difracție de raze X a filmului de LMO tratat termic la 900 °C este prezentată în figura 4.41 (b) unde se observă prezența doar a reflexiilor de tipul (0k0) indicând faptul că filmul a crescut epitaxial cu relația de epitaxie (001)LMO/(001)STO. Parametrul de rețea calculat pentru peak-ul (002)LMO este de 3.86 Å, apropiat de cel al LMO-ului stoechiometric (3.88 Å).

Valoarea înălțimii la semiînălțime este de 0.06°, indicând o bună orientare în afara planului. În difractograma de raze X nu s-au observat alte faze secundare, ceea ce indică formarea compusului LMO ca și fază unică la temperatura de 900 °C.

## Bibliografie

- [1] A. Elshabini-Riad, F.D. Barlow, Thin film technology handbook ,*Mc Graw-Hill, New York*, (1998);
- [2] R.W. Schwartz, T. Schneller and R. Waser, 2004 *C. R. Chim.*, **7** 433;
- [3] J. Yang, J. Kin, Y. Kang, 2011 *J. Korean Phys. Soc.*, **59** 3008;
- [4] R.B. Mos, M.S. Gabor, M. Nasui, T. Petrisor Jr., C. Badea, A. Rufoloni, L. Ciontea, T. Petrisor, 2010 *Thin Solid Films*, **518** 4714;
- [5] E. Solano, 2013, Synthesis and characterization of ferrite nanoparticles for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> nanocomposite superconducting layers: a neutron and synchrotron study,*PhD thesis*, Universitat Autònoma de Barcelona;
- [6] R.W. Schwartz, M. Narayanan, Solution Processing of Inorganic Materials, Chemical Solution Deposition — Basic Principles,,*John Wiley & Sons, Inc.*, (2008);
- [7] M.S. Bhuiyan, M. Paranthaman and K. Salama, 2006 *Supercond. Sci. Technol.*, **19** R1;
- [8] R.W. Schwartz, *Chem. Mater.*, 1997 **9** 2325;
- [9] L.G. Hubert-Pfalzgraf, S. Daniele, J.M. Decams, 1997 *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8** 49;
- [10] F. Ribot, P. Toledano and C. Sanchez, 1991 *Chem. of Mater.*, **3** 759;
- [11] J.M.Figa Funguerinio, Synthesis and properties of epitaxial oxide thin films prepared by Polymer Assisted Deposition,” PhD thesis, *Universidade de Santiago de Compostela*, 2016.
- [12] T.M. McCleskey, A.K. Burrell, Q. Jia and Y. Lin, Polymer-Assisted Deposition of Films, *US Patent*, 2008.

## Filme oxidice multifuncționale

- [13] Q.X. Jia, T.M. McCleskey, A.K. Burrell, Y. Lin, G.E. Collis, H. Wang, D.Q. Li, S.R. Foltyn, 2004 *Nat. Mater. Materials*, **3** 529;
- [14] J.M. Vila-Funqueiriño, B. Rivas-Murias, J. Rubio-Zuazo, A. Carretero-Genevriar, M. Lazzari and F. Rivadulla, 2018 *J. Mater. Chem. C*, **6** 3834;
- [15] A.K. Burrell, T. M. McCleskey and Q.X. Jia, 2008 *Chem. Commun.*, 1271;
- [16] <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/edta/edtah.htm>.
- [17] Mos Ramona Bianca, Filme oxidice epitaxiale multifuncționale utilizate la fabricarea benzilor supraconductoare de generația a II-a, *Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Romania*, 2011.
- [18] A.S.H. Makhlof, Current and advanced coating technologies for industrial applications, Nanocoatings and Ultra-Thin Films, Editura: Woodhead Publishing, 2011.
- [19] YTC America INC. [http://www.ytca.com/dip\\_coating](http://www.ytca.com/dip_coating).
- [20] Marta Vilardell Navarro, Inkjet printing: a flexible manufacturing of functional ceramic coatings by Chemical Solution Deposition, *Universitat Autònoma de Barcelona*, 2014.
- [21] R.M. Pasquarelli, D.S. Ginley, R. O'Hayre, 2011 *Chem. Soc. Rev.*, **40** 5406;
- [22] M. Opel, 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45** 033001;
- [23] M. Munshi, Epitaxial growth of self-catalyzed GaAs nanowires by molecular beam epitaxy, *Teza de doctorat*, vol. Norwegian University of Science and Technology, 2014.
- [24] K. Tsubouchi, I. Ohkubo, H. Kumigashira, Y. Matsumoto, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Koinuma, M. Oshima, 2009 *Appl. Phys. Lett.* 262109;
- [25] L. Qiao, X. Bi, 2011 *Europhys. Lett.*, **93** 57002;

## Filme subțiri: Creștere și proprietăți

- [27] L. Cichetto Jr., S. Sergeenkov, J. C. C. A. Diaz, E. Longo, F. M. Araújo-Moreira, 2017 *AIP Advances*, **7** 025005;
- [28] L. Ciontea, M. Nasui, T. Petrisor Jr., R.B. Mos, M.S. Gabor, R.A. Varga, T. Petrisor, 2010 *Mater. Res. Bull.*, **45** 1203;
- [29] M.A.A. Elmasry, A. Gaber, E.M.H. Khater, 1998 *J. Therm. Anal. Calorim.*, **52** 489;
- [30] R.B. Mos, M. Nasui, T. Petrisor Jr., M.S. Gabor, R.A.Varga, L. Ciontea, T. Petrisor, 2011 *J. Anal. Appl. Pyrol.* **92** 445;
- [31] R.B. Sonher, M. Nasui, M.S. Gabor, T. Petrisor Jr., L. Ciontea, T. Petrisor, 2021 *J. Anal. Appl. Pyrol.* **159** 105289;
- [32] P. Odier, Y. Nigara, J. Coutures, 1985 *Journal of Solid State Chemistry*, **56** 32;
- [33] Z. Duan, Y. Cui, Z. Yang, K. Li, Y. Wan, Z. Lu, Y. Xie and J. Zhang, 2018 *Ceram. Int.* **44** 695;
- [34] M. Sohma, Y. Yamaguchi, I. Yamaguchi, K. Tsukada, S. Mizuta, T. Manabe, T. Kumagai, 2003 *Phys. C*, **392** 1256
- [35] F. Sandiumenge, A. Cavallaro, J. Gázquez, T. Puig, X. Obradors, J. Arbiol, H.C. Freyhardt, 2005 *Nanotechnol.*, **16** 1809;
- [36] R.M. Smith, A.E. Martell, Critical stability constants, *Plenum Press, New York*, vol. 3, 1977;
- [37] K. C. Lanigan, K. Pidsosny, 2007 *Vib. Spectroscop.*, **45** 2;
- [38] M. Coll, A. Pomar, T. Puig, X. Obradors, 2008 *Appl. Phys. Express*, **1** 121701;
- [39] P. Abellán, J. Zabaleta, J. Santiso, M.J. Casanove, N. Dix, J. Aguiar, N.D. Browning, N. Mestres, T. Puig, X. Obradors, F. Sandiumenge, 2012 *Appl. Phys. Lett.*, **100** 083104-4;
- [40] G.B. Deacon, R.J. Phillips, 1980 *Coord. Chem. Rev.*, **33** 227-250;

## Filme oxidice multifuncționale

[41] G.M. Sheldrick, 2008 *Acta Crystallogr. A*, **64** 112;

[42] D.B. Diamond, Visual Crystal Structure Information System, *Crystal Impact Postfach 1251, Germany* (2001).