



FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Investește în oameni!

Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Proiect POSDRU/88/1.5/S/61178 – *Competitivitate și performanță în cercetare prin programe doctorale de calitate (ProDOC)*



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
Facultatea CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR
Catedra de ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR OXIDICE ȘI NANOMATERIALE

Nr. Decizie Senat 219 din 28.09.2012

TEZĂ DE DOCTORAT

MICRO- ȘI NANOSTRUCTURI PEROVSKITICE

MICRO- AND NANOSTRUCTURED PEROVSKITE-TYPE MATERIALS

Autor: Ing. George STANCIU

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof.dr.ing. Mircea TEODORESCU	de la	UPB
Conducător de doctorat	Prof.dr.ing. Ecaterina ANDRONESCU	de la	UPB
Referent	C.S.I.dr. Maria DINESCU	de la	INFLPR
Referent	C.S.I.dr. Victor FRUTH	de la	"Ilie Murgulescu" Institute of Physical Chemistry
Referent	Conf.dr.ing. Sorin JINGA	de la	UPB

București 2012

CUPRINS

Introducere	pag. 1
I. Materiale perovskitice - generalități	pag. 4
1.1. Introducere	pag. 4
1.2. Proprietăți funcționale ale materialelor perovskitice	pag. 6
1.2.1. Proprietăți dielectrice ale materialelor perovskitice	pag. 6
1.2.1.1. Feroelectricitatea	pag. 8
1.2.1.1.1. Domenii feroelectrice	pag. 10
1.2.1.1.2. Polarizarea feroelectricilor	pag. 11
1.2.1.1.3. Histerezisul feroelectric și comutarea polarizării	pag. 11
1.2.1.1.4. Aspecte termodinamice ale feroelectricilor	pag. 13
1.2.1.2. Mecanisme de degradare ale proprietăților feroelectrice	pag. 14
1.2.1.2.1 "Fatigue-ul" feroelectric	pag. 14
1.2.1.2.2. Îmbătrânirea feroelectrică	pag. 16
1.2.1.3. Aplicații ale materialelor feroelectrice	pag. 17
1.2.1.4. Materiale feroelectrice	pag. 18
1.2.1.5. $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$	pag. 19
1.2.2. Proprietăți electrice ale materialelor perovskitice	pag. 22
1.2.2.1. Supraconductibilitatea	pag. 22
1.2.2.2. Proprietăți și caracteristici specifice stării supraconductoare	pag. 24
1.2.2.3. Mecanismul supraconductibilității	pag. 25
1.2.2.3.1. Teoria BCS	pag. 25
1.2.2.3.2. Efectul Meissner-Ochsenfeld	pag. 26
1.2.2.3.3. Efectul Josephson	pag. 29
1.2.2.4. Aplicații ale materialelor supraconductoare	pag. 31
1.2.2.5. Materiale supraconductoare	pag. 34
1.2.2.6. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	pag. 36
II. Tehnici de obținere și de caracterizare a filmelor subțiri micro-și nanostructurate	pag. 43
2.1. Tehnici de creștere a filmelor subțiri	pag. 43
2.1.1. Depunerea laser pulsată	pag. 43
2.1.1.1. Introducere	pag. 43
2.1.1.2. Instalația experimentală	pag. 44
2.1.1.3. Fenomene fizice implicate în PLD	pag. 47
2.1.1.4. Creșterea filmelor subțiri. Modele de creștere	pag. 51
2.1.1.5. Avantaje și dezavantaje ale metodei de creștere de filme subțiri prin PLD	pag. 53
2.2. Tehnici de caracterizare a filmelor subțiri	pag. 56
2.2.1. Determinări morfologice	pag. 56
2.2.1.1. Microscopie de forță atomică	pag. 56
2.2.1.2. Microscopie electronică cu baleiaj	pag. 58
2.2.1.3. Spectroelipsometrie	pag. 60

2.2.2. Determinări structurale	pag. 62
2.2.2.1. <i>Difracția de raze X</i>	pag. 62
2.2.2.2. <i>Microscopie electronică prin transmisie</i>	pag. 63
2.2.3. Determinări funcționale ale filmelor subțiri perovskitice	pag. 66
2.2.3.1. Măsurători dielectrice	pag. 66
2.2.3.1.1. <i>Spectroscopia dielectrică</i>	pag. 66
2.2.3.2. Măsurători electrice	pag. 66
2.2.3.2.1. <i>Supraconductibilitatea</i>	pag. 66

III. Depunerea și caracterizarea filmelor subțiri de

$(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$	pag. 67
3.1. Creșterea filmelor	pag. 67
3.2. Caracterizarea filmelor	pag. 69
3.2.1. Determinări morfologice	pag. 69
3.2.2. Determinări structurale	pag. 72
3.2.3. Proprietăți electrice	pag. 73
3.2.4. Concluzii	pag. 77

IV. Depunerea și caracterizarea filmelor subțiri de

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	pag. 78
4.1. Creșterea filmelor	pag. 78
4.2. Caracterizarea filmelor	pag. 81
4.2.1. Determinări morfologice	pag. 81
4.2.2. Determinări structurale	pag. 85
4.2.3. Proprietăți electrice	pag. 92
4.2.4. Concluzii	pag. 94

V. Concluzii generale	pag. 96
------------------------------	---------

<i>Bibliografie</i>	pag. 99
----------------------------	---------

Introducere

Ritmul actual de dezvoltare a științei și tehnicii a făcut ca știința materialelor să ocupe un loc important pe plan mondial prin dezvoltarea de noi tehnici și materiale care să răspundă cerințelor tot mai avansate ale industriei electronice, medicale, a telecomunicațiilor și a transporturilor.

În ultimele decenii, necesitatea realizării unor dispozitive electronice performante care să țină pasul cu cerințele tot mai avansate ale societății, a impus un ritm alert de dezvoltare a noi materiale chimic simple sau complexe cu proprietăți multifuncționale.

Această imensă dezvoltare tehnologică a dus la o creștere continuă a performanțelor, ajungând ca ultima limitare să fie dată de frontiera fizică a unui material într-o anumită clasă de proprietăți.

Una dintre cele mai dificile provocări cu care se confruntă țările industrializate în acest secol o reprezintă înlocuirea compușilor pe bază de plumb utilizați pentru fabricarea dispozitivelor electronice cu compuși ecologici fără elemente toxice, care să prezinte proprietăți electrice similare.

Industria electronică prezintă o tendință continuă de miniaturizare a dispozitivelor electronice fiind necesară obținerea pe scară largă a unor materiale sub formă de filme subțiri cu grosimi de ordinul nanometrilor. Acestea pot fi obținute prin numeroase tehnici de depunere cum ar fi: depunerea fizică din fază de vapori - Physical Vapor Deposition (PVD), depunerea chimică din fază de vapori - Chemical Vapor Deposition (CVD), depunere în straturi atomice - Atomic Layer Deposition (ALD), împrăștiere cu radio-frecvență - Radio-Frequency Sputtering (RFS), etc. Dezavantajele majore ale acestor tehnici sunt fie temperaturile mari de lucru, fie utilizarea de precursori scumpi și foarte corozivi, fie tratamentele termice și electrice ulterioare de cristalizare și de polarizare.

O metodă fiabilă și simplă de obținere a unor compuși simpli sau complecși sub formă de filme subțiri care are la bază laseri în pulsuri, o reprezintă depunerea laser pulsată - Pulsed Laser Deposition (PLD).

Metoda de depunere cu laseri pulsați implică interacția fascicului provenit de la o sursă laser cu materialul unei ținte, producându-se o plasmă în vaporii materialului. Plasma expandează în incinta de depunere, speciile ajungând pe un substrat unde se depun sub forma unui film subțire.

Această metodă prezintă numeroase *avantaje*:

a) camera de depunere este un reactor “curat” deoarece sursa de energie (laserul) este exterioară camerei de reacție;

b) procesul de depunere poate fi ușor controlat datorită faptului că procesele implicate sunt puternic influențate de parametrii laserului (lungime de undă, fluență laser, aria spotului laser, durata pulsului laser, rata de repetiție, etc.), aceștia putând fi ușor controlați din exteriorul camerei de reacție;

c) grosimea filmelor produse poate fi controlată prin numărul de pulsuri cu care este iradiat materialul;

d) radiația laser poate fi focalizată în spoturi cu dimensiuni foarte mici ceea ce permite procesarea selectivă a regiunilor de interes;

e) transferul de la țintă la substrat este stoichiometric;

f) pot fi obținute materiale noi sau în stări metastabile, imposibil de realizat prin alte tehnici fizice sau chimice.

Dezavantajul major al metodei de depunere cu laseri pulsați constă în apariția pe suprafața filmelor depuse a unor conglomerate ce afectează calitatea acestora. Aceste dezavantaje pot fi corectate prin implementarea unor *soluții tehnice* ca:

a) alegerea potrivită a materialului țintei, reducându-se astfel numărul de conglomerate de pe suprafața filmului;

b) rotirea și translatarea țintei față de fasciculul laser pe durata procesului de depunere pentru obținerea unei ablații uniforme a materialului țintei;

c) alegerea potrivită a parametrilor de depunere (flență laser, rata de repetiție a pulsurilor laser, aria spotului laser, etc.);

d) depunerea de filme subțiri folosind o altă orientare a substratului, nu cea perpendiculară pe direcția plasmei laser.

În funcție de complexitatea materialului obținut sub formă de film subțire, țintele (ceramice) pot fi iradiate cu laserul în atmosferă gazoasă inertă sau reactivă.

În scopul creșterii reactivității speciilor care intervin în procesul de depunere a filmelor subțiri se poate implementa la sistemul simplu de depunere, un sistem de descărcare în plasmă de radio-frecvență în atmosferă gazoasă, depunerea laser pulsată simplă devenind astfel *depunere laser pulsată asistată de descărcare în radio-frecvență* - Radio-Frequency Assisted Pulsed Laser Deposition (RF-PLD).

Scopul acestei teze îl reprezintă obținerea prin metode bazate pe laser și plasmă a unor structuri perovskitice sub formă de filme subțiri micro- și/sau nanostructurate, care pot fi utilizate la fabricarea dispozitivelor electronice.

Teza de doctorat este structurată în 5 capitole.

După partea introductivă în care este subliniată importanța domeniului în care se situează teza precum și aria de aplicații, primul capitol tratează noțiuni teoretice despre structura și proprietățile materialelor studiate în această teză. Al doilea capitol subliniază procesele implicate în metoda de depunere laser pulsată precum și mecanismele de nucleație și de creștere a filmelor subțiri. Tot în acest capitol sunt prezentate pe larg montajele experimentale folosite (PLD, RF-PLD) la obținerea de structuri (filme subțiri micro- și/sau nanostructurate), precum și tehnicile de investigare ce au fost utilizate pentru caracterizarea acestora.

În capitolele trei și patru, sunt prezentate contribuțiile proprii la teză și anume creșterea și caracterizarea filmelor subțiri perovskitice cu caracter dielectric și supraconductor.

Astfel, capitolul trei este dedicat obținerii și caracterizării filmelor subțiri perovskitice feroelectrice, de $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ pentru ($x = 0; 0,06$). Capitolul patru descrie obținerea și caracterizarea filmelor subțiri perovskitice supraconductoare de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Ultimul capitol - capitolul cinci - este rezervat concluziilor și listării concise a elementelor de noutate ale tezei.

I. Materiale perovskitice - generalități

1.1. Introducere

În general, materialele se deosebesc între ele în funcție de proprietățile pe care le dețin, proprietăți ce sunt legate în mod direct de structura atomică și cristalină a acestora. Datorită structurii cristaline materialele sunt în general anizotrope adică prezintă proprietăți diferite pe direcții diferite. Pe baza acestor proprietăți se pot aprecia posibilele domenii în care acestea pot fi utilizate precum și tehnologia lor de prelucrare.

Structura de tip perovskit cuprinde numeroase grupe de materiale ce prezintă structură cristalină omoloagă. Termenul de perovskit provine de la mineralul CaTiO_3 , evidențiat de către mineralogul rus Lev Aleksevich von Perovski.

Materialele cu structură de tip perovskit au formula generală ABO_3 și aparțin grupului spațial $\text{Pm}3m$. În structura perovskitică ideală celula elementară este cubică (figura 1.1), unde A reprezintă un cation cu volum mare (număr de coordinație 12), din grupa metalelor alcaline, alcalino-pământoase sau lantanide, situat la colțurile cubului în pozițiile (0, 0, 0), iar B - un cation cu volum mic (coordinare octaedrică) care poate fi un metal tranzițional, situat în centrul cubului în pozițiile (1/2, 1/2, 1/2). Ionii de oxigen formează o structură compactă și se află în centrul fețelor cubului în pozițiile (1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2). [1-4]

Materialele ceramice cu structură perovskitică se remarcă prin proprietăți electrice (ca de exemplu, supraconductibilitatea) sau dielectrice (piezoelectrice, piroelectrice și feroelectrice) de mare interes pentru industria electronică.

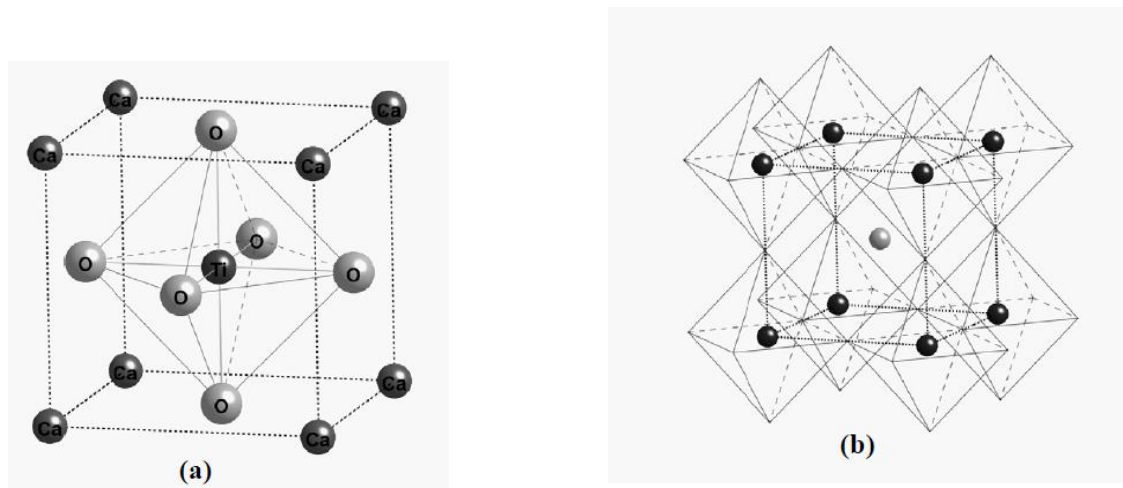


Figura 1.1: (a) Structura de tip perovskit evidențiată pe titanatul de calciu; (b) Rețeaua perovskitică constituită prin interconectarea tridimensională a octaedrilor BO_6 . [5]

Stabilitatea diferiților compuși cu formula generală ABO_3 variază o dată cu structura lor, unii dintre ei putând prezenta o structură perovskitică distorsionată, datorată variației de compoziție sau a dimensiunilor relative a cationilor A și B ai celulei elementare.

Goldschmidt, prin analiza geometrică a unei celule perovskitice, a definit un factor de toleranță (t) cu ajutorul căruia se poate evalua gradul de distorsiune a unei structuri de tip perovskit conform relației:

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (1.1)$$

- unde:

R_A, R_B = razele cationilor A și B.

Deși structura perovskitică ideală este cea cubică, majoritatea claselor de compuși perovskitici au factorul de toleranță cuprins între valorile ($1,05 > t > 0,78$). [6,7]

În cele mai multe cazuri sunt obținute structuri perovskitice distorsionate care derivă din structura cubică ideală. S-au observat trei tipuri de astfel de distorsiuni ale celulei elementare [8]:

- distorsiuni ale celulelor octaedrice BO_6 ;
- deplasarea cationului - B - în octaedre;
- înclinarea octaedrelor BO_6 .

Cel mai întâlnit tip de distorsiune este ultimul (înclinarea octaedrelor), schimbarea structurii cristaline și a parametrilor de rețea fiind influențate de temperatură și presiune, de dimensiunea relativă a cationilor A și B precum și de razele lor ionice.

În general, compușii perovskitici de interes tehnologic nu sunt caracterizați de sisteme simple ABO_3 , acestea fiind structuri perovskitice complexe cu două tipuri distincte de cationi - B - în pozițiile octaedrice, definiți de formula $A(B'B'')O_3$.

În structura de tip perovskit distorsiunile au loc ca urmare a substituțiilor de cationi prin care se poate obține un control al proprietăților fizice de interes. Din această categorie fac parte materialele feroelectrice, precum și supraconductorii de temperaturi ridicate.

1.2. Proprietăți funcționale ale materialelor perovskitice

1.2.1. Proprietăți dielectrice ale materialelor perovskitice

În practică, la temperaturi și câmpuri electrice normale, materialele dielectrice se consideră ca fiind materiale izolatoare ce nu pot conduce curentul electric deoarece nu există purtători de sarcini mobili, electronii fiind puternic legați în orbitele lor electronice din jurul nucleelor. Astfel, dielectricii sunt caracterizați printr-o bandă de valență complet ocupată, o bandă de conducție cu toate nivelele energetice libere și o bandă energetică interzisă de valoare foarte mare ($E_g \sim 4,5$ eV). Pentru ca trecerea electronilor din banda de valență în banda de conducție să aibă loc, acestora trebuie să li se aplice o energie $E \geq E_g$. În cazul dielectricilor acest fenomen poate avea loc doar în anumite condiții: temperaturi foarte mari și câmpuri electrice foarte puternice. [9]

Funcția de utilizare a materialelor perovskitice cu proprietăți dielectrice se exprimă prin valoarea constantei dielectrice (permitivitatea electrică relativă - ϵ_r).

$$C = \epsilon_r \cdot C_0 \quad (1.2)$$

Acest parametru de material arată de câte ori crește capacitatea unui condensator plan, dacă între spațiul dintre armăturile acestuia se introduce un

dielectric; C_0 - reprezintă capacitatea condensatorului când între armături este considerat drept dielectric vidul. Prin acest parametru se determină capacitatea unui material de a deveni electric polarizat.

Starea de polarizare a materialelor poate fi *permanentă* (independentă de existența unui câmp electric exterior) sau *temporară* (manifestată numai în prezența câmpului electric exterior).

În fizica microscopică sunt cunoscute patru clase de polarizări și anume:

- *polarizarea electronică* și *polarizarea ionică*, numite și *polarizări de deformare*, care se datorează deformării învelișurilor electronice ale atomilor, respectiv deplasării ionilor în cristalele ionice sub efectul câmpului electric;

- *polarizarea de orientare*, caracteristică materialelor cu molecule polare, realizată prin orientarea acestora în câmp electric;

- *polarizarea de relaxare*, (sau *interfacială*) care apare datorită acumulărilor de sarcini electrice la nivelul discontinuităților din material, prin migrarea purtătorilor de sarcină sub efectul câmpului electric. [10]

Un caz aparte îl reprezintă o anumită categorie de materiale dielectrice care manifestă o stare de *polarizare permanentă* (în absența unui câmp electric aplicat din exterior). Acest tip de polarizare este caracteristic doar anumitor categorii de structuri cristaline și doar în anumite domenii de temperatură. Polarizarea permanentă poate fi:

- spontană (piezoelectrică);
- piezoelectrică (prin aplicarea unor tensiuni mecanice exercitate asupra materialului);

- de tip electret (prin aplicarea unor tratamente anterioare - termice, iradierii cu radiații β sau radiații optice, ce induc o stare de polarizație remanentă, de lungă durată). [11,12]

Calitatea materialelor dielectrice mai este definită și de nivelul pierderilor dielectrice, exprimate prin tangenta unghiului de pierdere ($\tan \delta$). Pierderile dielectrice trebuie să fie cât mai mici într-un interval de temperatură cât mai larg.

Industrial, dielectricii ceramici folosiți uzual la fabricarea condensatoarelor se împart în două categorii și anume:

- **dielectrici ceramici de tip I** - simbolizați standard COG sau NPO, utilizați pentru echipamente electronice de înaltă frecvență, în special în circuite rezonante și de impulsuri unde stabilitatea capacității în funcție de temperatură, respectiv factorul de calitate ($Q \times f$) sunt esențiale;

- **dielectrici ceramici de tip II** - simbolizați standard X8R, X7R și X5R, utilizați pentru circuite de cuplare și decuplare, filtre pentru telecomunicații și circuite de înaltă tensiune, unde se poate accepta o variație a capacității în funcție de temperatură, iar pierderile dielectrice nu sunt esențiale. [13]

Dielectricii ceramici de tip II au la bază compuși și/sau soluții solide feroelectrice.

1.2.1.1. Feroelectricitatea

Materialele feroelectrice sunt cristale dielectrice polare (aparținând familiei piroelectricilor), care prezintă cel puțin două orientări de echilibru ale vectorului polarizării spontane în absența unui câmp electric. Prin aplicarea unui câmp electric, vectorul polarizare spontană poate comuta între cele două orientări de echilibru. [12,14]

Din punct de vedere al simetriei, cristalele feroelectrice aparțin unuia din cele 10 grupuri punctuale polare (cristale piroelectrice): 1, 2, m , $2mm$, 3, $3mm$, 4, $4mm$, 6 și $6mm$.

Aceste 10 grupuri cristalografice polare fac parte din familia celor 20 de grupuri punctuale non-centrosimetrice în care apare efectul piezoelectric, numite și grupuri punctuale piezoelectrice, rezultând că orice material feroelectric este și piroelectric, iar orice piroelectric este și piezoelectric. [14]

Pentru un material feroelectric introdus în câmp electric, densitatea de sarcină indusă în material de către câmpul electric este reprezentată prin vectorul de deplasare dielectrică D_i ($C \cdot m^{-2}$):

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i = \varepsilon_0 E_j + \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j + P_{Si} = \varepsilon_{ij} E_j + P_{Si} \quad (1.3)$$

- unde:

$P_i = \chi_{ij}E_{ij}$, reprezintă polarizarea indusă într-un material prin aplicarea unui câmp electric P_i ($C \cdot m^{-2}$);

χ_{ij} - reprezintă susceptibilitatea dielectrică a materialului ($F \cdot m^{-1}$);

$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0\delta_{ij} + \chi_{ij}$, reprezintă permitivitatea dielectrică a materialului;

δ_{ij} - reprezintă simbolul Kroneker ($\delta_{ij} = 1$ dacă $i = j$; $\delta_{ij} = 0$ dacă $i \neq j$);

P_i și P_S - reprezintă polarizarea totală, respectiv polarizarea spontană. [14]

Majoritatea materialelor feroelectrice prezintă tranziție de fază de la starea feroelectrică pentru temperaturi joase, la o stare neferoelectrică (sau paraelectrică), pentru temperaturi ridicate. Temperatura la care are loc tranziția de fază poartă numele de punct Curie sau temperatură Curie T_C (figura 1.2). Peste temperatura de tranziție, permitivitatea dielectrică descrește cu temperatura conform legii Curie-Weiss:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T-T_0} \approx \frac{C}{T-T_0} \quad (1.4)$$

- unde:

C - reprezintă constanta Curie; T_0 - reprezintă temperatura Curie.

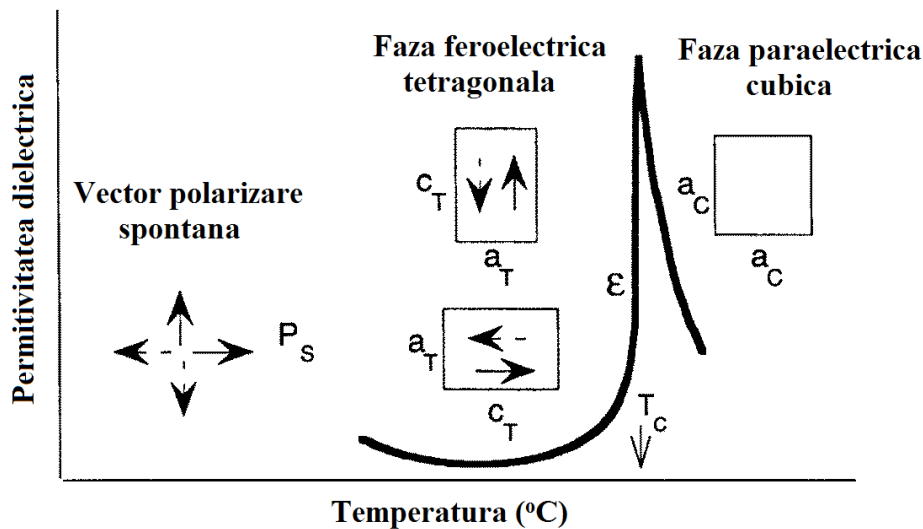


Figura 1.2: Dependența permitivității dielectrice cu temperatura pentru un material feroelectric: o dată cu scăderea temperaturii acesta se transformă dintr-un paraelectric cubic într-un feroelectric tetragonal. [14]

O astfel de tranziție de fază este întâlnită în cazul titanatului de plumb (PbTiO_3) și al titanatului de bariu (BaTiO_3).

1.2.1.1.1. Domenii feroelectrice

Direcția polarizării spontane poate varia de la o zonă la alta pentru majoritatea materialelor feroelectrice, fie ele sub formă de cristale, ceramici sau filme subțiri. Zonele în care polarizarea spontană are aceeași direcție se numesc domenii feroelectrice. [14,15]

Domeniile feroelectrice se formează pentru a minimiza energia electrostatică a câmpurilor de depolarizare și energia elastică asociată cu tensiunile mecanice la care este supus un material feroelectric atunci când are loc trecerea de la starea paraelectrică la starea feroelectrică. Apariția polarizării spontane la temperatura de tranziție duce la formarea unei sarcini superficiale ce produce un câmp electric, numit câmp de depolarizare (E_d), orientat în sens opus polarizării spontane (P_s).

În cristalele feroelectrice de tip perovskit, există două tipuri de domenii feroelectrice: domeniile de polarizație orientate în direcții opuse poartă numele de pereți de domenii orientați la 180° , iar cei ce separă domeniile de polarizație orientate perpendicular poartă numele de pereți de domenii orientați la 90° (figura 1.3).

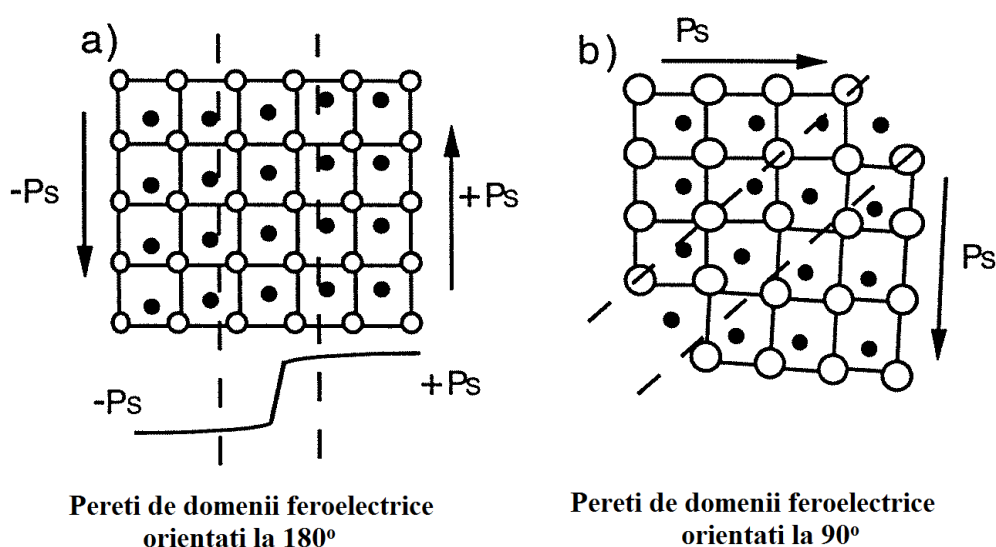


Figura 1.3: Reprezentare schematică a domeniilor feroelectrice pentru un perovskit feroelectric tetragonal. [14]

1.2.1.1.2. Polarizarea feroelectricilor

Materialele feroelectrice policristaline se pot polariza numai prin aplicarea unui câmp electric puternic cuprins între ($10 - 100 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$), de obicei la temperaturi înalte. Acest proces de polarizare nu implică orientarea grăunților materialului, ci doar domeniile din interiorul acestora pe direcția câmpului electric aplicat (figura 1.4).

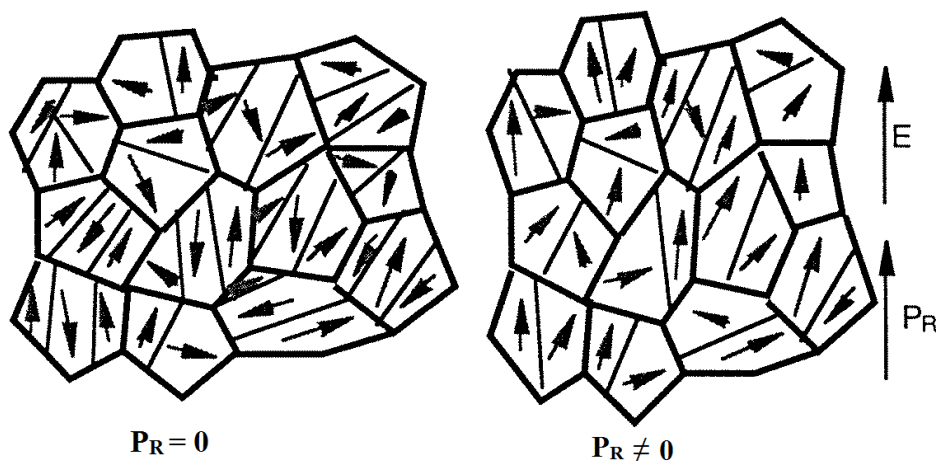


Figura 1.4: Reprezentare schematică a unui material feroelectric policristalin cu orientare întâmplătoare a grăunților, înainte și după polarizare. Polarizarea remanentă în materialul polarizat este diferită de 0. [14]

Polarizarea rămasă în materialul feroelectric după îndepărtarea câmpului electric aplicat (câmp electric 0), poartă numele de polarizare remanentă (P_R). Maximul polarizării remanente ce poate fi atins într-un material feroelectric policristalin, depinde de stările domeniilor feroelectrice disponibile.

1.2.1.1.3. Histerezisul feroelectric și comutarea polarizării

O caracteristică importantă a materialelor feroelectrice o reprezintă inversarea, comutarea polarizării prin aplicarea unui câmp electric extern. O consecință a comutării vectorului polarizare în domeniile feroelectrice este redată de apariția curbei

de histerezis (figura 1.5). Curba de histerezis poate fi observată utilizând circuitul experimental Sawyer-Tower.

Pentru valori mici ale câmpului alternativ aplicat, polarizarea crește liniar cu amplitudinea câmpului electric, conform relației: ($P_i = \chi_{ij}E_{ij}$).

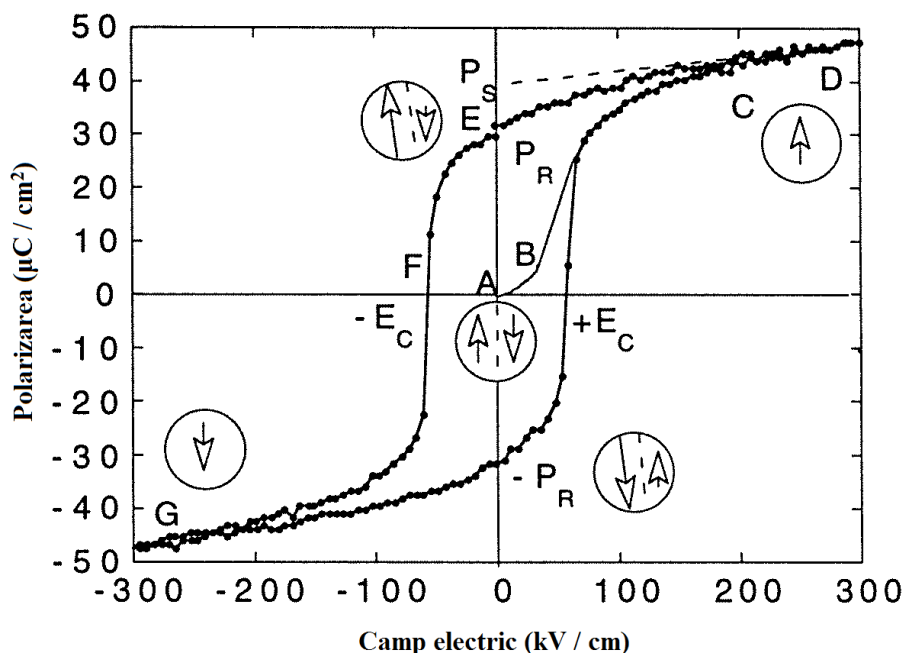


Figura 1.5: Curba de histerezis feroelectric (P - E) pentru un film subțire de PbZr_{0,3}Ti_{0,7}O₃ (PZT); Cercurile cu săgeți reprezintă starea de polarizare a materialului. [14]

Pentru segmentul (A-B), câmpul nu este suficient de puternic pentru a forța vectorul polarizare din domeniile orientate nefavorabil să comute. Pe măsură ce câmpul va crește, domeniile în care polarizarea este orientată într-o direcție nefavorabilă vor începe să comute în direcția câmpului, rezultând o creștere rapidă a densității de sarcină (regiunea B-C). Răspunsul polarizării la câmpul electric aplicat va fi pentru această regiune puternic neliniar, iar ecuația ($P_i = \chi_{ij}E_{ij}$) nu mai este valabilă. În punctul C, toate domeniile sunt aliniate și apare din nou o comportare liniară (segmentul C-D).

Prin descreșterea câmpului anumite domenii vor comuta înapoi, la câmp electric nul polarizarea va fi diferită de 0 (punctul E). Dacă se crește în continuare câmpul electric în direcția negativă, dipolii se vor ordona din nou și se va atinge o nouă saturație în punctul G.

Valoarea polarizării la câmp electric nul poartă numele de polarizare remanentă P_R . Câmpul necesar pentru a aduce polarizarea la 0 poartă numele de câmp coercitiv E_C . Polarizarea spontană P_S , este de obicei considerată la intersecția extrapolariei segmentului (C-D) cu axa polarizării. [14]

Mecanismele care duc la comutarea polarizării au fost studiate intens de oamenii de știință pentru foarte multe materiale feroelectrice sub formă ”bulk” sau sub formă de film subțire, însă, nu există încă o teorie care să explice clar acest fenomen.

1.2.1.1.4. Aspecte termodinamice ale feroelectricilor

Din punct de vedere termodinamic tranziția în stare feroelectrică a materialelor perovskitice se clasifică în două categorii: tranziție de ordinul întâi sau de ordinul doi. Ordinul tranziției de fază este dat de discontinuitatea derivatelor parțiale ale energiei libere Gibbs a feroelectricului, la temperatura sa de tranziție. Pentru o tranziție de ordinul n , derivata de ordinul n a lui G , va fi o funcție discontinuă la temperatura de tranziție. Astfel, polarizarea spontană și deformarea relativă se vor modifica continuu la temperatura de tranziție în cazul unui feroelectric ce prezintă o tranziție de fază de ordinul doi, iar în cazul feroelectricilor ce prezintă o tranziție de fază de ordinul întâi, polarizarea spontană și deformarea relativă vor prezenta discontinuități la temperatura de tranziție (figura 1.4).

Feroelectricii relaxori reprezintă o clasă aparte a feroelectricilor, aceștia fiind caracterizați printr-o tranziție difuză de fază și un maxim dielectric larg pentru temperatura de tranziție, comparativ cu feroelectricii normali.

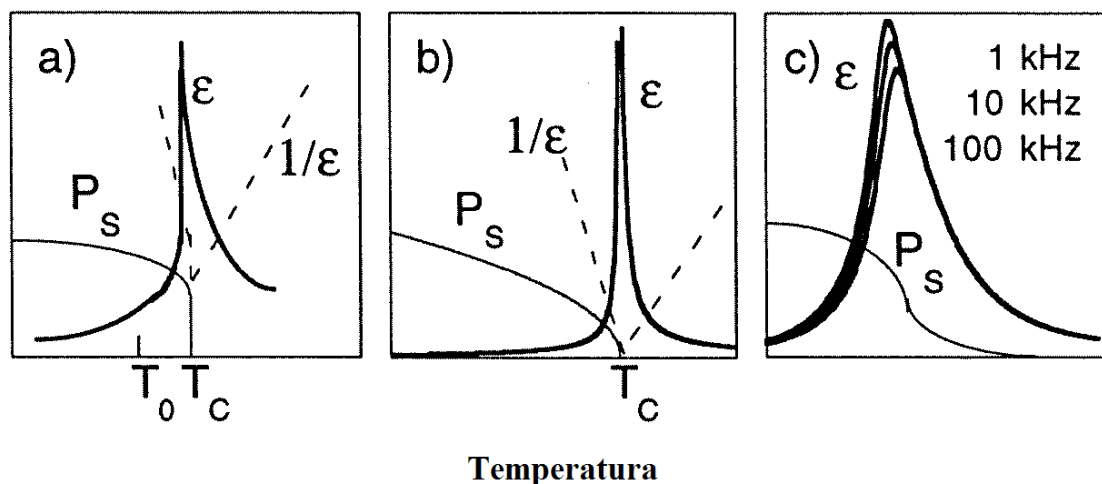


Figura 1.4: Dependența permitivității dielectrice ϵ și a polarizării spontane P_s , în funcție de temperatură pentru: a) un feroelectric cu tranziție de fază de ordinul întâi, b) un feroelectric cu tranziție de fază de ordinul doi, c) un feroelectric relaxor (datele de permitivitate sunt prezentate pentru compusul ceramic $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$). [14]

Temperatura Curie, lărgimea peak-ului permitivității, natura și secvența tranzițiilor de fază, pot varia în funcție de modul prin care un feroelectric este obținut: sub formă “bulk” sau straturi (filme) subțiri. [14]

1.2.1.2. Mecanisme de degradare ale proprietăților feroelectrice

Fenomenele care duc la degradarea proprietăților feroelectrice în funcție de durata de utilizare și temperatură, sunt reprezentate de “fatigue-ul” feroelectric și îmbătrânirea feroelectrică. Aceste procese de degradare limitează timpul de viață și siguranța unei funcționări corecte a dispozitivelor ce utilizează materiale feroelectrice.

1.2.1.2.1 “Fatigue-ul” feroelectric

“Fatigue-ul feroelectric” se definește ca fiind procesul de micșorare al fenomenului de polarizare remanentă ce poate fi comutat într-un material feroelectric, în funcție de numărul de cicluri de comutare (figura 1.5).

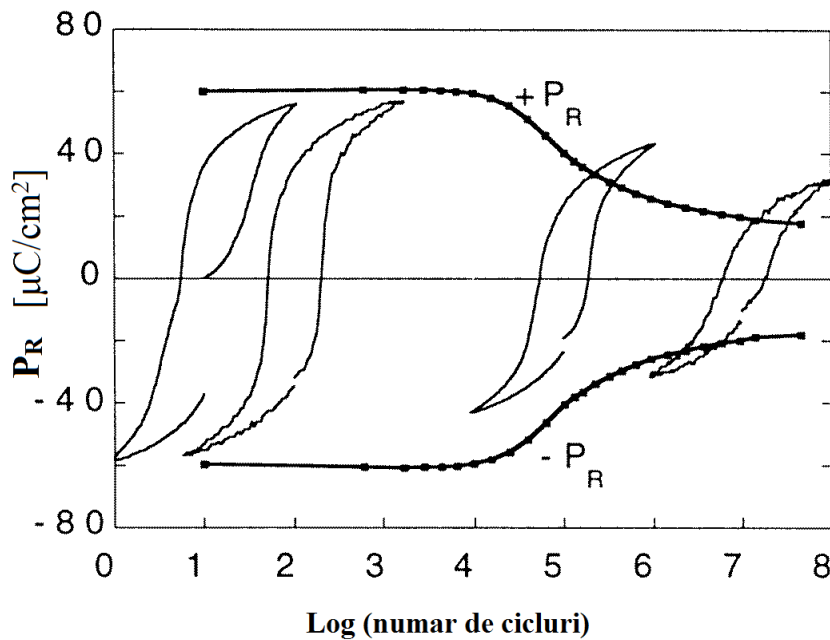


Figura 1.5: “Fatigue”- ul polarizării remanente într-un film de PZT cu electrozi de Pt. [14,16]

În prezent, mecanismele ”fatigue-ului” feroelectric nu sunt pe deplin înțelese, o posibilă explicație a acestui fenomen ar putea fi faptul că, pentru anumite domenii vectorul polarizare “înțeapă” pereții domeniilor feroelectrice ducând la o diminuare a numărului de domenii în care poate avea loc comutarea vectorului polarizare, acestea devenind domenii blocate. Termenul de “înțepare” a pereților domeniilor feroelectrice provine din cuvântul englezesc “pinning”. Fenomenul de blocare al domeniilor prin “înțepare” se datorează capturii sarcinii electronice și/sau vacanțelor de oxigen.

În primul caz, purtătorii liberi de sarcină pot fi atrași în regiunea pereților domeniilor unde există o discontinuitate în polarizare producându-se astfel o descreștere a energiei lor. Pentru materialele feroelectrice sub formă de filme subțiri, purtătorii de sarcină pot apărea în film de la electrozi, pot fi creați în material în timpul ciclurilor de aplicare al câmpului electric sau pot fi produși prin iradierea filmului cu lumină UV. [17]

Cel de-al doilea proces prin care se produce “înțeparea” pereților domeniilor feroelectrice presupune acumularea vacanțelor de oxigen la interfața film-electrod în timpul aplicării câmpului electric.

Acumularea vacanțelor de oxigen lângă electrozi duce la un comportament de tip n al materialului, favorizând creșterea unui exces de sarcină electronică și implicit, o creștere pronunțată a ratelor de “întepare” a pereților domeniilor feroelectrice. [14]

1.2.1.2.2. Îmbătrânirea feroelectrică

Îmbătrânirea feroelectrică se definește ca fiind orice șiftare/modificare spontană a curbei de histerezis în timp, prin descreșterea continuă a constantei dielectrice sau prin schimbarea răspunsului piezoelectric, fenomen favorizat de creșterea temperaturii. Pentru dispozitivele pe bază de filme subțiri, șiftul în tensiune reprezintă cea mai importantă manifestare a fenomenului de îmbătrânire feroelectrică.

Șiftul în tensiune poate duce la deteriorarea unui condensator, dacă diferența între valoarea polarizării remanente dintre cele două stări (înainte și după îmbătrânirea feroelectrică) este sub o anumită valoare prag (figura 1.6). [17]

Se poate observa că, diferența dintre $+P_R$ și $-P_R$ în cazul curbei șiftate este mult mai mică decât în cazul curbei inițiale.

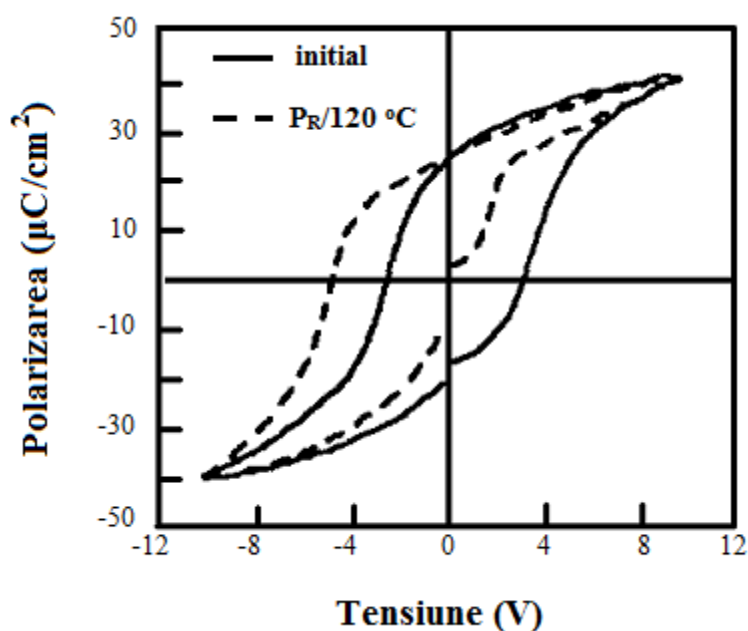


Figura 1.6: Curbele de histerezis pentru un film subțire de PZT ilustrând șiftul în tensiune indus termic, la temperatura de 120 °C, timp de 2 h. [17]

În concluzie, “fatigue-ul” feroelectric și îmbătrânirea feroelectrică reprezintă două mecanisme importante care duc la degradarea proprietăților feroelectrice ale materialelor perovskitice. De aceea, este foarte important să se înțeleagă fenomenele care generează aceste mecanisme în materialele feroelectrice și să se dezvolte metode de eliminare ale acestora.

1.2.1.3. Aplicații ale materialelor feroelectrice

Cele mai multe aplicații industriale ale materialelor ceramice feroelectrice, presupun utilizarea acestora sub formă masivă ”bulk” sau sub formă de filme subțiri. Unele aplicații sunt mai adecvate pentru utilizarea materialelor sub formă “bulk”, altele pentru utilizarea filmelor subțiri, iar alte categorii de aplicații presupun utilizarea ambelor forme de materiale (figura 1.7).

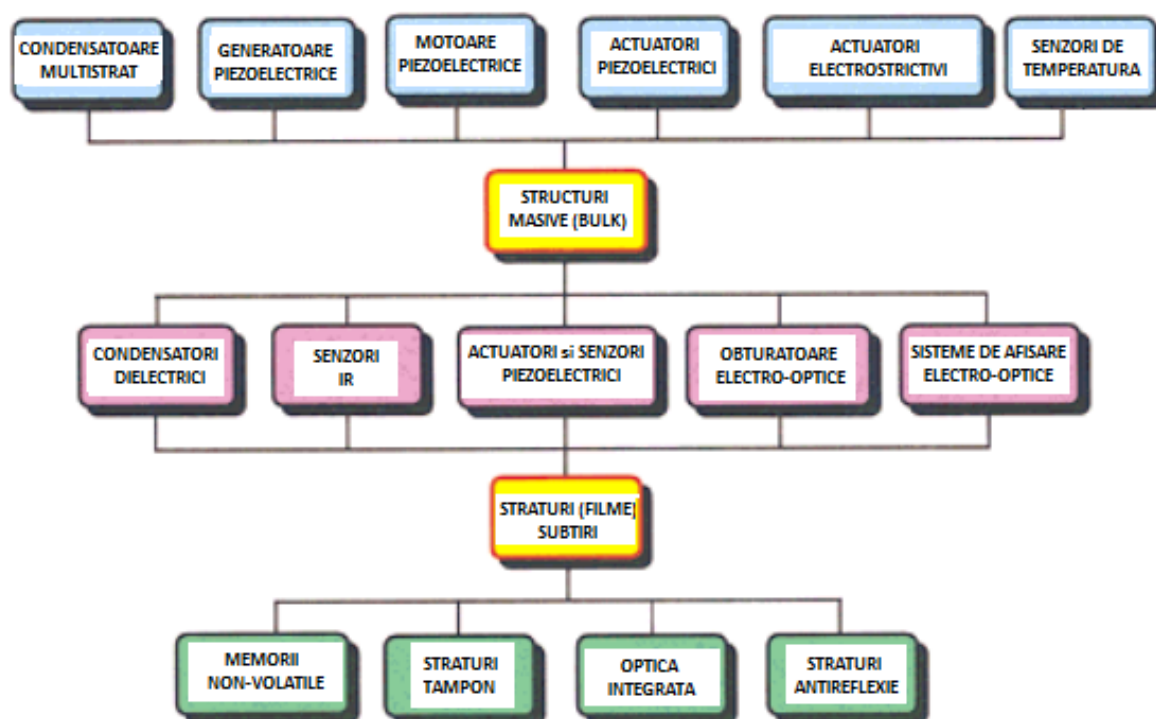


Figura 1.7: Aplicații ale materialelor feroelectrice. [18]

Materialele feroelectrice posedă o mulțime de proprietăți cu potențiale aplicații în micro- și opto-electronică cum ar fi: memorii cu acces aleatoriu non-volatile (FRAM), condensatori, ghiduri de undă, detectori IR, etc. În ultima perioadă, o atenție deosebită a fost acordată industriei telecomunicațiilor mobile, unde feroelectricii sunt utilizați la confecționarea dispozitivelor care funcționează în regiunea microundelor, ca de exemplu filtre și senzori, dispozitive de unde acustice de suprafață (SAW), etc. [18,19]

1.2.1.4. Materiale feroelectrice

Din categoria materialelor ceramice feroelectrice cu aplicații piezoelectrice fac parte o serie de compuși și soluții solide cum ar fi: BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), $(\text{Pb,L a})(\text{Zi,Ti})\text{O}_3$ (PLZT), PbN_2O_6 , NaNbO_3 și respectiv PbTiO_3 (PT). Primul material ceramic cu proprietăți piezoelectrice identificat în jurul anului 1940 este titanatul de bariu, acesta fiind utilizat cu succes timp de mai multe decenii în diferite aplicații industriale și comerciale. Ulterior, a fost înlocuit în cazul aplicațiilor de tip traductor cu soluții solide de tip PZT și PLZT. [18]

Aceste compoziții prezintă o serie de proprietăți net superioare comparativ cu ale BaTiO_3 , cum ar fi:

- coeficienți de cuplare electromecanică mai mari;
- valori mai ridicate ale temperaturii Curie (T_C);
- aptitudine mai mare de polarizare în câmp electric;
- domeniu larg pentru constanta dielectrică;
- capacitate de sinterizare mai mare la temperaturi mai scăzute;
- capacitate mare de formare a soluțiilor solide cu mai mulți constituenți diferiți, lărgind astfel domeniul de proprietăți specifice. [18]

O categorie aparte de compuși ceramici cu structură complexă de tip perovskit cu constante dielectrice ridicate, o reprezintă relaxorii feroelectrici. Din această clasă de materiale se remarcă sistemul compozițional $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN). [18]

Dezvoltarea tehnologiilor (fizice și chimice) de depunere a straturilor subțiri, precum și necesitatea miniaturizării dispozitivelor electronice, au captat interesul oamenilor de știință pentru obținerea materialelor perovskitice feroelectrice sub formă de filme subțiri. Aproape toate compozițiile obținute sub formă de film subțire pornesc de la materiale masive (forma bulk), ca de exemplu: BaTiO_3 , PZT, PLZT, $\text{Pb}(\text{NbZrTi})\text{O}_3$ - PNZT, $\text{Pb}(\text{SnZrTi})\text{O}_3$ - PSZT, $\text{Pb}(\text{BaZrTi})\text{O}_3$ - PBZT, etc. [18]

1.2.1.5. $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$

În ultimii ani, datorită faptului că unele elemente chimice folosite frecvent la fabricarea unor echipamente electrice și electronice sunt nocive atât pentru organism cât și pentru mediul înconjurător, Uniunea Europeană a emis o directivă privind restricționarea folosirii acestora la scară industrială (de ex: plumb, mercur, cadmiu, crom hexavalent, etc.) și înlocuirea acestora într-un termen cât mai scurt cu elemente și substanțe chimice inofensive atât pentru organism cât și pentru mediul înconjurător. [20,21]

Industrial, cele mai utilizate materiale cu proprietăți feroelectrice și piezoelectrice ridicate folosite la fabricarea dispozitivelor electronice, o reprezintă compozițiile pe bază de plumb ($> 60\%$). De aceea, în prezent se depun mari eforturi pentru obținerea unui înlocuitor competitiv pentru toate aceste materiale care conțin elemente toxice. [22]

Soluțiile solide pe bază de titanat de sodiu și bismut $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ sau compusul NBT, se numără printre cele mai promițătoare materiale “ecologice” ce pot înlocui cu succes sistemele toxice pe bază de Pb cum ar fi compoziția $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), deoarece posedă proprietăți dielectrice similare. [23]

Titanatul de sodiu și bismut face parte din categoria materialelor cu structură de tip perovskit (ABO_3), o structură distorsionată, în care nodurile din poziția A sunt constituite dintr-un amestec de cationi $0,5 \text{ Bi}^{3+}$ și $0,5 \text{ Na}^{1+}$ (figura 1.8). Structura cristalină, tranzițiile de fază și proprietățile fizice ale acestui compus au fost îndelung studiate încă de la descoperirea sa de către cercetătorul Smolensky în anul 1960. [24]

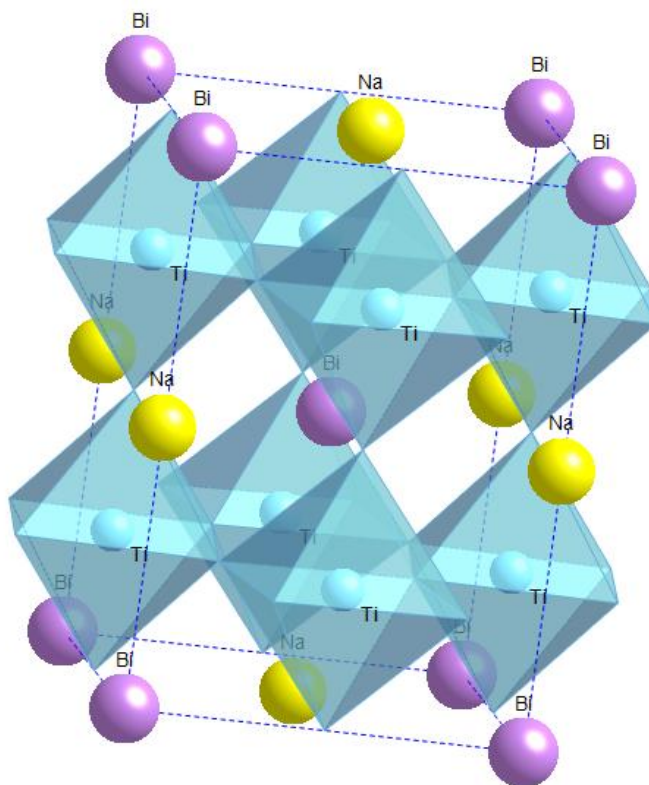


Figura 1.8: Structura perovskitică pseudo-cubică a $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT). [25]

O caracteristică aparte a compusului $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, o reprezintă tranzițiile de fază complicate, care, în funcție de temperatură, pot varia de la structură cubică ($Pm3m$) la temperaturi ridicate ($\sim 540^\circ\text{C}$), la structură tetragonală ($P4bm$) pentru temperaturi cuprinse între $400 \div 500^\circ\text{C}$, structură romboedral/tetragonală pentru temperaturi cuprinse între $255 \div 400^\circ\text{C}$, respectiv la structură romboedrală ($R3c$) pentru temperaturi mai mici de 255°C . [26]

Datorită tranzițiilor de fază complicate, titanatul de sodiu și bismut poate fi considerat un excelent material de studiu în ceea ce privește comportamentul feroelectricilor relaxori la tranziția de fază. În prezent, există diferite opinii ale cercetătorilor în ceea ce privesc tranzițiile de fază și stările electrice observate pentru acest material. Astfel, K. Sakata a observat existența unui histerezis dublu la temperaturi înalte considerând ca fiind rezultatul existenței unei faze antiferoelectrice apărute în timpul tranziției difuze de fază (de la starea feroelectrică la starea paraelectrică) [27,28]. S. E. Park, precum și J. Suchanicz sugerează apariția unor regiuni micropolare, schimbările în dinamica și mărimea acestor regiuni pot fi cauza pentru histerezis-ul dublu rezultat. [29,30]

Titanatul de sodiu și bismut prezintă o temperatură Curie relativ ridicată $T_C = 230\text{ }^\circ\text{C}$, polarizare remanentă mare ($\sim 38\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$) și coeficient piezoelectric exprimat prin $d_{33} \sim 125\text{ pC/N}$. [31,32]

Datorită valorii mari arătate de câmpul coercitiv, precum și a conductivității electrice mari, titanatul de sodiu și bismut nu poate fi polarizat cu ușurință rezultând în proprietăți piezoelectrice slabe; în soluție solidă cu compuși din sistemul MTiO_3 , unde M^{2+} poate fi Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , proprietățile piezoelectrice cresc. [26]

De exemplu, în soluție solidă cu titanatul de bariu BaTiO_3 (BT), răspunsul piezoelectric este comparabil cu cel al titanatului de plumb și zirconiu (PZT), însă are o densitate mai mică (6 g/cm^3 față de $7,5 - 8,5\text{ g/cm}^3$ în cazul PZT). Compusul perovskitic $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$, prezintă o graniță morfotropică de fază (Morphotropic Phase Boundary - MPB) între faza romboedrală și cea tetragonală pentru valori ale lui $x = 0,06 \div 0,07$ (figura 1.9), în jurul cărora proprietățile acestui material se îmbunătățesc considerabil ($T_C = 320\text{ }^\circ\text{C}$, $d_{33} \sim 450\text{ pC/N}$). Deformarea relativă este de până la 85 %, fapt ce dovedește dependența proprietăților feroelectrice ale compoziției $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$ de conținutul în BaTiO_3 . [31-37]

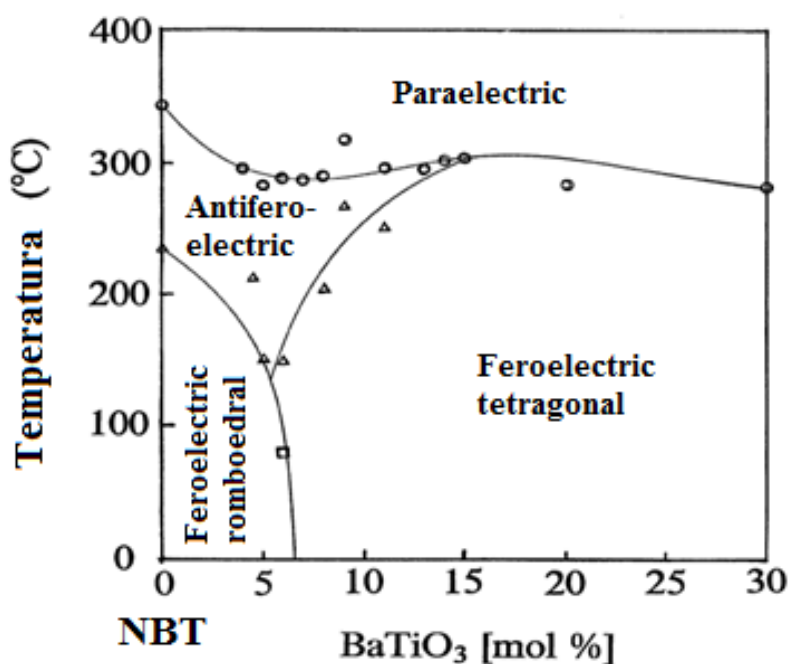


Figura 1.9: Diagrama de fază a sistemului $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$ în care sunt evidențiate granițele morfotropice de fază, între cele două faze feroelectrice: romboedrală și tetragonală. [38]

Pentru obținerea filmelor subțiri de $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$ trebuie să se țină cont de dependența structură cristalină - proprietăți dielectrice.

De exemplu, în cazul sistemului compozițional NBT-BT 5,5 %, orientat (00l), proprietățile electromecanice (coeficienți electromecanici de cuplaj) sunt anizotrope și sunt mai mari de-a lungul direcției (00l), similar cu majoritatea materialelor perovskitice distorsionate romboedrale. Astfel de compoziții ceramice prezintă proprietăți electromecanice net superioare celor cu orientare aleatorie. [35]

1.2.2. Proprietăți electrice ale materialelor perovskitice

1.2.2.1 Supraconductibilitatea

Supraconductorii sunt materiale ce au proprietatea de a conduce curentul electric fără disipație de energie deoarece rezistența electrică tinde către zero. [39,40]

Fenomenul de supraconductibilitate a fost observat pentru prima oară în mercur de către fizicianul olandez Heike Kamerlingh Onnes în anul 1911. Mai târziu, în anul 1913, obținea premiul Nobel pentru „investigarea proprietăților materiei la temperaturi joase care au dus printre altele și la lichefierea heliului lichid”. [41]

Când mercurul a fost răcit până la temperatura heliului lichid, 4,2 K (- 269 °C), rezistența lui electrică a dispărut brusc (figura 1.10), datorită tranziției în fază supraconductoare. Acest termen descrie comportamentul unor materiale care prezintă o scădere bruscă a rezistivității sub o anumită temperatură, numită temperatură critică.

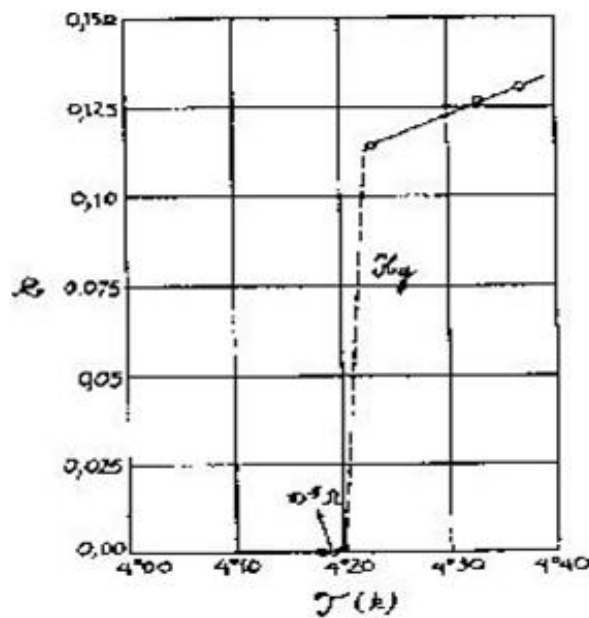


Figura 1.10: Măsurători de supraconductibilitate realizate de H. K. Onnes pe mercur. [42]

O altă proprietate fundamentală a supraconductorilor este caracterul diamagnetic perfect, fenomen observat de către W. Meissner și R. Ochsenfeld în anul 1933. Aceștia au demonstrat că materialele supraconductoare resping liniile de câmp magnetic, iar prin aplicarea unui câmp magnetic mai mare decât o anumită valoare critică fenomenul de supraconductibilitate este suprimat. [43]

Prima înțelegere teoretică acceptată pe scară largă a fost dezvoltată în anul 1957 de către fizicienii americani John Bardeen, Leon Cooper și Robert Schrieffer. Teoria lor asupra fenomenului de supraconductibilitate a devenit cunoscută ca teoria -BCS (din prima inițială a numelui fiecărui savant) și le-au adus Premiul Nobel în anul 1972. Teoria BCS, complexă din punct de vedere matematic, explică fenomenul de supraconductibilitate pentru metale și aliaje simple. [40]

O nouă contribuție teoretică de mare importanță a fost adusă de către Brian Josephson în anul 1962 demonstrând matematic că un curent electric poate circula între doi supraconductori separați de un material nesupraconductor. Comportarea descrisă de Josephson a fost demonstrată experimental în anul 1973, Josephson primind Premiul Nobel pentru Fizică împreună cu alți doi cercetători. Acest efect de tunelare este cunoscut sub numele de „efect Josephson” și este utilizat pentru obținerea unor dispozitive electronice de interferență cuantică supraconductoare

(Superconducting Quantum Interference Device - SQUID) capabile să detecteze câmpuri magnetice foarte slabe. [40]

În anul 1987 G. J. Bednorz și A. K. Müller au obținut Premiul Nobel pentru Fizică pentru sinteza, în 1986, a primului oxid complex ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, din sistemul La-Ba-Cu-O), cu tranziție supraconductoare la temperatura de 30 K, cea mai mare temperatură de tranziție cunoscută până atunci. [44]

Ulterior, în anul 1987 M. K. Wu prin substituția lantanului cu ytriu a obținut compusul $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) cu temperatura de tranziție (~ 93 K), acesta fiind primul oxid cu temperatura critică mai mare decât temperatura de lichefiere a azotului lichid (77 K). [45]

1.2.2.2. Proprietăți și caracteristici specifice stării supraconductoare

Din punct de vedere al aplicațiilor tehnologice, supraconductorii prezintă două proprietăți unice și anume:

- rezistivitate electrică zero ($\rho = 0$) la temperaturi mai mici decât o anumită valoare a temperaturii specifică fiecărui material supraconductor;
- inducția magnetică devine zero ($B = 0$) - un supraconductor răcit sub temperatura sa critică și introdus în câmp magnetic, va respinge liniile de câmp magnetic (efect Meissner). [46]

Starea supraconductoare se caracterizează prin trei parametri fundamentali (figura 1.11) și anume:

- *Temperatura critică* T_C - temperatura de tranziție caracteristică trecerii de la starea normală la starea supraconductoare, sub această temperatură rezistența electrică a materialului devine zero;
- *Câmpul magnetic critic* H_C - reprezintă câmpul magnetic maxim la o temperatură dată (sub T_C) pentru care un material se află în stare supraconductoare, în afara acestei regiuni supraconductibilitatea este distrusă;
- *Curentul critic* I_C - reprezintă valoarea limită a curentului electric într-un material pentru care acesta își păstrează încă proprietățile supraconductoare. Această valoare se exprimă de obicei prin *densitatea de curent critic* (J_C). [46]

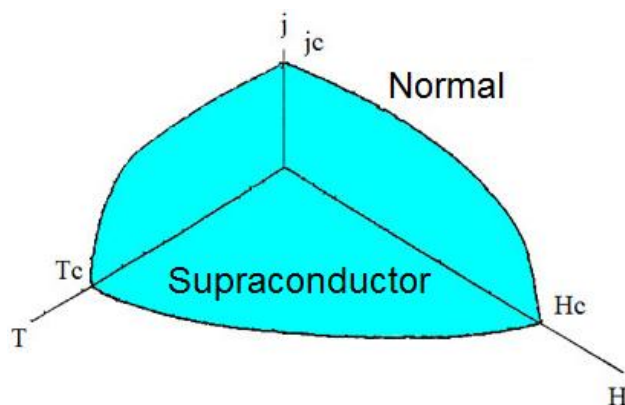


Figura 1.11: Diagrama termodinamică de stare a supraconductorilor. [47]

În concluzie, fenomenul de supraconductibilitate este dependent de cei trei parametri specifici menționați (T_C , H_C , J_C), valorile acestora influențându-se reciproc, fiind responsabile de menținerea stării supraconductoare.

1.2.2.3. Mecanismul supraconductibilității

1.2.2.3.1. Teoria BCS

Așa cum am menționat anterior, o teorie foarte importantă care a explicat fenomenul de supraconductibilitate la nivel microscopic a fost elaborată în anul 1957 de către John Bardeen, Leon Cooper și Robert Schrieffer, fiind cunoscută ulterior sub numele de teoria BCS.

Teoria explică cum, în anumite condiții, la distanțe relativ mari comparativ cu distanțele interatomice, atracția între doi electroni de conducție poate anihila efectul repulsiei coulombiene, de rază mică de acțiune. Interacția electrică dintre electronul de conducție care circulă liber și ionii pozitivi, aflați în nodurile rețelei cristaline provoacă o deformare locală a rețelei. Perechi de electroni slab asociați numiți și „perechi Cooper” se formează printr-o serie de interacțiuni succesive cu fononii virtuali ai rețelei (figura 1.12). Cu alte cuvinte, în starea supraconductoare ($T < T_C$) electronii sunt ordonați, deplasându-se în perechi, în timp ce în starea de conducție normală ($T > T_C$) electronii se găsesc în stare dezordonată. [41]

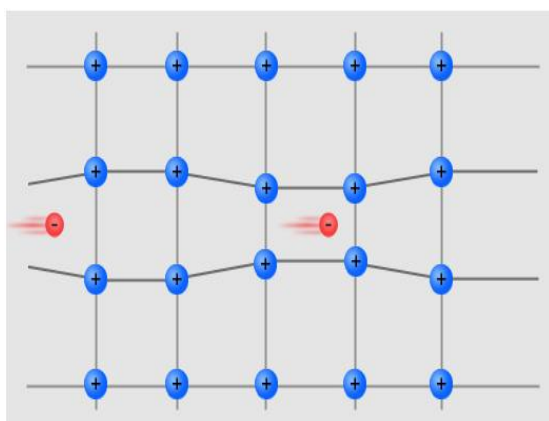


Figura 1.12: Reprezentare schematică a formării unei perechi de electroni Cooper prin deformarea rețelei în teoria BCS. [48]

Perechile Cooper dispar și reapar în mod constant iar prezența lor definește starea fundamentală a unui supraconductor ca o stare electronică colectivă.

La temperatura camerei rezistența electrică a unui conductor se datorează difuziei dezordonate a electronilor de conducție și interacțiilor acestora cu cuantele de vibrație ale rețelei (fononii). La temperatură scăzută rezistența electrică este influențată de defectele rețelei, formarea perechilor de electroni fiind determinată de deformarea rețelei cristaline. Sub efectul unui câmp electric, perechile Cooper se deplasează simultan prin rețea, transportul de sarcină este nedisipativ, rezistența este nulă, iar sistemul devine supraconductor. [41,49]

1.2.2.3.2. Efectul Meissner-Ochsenfeld

O caracteristică importantă a supraconductorilor o reprezintă caracterul diamagnetic perfect, pus în evidență de către Meissner și Ochsenfeld în anul 1933. Efectul Meissner-Ochsenfeld se manifestă în cazul unui supraconductor răcit sub temperatura sa critică și introdus într-un câmp magnetic (figura 1.13).

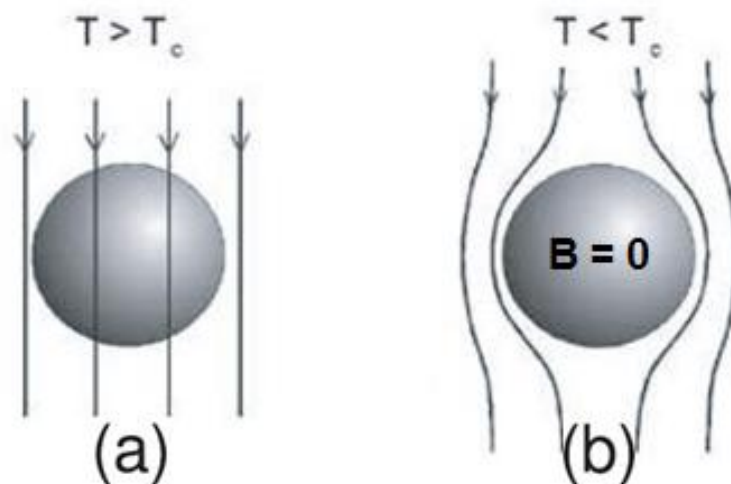


Figura 1.13: Reprezentare schematică a efectului Meissner-Ochsenfeld [40]; a) pentru $T > T_C$ materialul este pătruns de liniile de câmp magnetic; b) pentru $T < T_C$ liniile de câmp magnetic sunt expulzate de materialul supraconductor.

Când acest câmp magnetic penetrează stratul de suprafață al materialului se induce un câmp electric conform legii lui Lenz. Curentul electric indus generează formarea unui câmp magnetic în supraconductor de aceeași intensitate și sens opus câmpului magnetic extern, adică intensitatea câmpului magnetic în material este egală cu zero. [50]

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \quad (1.5)$$

- unde: μ - reprezintă permeabilitatea magnetică (denumită uneori și constantă magnetică).

Orice corp plasat într-un câmp magnetic exterior de intensitate ($\vec{H}$) se va magnetiza, devenind un magnet cu intensitatea de magnetizare ($\vec{M}$). Între vectorul magnetizare $\vec{M}$ și intensitatea câmpului magnetic $\vec{H}$, există o dependență exprimată prin intermediul susceptibilității magnetice (χ).

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (1.6)$$

Dacă $\chi < 0$ vectorul magnetizare $\vec{M}$ este orientat antiparalel cu câmpul magnetic extern $\vec{B}$ (sau $\vec{H}$), substanțele devin diamagnetice și resping câmpul magnetic.

În schimb, dacă $\chi > 0$ vectorul magnetizare $\vec{M}$ este orientat paralel (și în același sens) cu câmpul magnetic extern, substanțele devin paramagnetice fiind atrase puternic de polul unde câmpul magnetic este mai intens. [9]

Efectul Meissner-Ochsenfeld poate fi sintetizat astfel: un supraconductor răcit sub temperatura sa de tranziție T_C , respinge liniile inducției magnetice $\vec{B}$, fluxul magnetic prezent în probă fiind expulzat la temperaturi $T < T_C$.

Efectul Meissner-Ochsenfeld este atât de puternic încât un magnet poate chiar să leviteze deasupra unui material supraconductor, atât timp cât acesta rămâne suficient de răcit pentru a fi menținută starea supraconductoare (figura 1.14).

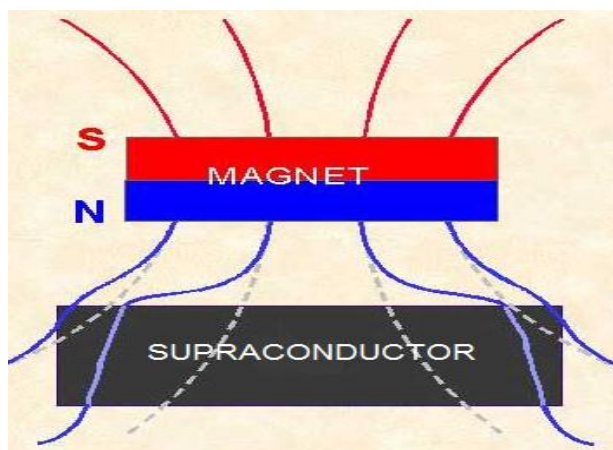


Figura 1.14: Interacția unui magnet cu un supraconductor (diamagnetism). [51]

Dacă intensitatea câmpului aplicat este mai mică decât o anumită valoare critică H_C , valoarea medie a câmpului magnetic în interiorul materialului devine zero ($B = 0$), iar materialul supraconductor va respinge liniile câmpului magnetic extern. Pentru o intensitate a câmpului magnetic mai mare decât valoarea critică, supraconductorul va fi străbătut de liniile câmpului magnetic, fenomenul de supraconductibilitate fiind suprimat.

Supraconductorii se clasifică în două categorii în funcție de proprietățile magnetice: supraconductori de **tip I**, respectiv de **tip II**. Diferența între cele două categorii menționate constă în comportamentul diferit față de un câmp magnetic extern (figura 1.15).

În categoria supraconductorilor de **tip I** (figura 1.13, a) intră în general metalele, acestea fiind caracterizate printr-o tranziție bruscă din starea normală în starea supraconductoare la o anumită valoare a câmpului magnetic aplicat (B_C).

În comparație cu aceștia, pentru supraconductorii de **tip II** reprezentați în general de compuși ceramici, tranziția din starea normală la cea supraconductoare nu se realizează brusc (la o anumită valoare B_C) ci gradual, trecând printr-o fază mixtă (între B_{C1} și B_{C2}); peste valoarea (B_{C2}) materialul se află în stare normală (figura 1.13, b). [40]

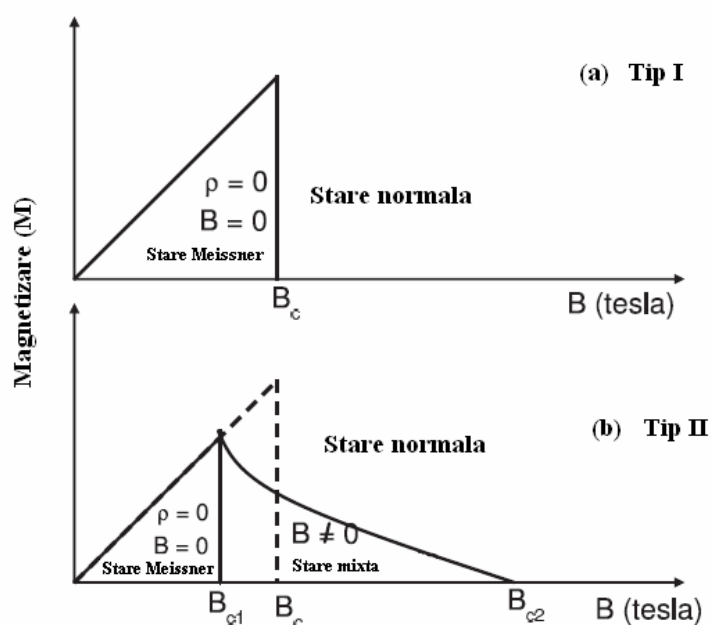


Figura 1.15: Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic aplicat pentru supraconductori de **tip I** (a), respectiv **tip II** (b). [40]

1.2.2.3.3. Efectul Josephson

Brian Josephson a emis o teorie în anul 1962 conform căreia între două materiale supraconductoare răcite sub T_C , separate de un material nesupraconductor cu

o grosime de câțiva zeci de Å apare un efect de tunelare ce constă în trecerea perechilor de electroni Cooper prin bariera izolatoare, fără aplicarea unei tensiuni la capetele electrozilor, fluxul de perechi Cooper prin bariera izolatoare constituind un supracurent.

Acest fenomen, cunoscut sub numele de efect Josephson, reprezintă o manifestare macroscopică importantă a naturii cuantice a supraconductorilor atât în curent continuu, cât și în curent alternativ.

Dispozitivele electronice pe bază de „joncțiuni Josephson” sunt alcătuite în principal din doi supraconductori separați de un strat subțire nesupraconductor care va fi străbătut de electronii supraconductorilor.

Curentul ce trece de la un supraconductor la celălalt se numește curent Josephson, iar trecerea electronilor prin bariera izolatoare este denumită tunelare Josephson (figura 1.16).

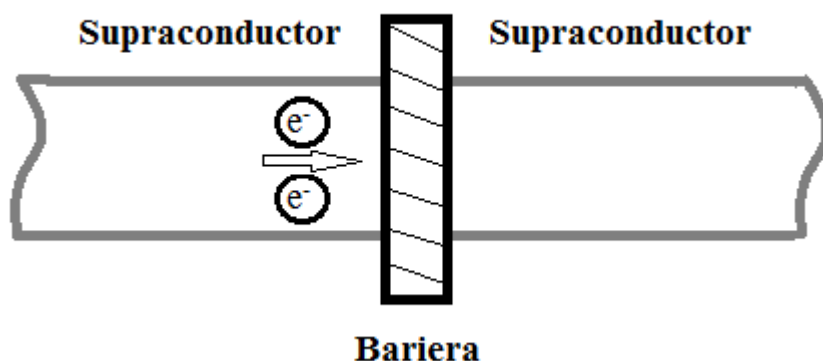


Figura 1.16: Reprezentare schematică a unei joncțiuni Josephson.

Pentru structura alcătuită din doi supraconductori și o barieră plasată între aceștia, se consideră că fiecare supraconductor este caracterizat de o funcție de undă (Ψ). Aceste funcții de undă pot fi considerate la nivel macroscopic astfel încât $|\Psi|^2$ reprezintă densitatea perechilor de electroni Cooper. [52]

Supracurentul care parcurge joncțiunea pe un interval (2π) , are un defazaj (φ) între fazele funcțiilor de undă macroscopice ale celor doi supraconductori, conform relației:

$$I_j(\varphi) = I_C \cdot \sin \varphi \quad (1.7)$$

- unde: I_C - reprezintă curentul critic al joncțiunii.

Variația fazei (φ) în timp poate fi corelată cu tensiunea (V) pe cei doi electrozi (supraconductori), conform următoarei relații:

$$\dot{\varphi} = \frac{2 \cdot e}{\hbar} \cdot V \quad (1.8)$$

Josephson a derivat aceste două ecuații și a postulat două efecte cunoscute sub numele de „efect Josephson în curent continuu” și „efect Josephson în curent alternativ”.

În cazul efectului Josephson în curent continuu φ rămâne constant, tensiunea prin joncțiune este zero fiind străbătută de un supracurent. Acest curent trebuie să aibă o valoare mai mică sau egală față de curentul critic.

Efectul Josephson în curent alternativ are loc atunci când defazajul φ variază în timp. Astfel, pe joncțiune apare o tensiune V , iar φ va crește liniar în funcție de timp conform relației:

$$\omega_j = \dot{\varphi} = \frac{2 \cdot e}{\hbar} \cdot V \quad (1.9)$$

Acest supracurent oscilează în timp cu o frecvență (f_j), care este direct proporțională cu tensiunea V :

$$f_j = \frac{\omega_j}{2\pi} = \frac{2 \cdot e}{h} \cdot V \quad (1.10)$$

- unde: f_j - se numește frecvență Josephson. [52]

1.2.2.4. Aplicații ale materialelor supraconductoare

Dezvoltarea de noi tehnologii pe bază de materiale supraconductoare este privită și analizată pe plan mondial atât din punct de vedere economic cât și din punct de vedere al impactului social (figura 1.17).

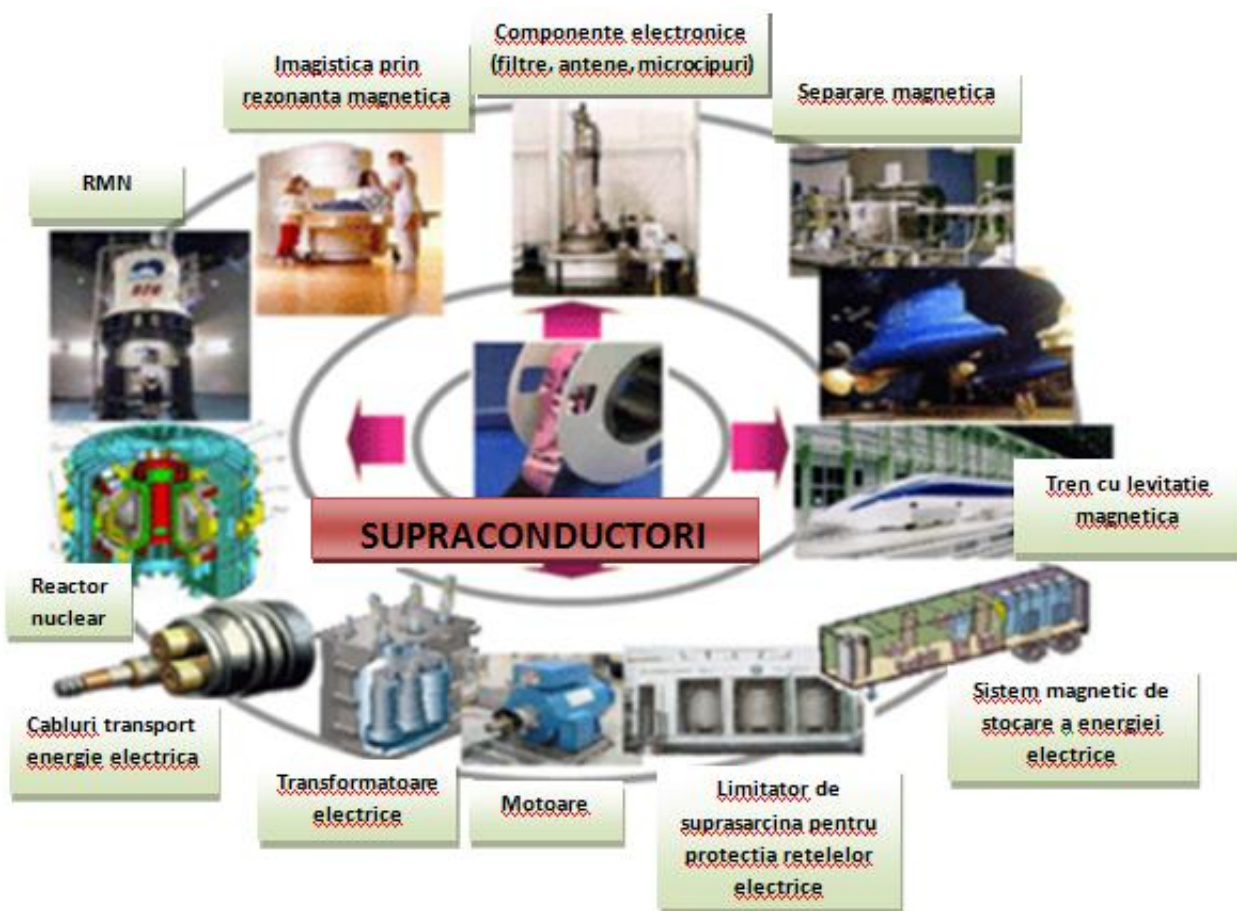


Figura 1.17: Aplicații ale materialelor supraconductoare. [53]

Din punct de vedere economic principalele industrii unde materialele supraconductoare sunt/sau pot fi utilizate cu succes sunt:

- *industria energetică* - prin realizarea unor sisteme magnetice pentru stocarea energiei electrice pe perioade nelimitate, precum și cabluri supraconductoare care asigură eficacitatea maximă a transmisiei electricității (fără pierderi) la distanțe mari; [54]
- *industria electronicii și a telecomunicațiilor* - prin realizarea de microcalculatoare cu viteze mari de calcul datorită încorporării unor circuite cu timp rapid de răspuns, precum și miniaturizarea circuitelor integrate care vor funcționa fără disipare de căldură, deci fără dificultăți din cauza încălzirii; în domeniul telecomunicațiilor au fost dezvoltate noi filtre cu microunde ce asigură o mai bună performanță de filtrare, câștig îmbunătățit și pierderi mult mai mici față de filtrele convenționale; [54]

- *industria transporturilor* - prin realizarea unor vehicule de transport cum ar fi trenurile ușoare, ultrarapide (~ 581 km/h), care funcționează pe suspensie magnetică. [53-55]

În sectorul social există o presiune tot mai mare față de compatibilitatea cu mediul înconjurător privind resursele naturale și îmbunătățirea calității vieții.

Unele domenii unde electronica supraconductoare acoperă nevoile importante ale societății sunt prezentate în funcție de gradul de prioritate, după cum urmează:

- *domeniul medical* - prin dezvoltarea magnetometrelor pe bază de SQUID-uri pentru detectarea câmpurilor magnetice foarte slabe ale corpului uman utilizate în magnetocardiografie (MCG) și magnetoencefalografie (MEG);

- realizarea de noi aparate medicale de tip RMN (Rezonanță Magnetică Nucleară), care să înlocuiască modelele ce utilizează razele X, nocive pentru organism; [54]

- *resurse naturale și mediu* - prospectări geofizice: senzorii magnetici pe bază de materiale supraconductoare sunt utilizați pentru identificarea resurselor naturale (zăcăminte minerale și ape subterane); [54]

- *creșterea eficienței și securității transporturilor* - în ultimul deceniu transportul și mobilitatea oamenilor a crescut foarte mult astfel încât, la nivel global, măsurile de securitate au devenit prioritare.

Conceptul de scanare corporală prin intermediul razelor X deși prezintă rezultate excelente nu este o metodă tocmai sigură deoarece are efecte nocive asupra organismului. În prezent, au fost dezvoltate noi aparate de scanare corporală pe bază de materiale supraconductoare ce folosesc undele electromagnetice (undele THz sau razele T), care permit identificarea materialelor periculoase (explozibili, arme, droguri, etc.) și în același timp sunt inofensive pentru organism; [54]

- *laboratoare de etalonare și control al calității* - electronica pe bază de materiale supraconductoare este din ce în ce mai utilizată în procesele de producție pentru evaluarea non-distructivă a pieselor metalice de siguranță (ex: industria aerospațială și cea a construcțiilor). [54]

1.2.2.5. Materiale supraconductoare

În prezent, se cunosc multe elemente chimice cu proprietăți supraconductoare, fenomenul de supraconductibilitate manifestându-se atât la presiune ambiantă cât și la presiune ridicată. O clasificare a materialelor și sistemelor de materiale supraconductoare se poate realiza și în funcție de structura chimică a acestora, după cum urmează:

a) Supraconductori pe bază de:

- metale tranziționale și netranziționale [56,57];
- aliaje și compuși intermetalici: Nb-Ti [58], Pb-Bi, Tl-Bi, Pb-Tl [59], Ag-Zn, Ag-Al [60], Pb-Tl-Bi [61], La-Ce-Al, La-Gd-Al, La-Y-Ce [62], Nb₃Sn, Nb₃Ge, V₃Si, V₃Ga [56,58,59], ZrB₂, NbB₂, TaB₂, MgB₂ [63,64];
- ceramici neoxidice: NbC, MoC, NbN, MoN, ZrN, NbB, TaB [65];
- compuși organici pe bază de carbon și săruri ale unor elemente metalice [56,66,67];
- gaze: silanul (SiH₄) [68,69].

b) Supraconductori oxidici:

Pentru început, fenomenul de supraconductibilitate a fost semnalat în anul 1933 pentru oxidul de niobiu (NbO), cu o temperatură de tranziție $T_C = 1,5$ K. [70]

În anul 1967 au fost identificate ca materiale supraconductoare compoziții de tip „bronz”, descrise de formula K_xWO_3 cu $T_C \sim 6$ K. [71]

În anul 1973 D. C. Johnston a sintetizat compusul $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$, un compus cu structură de tip spinel pentru care se înregistra o temperatură critică $T_C \sim 13$ K. [72]

În anul 1975 A. W. Sleight obținea compusul $BaPb_{0,7}Bi_{0,3}O_3$, un compus cu structură de tip perovskit cu $T_C = 13$ K. [73]

Categoria de supraconductori oxidici a fost revoluționată în anul 1986 de către Bednorz și Müller prin descoperirea supraconductibilității în cazul compoziției $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ din sistemul La-Ba-Cu-O, prima compoziție pe bază de oxid de cupru pentru care se înregistra o temperatură critică $T_C \sim 30$ K [44,74]. La presiune ridicată, temperatura critică a acestui compus a crescut obținându-se o valoare de ~ 40 K. [75]

În anul 1987 J. M. Tarascon, substituind Ba cu Sr a obținut compoziția de tip $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ cu $T_C \sim 40$ K. [76]

În același an, M. K. Wu a sintetizat în cadrul sistemului Y-Ba-Cu-O, o compoziție descrisă de formula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, un compus cu structură de tip perovskit cu $T_C \sim 93$ K. [45]

În anul 1988 R. J. Cava, pentru compoziția $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ din sistemul $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ obținea o temperatură critică $T_C = 30$ K. [77]

În același an, au fost identificați noi compuși supraconductori și în cadrul sistemelor Bi-Sr-Ca-Cu-O și Tl-Ba-Ca-Cu-O, pentru compușii $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_{6+x}$ și $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+x}$ obținându-se temperaturi critice de 105 K, respectiv 110 K. [78,79]

În anul 1993 Schilling & Cantoni descoperă în cadrul sistemului Hg-Ba-Ca-Cu-O compusul cu formula generală $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$, sau pe scurt compusul (Hg-1223) cu o temperatură critică $T_C \sim 133$ K [80]. Ulterior, prin aplicarea unei presiuni de aproximativ 30 GPa temperatura de tranziție a acestui material a fost crescută până la ~ 164 K. [81]

Începând cu anul 2006 au fost descoperite noi clase de materiale supraconductoare pe bază de lantanide (La, Pr, Nd, Ce, Sm), metale tranziționale (Mn, Fe, Co, Ni) și elemente pentavalente (P, As) de tip LaFePO și respectiv $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$; pentru compoziția $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ se obținea o temperatură critică $T_C \sim 26$ K, respectiv 43 K la presiune ridicată, acesta fiind primul compus non-cuprat cu temperatura critică mai mare decât diborura de magneziu MgB_2 , compus descoperit în anul 2001 cu $T_C \sim 39$ K. [64,82,83,84]

Din această clasă de materiale se remarcă compusul $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ pentru care se înregistrează cea mai ridicată temperatură critică cunoscută până în prezent ($T_C \sim 55$ K), cu excepția compușilor pe bază de oxid de cupru. [85]

Evoluția descoperirii celor mai importante materiale și clase de materiale supraconductoare precum și temperatura critică a acestora este prezentată sintetic în figura 1.18.

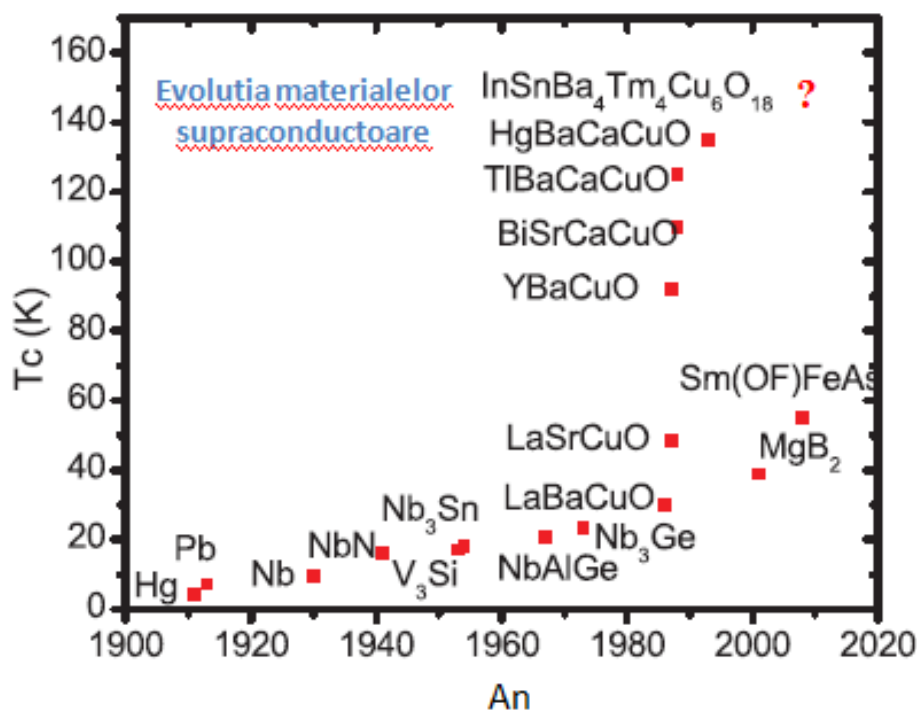


Figura 1.18: Evoluția materialelor supraconductoare;

Compusul $\text{InSnBa}_4\text{Tm}_4\text{Cu}_6\text{O}_{18+}$ este un compus multifazic cu $T_c \sim 150$ K, (Patent No.: US60/809, 267). [59]

1.2.2.6. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$

Materialele supraconductoare cu temperatură critică ridicată (HTS - High Temperature Superconductors) de tip cuprați, sunt supraconductori de ordinul II ce prezintă fenomenul de supraconductibilitate la temperaturi mai mari decât temperatura de 30 K. [86,87]

Compusul $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ prezintă o structură de tip perovskit descrisă de grupul spațial $Pmmm$, ce aparține sistemului Y-Ba-Cu-O fiind cunoscut în literatura de specialitate ca YBCO și face parte din categoria materialelor supraconductoare de tip p , în care conducția se face prin vacanțe de oxigen, având temperatura critică $T_c \sim 93$ K. [45,88,89]

În funcție de concentrația de oxigen ($0 \leq \delta \leq 1$), YBCO prezintă o stoichiometrie ce variază de la $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (structură tetragonală nesupraconductoare), la $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (structură ortorombică supraconductoare), o structură stratificată în care planele de Y și BaO sunt poziționate alternativ în direcția axei c , între planele de CuO_2 constitutive (figura 1.19).

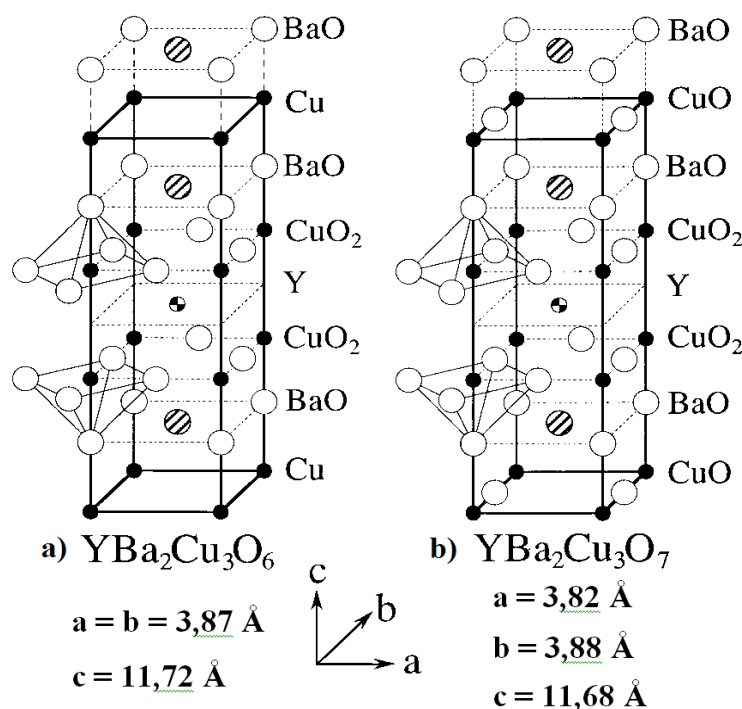


Figura 1.19: Structura cristalografică a YBCO;
a) structură tetragonală; b) structură ortorombică. [90]

YBCO prezintă caracter puternic anizotrop având parametrul c de aproximativ trei ori mai mare decât parametrii a și b ai celulei elementare. De asemenea, în fază supraconductoare curentul electric este mult mai bine condus în planul $a - b$ decât în direcția axei c . [91,92]

Nu toate compozițiile ce se formează în sistemul Y-Ba-Cu-O prezintă proprietăți supraconductoare (figura 1.20), diferențele fiind date de stabilitatea și structura acestora.

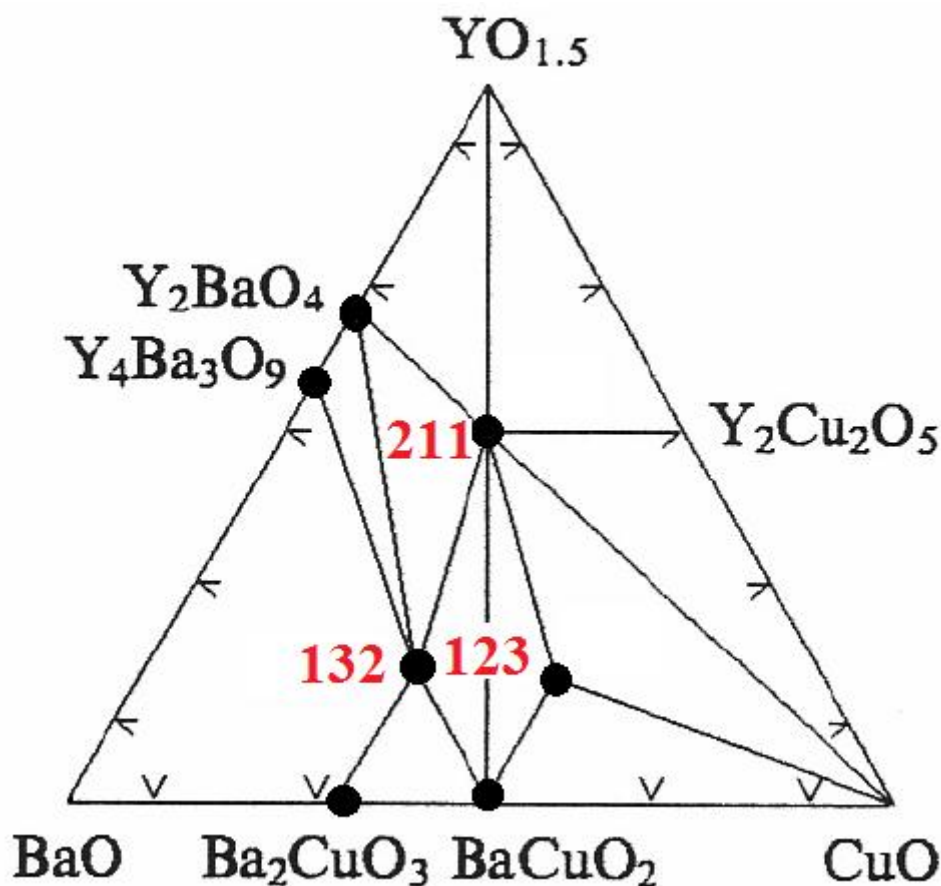


Figura 1.20: Diagrama de echilibru termic fazal a sistemului ternar BaO-Y₂O₃-CuO. [93]

Faza supraconductoare (123) se poate obține în funcție de condițiile termodinamice (temperatură, presiune oxigen), fie prin reacții de difuzie solid-solid în apropierea domeniului de fază (132), fie prin difuzie solid-lichid în regiunea de fază (211). Temperatura și presiunea de oxigen au un rol important în obținerea și stabilizarea fazei policristaline (123). [93]

Pentru obținerea filmelor subțiri de YBCO, în funcție de metoda de creștere utilizată, Hammond și Bormann au obținut experimental o diagramă de echilibru presiune-temperatură în care sunt date condițiile de temperatură și presiunea parțială de oxigen pentru care filmele sunt stabile din punct de vedere termodinamic (figura 1.21).

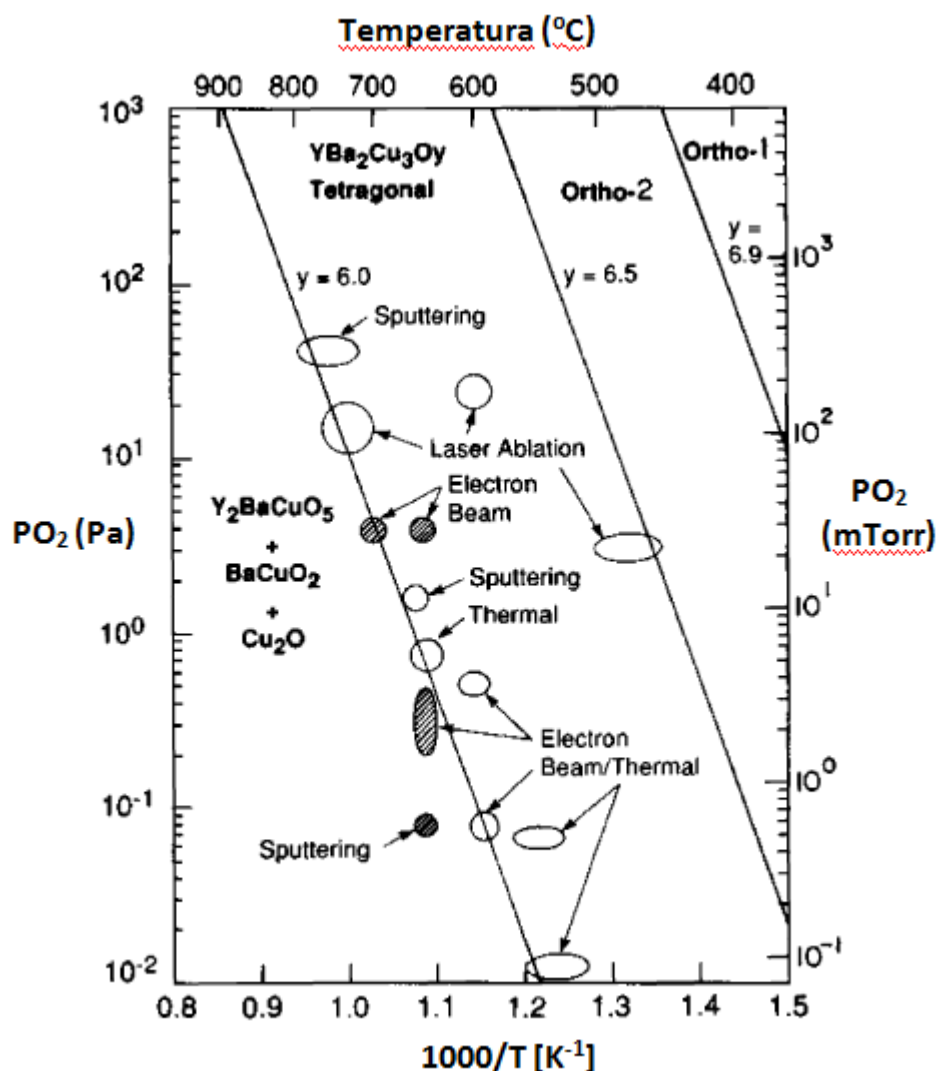


Figura 1.21: Condițiile de stabilitate termodinamică pentru obținerea filmelor de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ în funcție de metoda de creștere utilizată. [94,95]

Din diagrama de echilibru presiune de oxigen - temperatură se observă un prag de stabilitate termodinamică determinat de presiunea critică a oxigenului. Astfel, în cazul în care presiunea parțială de oxigen în timpul creșterii este mai mică decât acesta, YBCO se descompune în Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 și Cu_2O .

În ceea ce privește creșterea filmelor de YBCO, se consideră formarea structurii $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ deasupra acestui prag de stabilitate termodinamică conform diagramei, pentru o presiune de oxigen cuprinsă între $10 \div 200$ mTorri în jurul temperaturii de 700°C . [96]

Filme epitaxiale de YBCO pot fi obținute *in-situ* prin diferite tehnici de depunere fizice sau chimice conform diagramei. Prin aceste tehnici de creștere se obțin structuri de compoziție $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pentru $0,65 < \delta \leq 1$, o structură tetragonală nesupraconductoare indicată pe diagrama de stabilitate termodinamică chiar lângă linia de descompunere. Materialul cu proprietăți supraconductoare corespunde formulei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pentru $0 \leq \delta < 0,65$, structură ce poate fi obținută prin saturarea cu oxigen a rețelei depuse printr-un tratament termic post-depunere în atmosferă de oxigen. În practică, pentru a se obține structura ortorombică supraconductoare este necesară introducerea unei presiuni de până la 1 bar (~ 760 Torri) în timpul răcirii filmului. [94]

Majoritatea rezultatelor notabile reprezentate prin temperatura de tranziție ridicată și prin curentul critic ridicat ($\sim 2 \div 5 \text{ MA/cm}^2$ la 77 K pentru $H = 0$) se obțin deasupra limitei de stabilitate termodinamică a compusului.

Parametrii de depunere (presiunea parțială de oxigen, temperatura, viteza de depunere) necesari obținerii unor filme epitaxiale de YBCO cu proprietăți superioare trebuie astfel optimizați pentru ca procesul de creștere să aibă loc în condiții apropiate de echilibru termodinamic. [94]

De aceea, este necesar ca răcirea filmului să se facă concomitent cu creșterea presiunii parțiale a oxigenului pentru a crește conținutul în oxigen al filmului până la o valoare cât mai apropiată ($\delta = 0,1$), valoare considerată optimă pentru a obține faza ortorombică cu proprietăți supraconductoare. [95]

Experimental, s-a determinat evoluția temperaturii critice pentru YBCO în funcție de deficitul de oxigen din structură (figura 1.22).

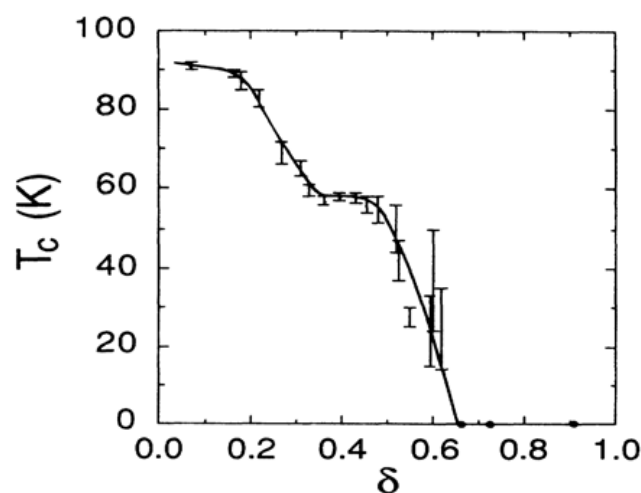


Figura 1.22: Temperatura de tranziție pentru YBCO în funcție de conținutul de oxigen din structură. [92]

Pentru o valoare ($\delta = 0 \div 0,2$) temperatura critică înregistrează o evoluție aproximativ constantă cu o tranziție în jurul valorii de 90 K. Cu creșterea valorii δ are loc o descreștere continuă a temperaturii critice. În intervalul ($0,35 < \delta < 0,45$), T_c înregistrează o valoare constantă (~ 56 K), iar pentru ($\delta > 0,5$) temperatura critică scade rapid atingând zero pentru valoarea ($\delta = 0,65$).

În figura 1.23, este prezentată tranziția de fază de la structura ortorombică supraconductoare la cea tetragonală nesupraconductoare în funcție de deficitul de oxigen.

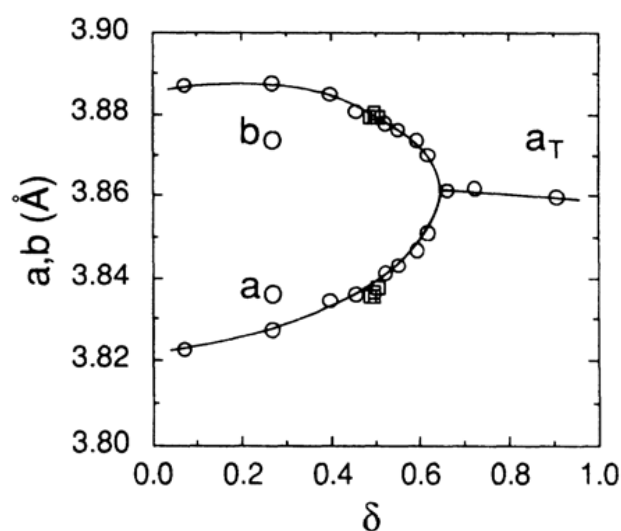


Figura 1.23: Tranziția de fază pentru YBCO în funcție de deficitul de oxigen din structură. [92]

În figură sunt notați cu a_O și b_O parametrii celulei elementare pentru faza ortorombică, iar cu a_T este notat parametrul celulei elementare pentru faza tetragonală. Tranziția de la structura ortorombică la cea tetragonală corespunde aceleiași valori ($\delta = 0,65$) pentru care dispare supraconductibilitatea unei probe. Pentru ($\delta = 0,65$) încă mai există fază ortorombică, în schimb, pentru ($\delta = 0,66$), proba devine tetragonală și nu mai prezintă supraconductibilitate.

În figura 1.24, este prezentată evoluția parametrului c în funcție de deficitul de oxigen din structură.

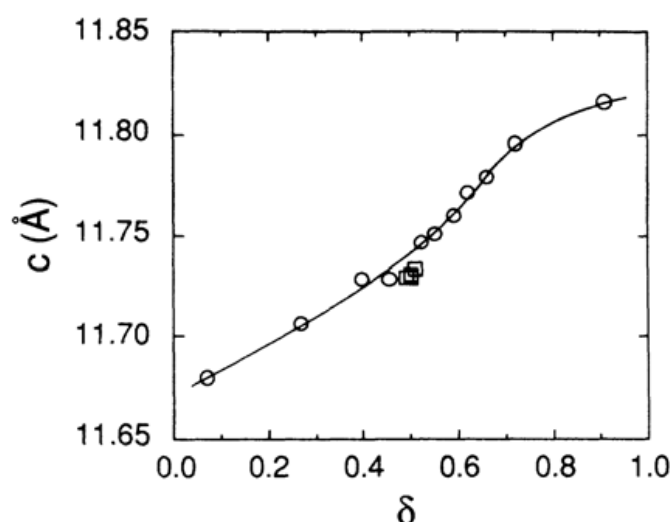


Figura 1.24: Variația parametrului c pentru YBCO în funcție de deficitul de oxigen din structură. [92]

Se poate observa că, o dată cu creșterea deficitului de oxigen din structură, are loc o creștere a parametrului c de la valoarea de 11,68 Å ($\delta = 0,1$) corespunzătoare structurii ortorombice supraconductoare, la o valoare de 11,82 ÷ 11,83 Å, valoare ce corespunde structurii tetragonale nesupraconductoare. [92,97]

În concluzie, oxigenul nu influențează doar stoichiometria ci și proprietățile electrice finale ale filmelor de YBCO.

II. Tehnici de obținere și de caracterizare a filmelor subțiri micro- și nanostructurate

În cadrul acestui capitol sunt prezentate tehnicile experimentale folosite pentru obținerea și caracterizarea filmelor subțiri perovskitice micro- și nanostructurate de $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0; 0,06$) și $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

2.1. Tehnici de creștere a filmelor subțiri

Necesitatea continuă de miniaturizare a sistemelor electronice a devenit o mare provocare pentru oamenii de știință, prin dezvoltarea și/sau optimizarea continuă a tehnicilor de obținere și structurare a noi materiale sub formă de straturi/filme subțiri cu proprietăți superioare aceluiași compoziții sub formă volumică “bulk”.

Cele mai cunoscute metode chimice și fizice de creștere a filmelor subțiri sunt: depunerea chimică din soluție (Chemical Solution Deposition - CSD), depunerea chimică din fază de vapori din compuși organo-metalici (Metalorganic Chemical Vapor Deposition - MOCVD), epitaxia din fază lichidă (LPE), co-evaporare, epitaxia cu fascicul molecular (Molecular Beam Epitaxy - MBE), pulverizare (Sputtering), respectiv depunerea laser pulsată (Pulsed Laser Deposition - PLD). [19,94]

2.1.1. Depunerea laser pulsată

2.1.1.1. Introducere

Depunerea laser pulsată sau, într-o formulare doar parțial corectă - ablația cu laser (PLD) este o tehnică des utilizată pentru creșterea filmelor subțiri. În linii mari această tehnică cuprinde două etape: evaporarea materialului dintr-o țintă și apoi condensarea particulelor și fragmentelor vaporizate pe un colector/substrat situat în fața țintei la o anumită distanță, formându-se astfel filmul subțire. Termenul de ablație provine din limba latină „ablatum”, care se traduce prin îndepărtare sau înlăturare de material. [98,99]

Depunerea de filme subțiri prin metoda PLD a început la scurt timp după realizarea tehnologică a primului laser de către Maiman, în anul 1960.

Smith și Turner au folosit un laser cu rubin pentru a depune primele filme subțiri în anul 1965, trei ani mai târziu după ce Breech și Cross au studiat vaporizarea și excitarea cu ajutorul laserului a atomilor de pe suprafețe solide. În acele momente filmele obținute prin PLD erau încă inferioare celor obținute prin MBE sau CVD.

În perioada anilor 1980 au fost obținute rezultate remarcabile în fabricarea straturilor/filmelor subțiri prin PLD. Descoperirea cea mai importantă a avut loc în 1987 când Dijkkamp și Venkatesan au depus un film subțire de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, supraconductor de temperaturi înalte cu proprietăți superioare filmelor de YBCO obținute prin tehnici alternative. Din acest moment, tehnica de depunere cu laseri pulsați devine o tehnică utilizată cu succes pentru obținerea filmelor subțiri cristaline de înaltă calitate precum: oxizi ceramici, nitruri, multistraturi metalice și diferite super-rețele. De la începutul anilor 1990, dezvoltarea tehnologiei laserilor cum ar fi apariția laserilor cu frecvență de repetiție mare și durată scurtă a pulsurilor, a făcut ca PLD să devină un instrument competitiv în ceea ce privește creșterea filmelor subțiri cu stoichiometrie complexă. [100-103]

Depunerea prin ablație cu laser este o tehnică ce poate fi aplicată unei game largi de materiale cum ar fi: materiale supraconductoare [102-108], metale [109,110], semiconductori și dielectrics [111-114], materiale piezoelectrice [115-119], feroelectrice [15,33,36,120-127], nitruri și carburi [128-135], compuși binari sau ternari oxidici [136,137], polimeri [138,139], respectiv materiale biocompatibile [140,141].

2.1.1.2. Instalația experimentală

În figura 2.1, este prezentată schema de principiu a unui dispozitiv experimental PLD. La intrarea în incintă, fasciculul laser este focalizat pe țintă cu ajutorul unei lentile convergente. Dacă fluența laser incidentă (energia/suprafața spotului) depășește o valoare minimă numită (valoare prag) de formare a plasmei, în zona de interacție cu

ținta materialul acesteia este topit (vaporizat). În vaporii obținuți se inițiază o plasmă care evoluează perpendicular pe suprafața țintei.

Particulele ce alcătuiesc plasma (atomi, ioni, electroni) se deplasează către substratul încălzit unde condensează și formează stratul subțire, procesul putând avea loc fie în vid, fie în atmosferă de gaz inert sau reactiv.

Atunci când depunerea se face într-un gaz chimic reactiv, substanța ablată interacționează cu moleculele gazului, iar compoziția filmului depus poate diferi de cea a materialului țintei de la care s-a plecat.

Incintele în care au loc astfel de depuneri sunt prevăzute cu robinete care permit schimbarea gazului de lucru precum și reglarea presiunii. Un sistem de pompe (preliminară și de vid înalt) asigură vidarea incintei. [142-144]

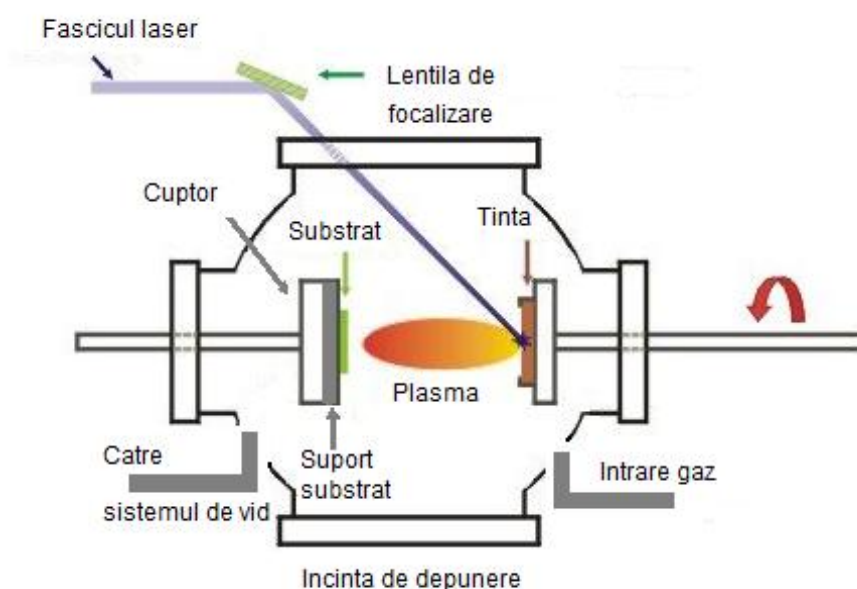


Figura 2.1: Schema dispozitivului experimental PLD. [145]

Intensitatea foarte mare a fasciculului laser ($\sim 10^8 \text{ W/cm}^2$) permite evaporarea oricărui material ce absoarbe radiația laser. În plus, aceste fascicule laser de scurtă durată produc o vaporizare instantanee a materialului țintei ceea ce asigură păstrarea stoichiometriei acestuia în stratul subțire depus. Acesta este un mare avantaj al PLD în raport cu alte tehnici de depunere a straturilor subțiri deoarece permite folosirea chiar și a unor materiale (ținte) chimic complexe.

Pentru a asigura păstrarea stoichiometriei prin conservarea cantității de oxigen, depunerile de oxizi prin tehnica laser sunt realizate în prezența oxigenului. Calitatea straturilor depuse depinde de mai mulți parametri ajustabili cum ar fi: energia fasciculului laser, presiunea gazului folosit în timpul depunerii, distanța țintă-substrat, precum și de temperatura substratului.

Energia laserului trebuie să depășească pragul de ablație pentru a se forma plasma, însă un fascicul de energie prea mare va extrage agregate, particule de dimensiuni mari de ordinul micronilor care se depun pe substrat, crescând astfel rugozitatea stratului depus. Interacțiunea radiației laser cu ținta (solidă) este complexă, deoarece energia electromagnetică este transformată în energie termică, chimică și mecanică, provocând excitarea electronică, vaporizarea și ablația materialului. Toate aceste fenomene depind atât de energia și frecvența pulsurilor laserului, cât și de proprietățile optice, termodinamice și morfologice ale țintei. [142]

Depunerea laser pulsată poate fi asistată de o descărcare de radio-frecvență în gaz (O_2 sau N_2), aceasta având ca efect creșterea reactivității speciilor din plasmă (figura 2.2). În cazul în care depunerea este însoțită de plasma de radio-frecvență, metoda se va numi depunere laser pulsată asistată de radio-frecvență (RF-PLD).

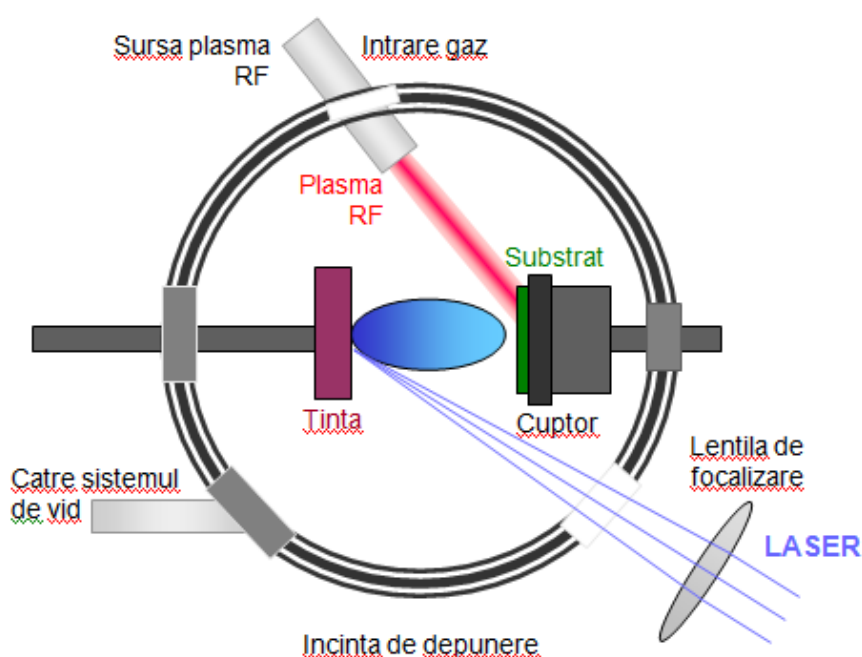


Figura 2.2: Sistemul de depunere RF-PLD. [101,126,127]

2.1.1.3. Fenomene fizice implicate în PLD

Pentru a se obține un efect al ablației semnificativ este necesar ca materialul țintei să aibă un coeficient de absorbție ridicat pentru lungimea de undă folosită. Majoritatea oxizilor au coeficienți de absorbție ridicați în domeniul ultraviolet (200 ÷ 400 nm), de aceea sunt folosiți laseri pulsați care emit în acest domeniu de lungimi de undă.

În prezent, sunt utilizați frecvent două tipuri de laseri: laserul cu corp solid și laserul cu excimeri. Lungimile de undă tipice implicate în PLD sunt lungimile de undă ale laserilor cu excimeri la 248 și 193 nm, armonicile a treia și a patra ale laserului cu solid Nd:YAG la 265 și 355 nm, dar pot fi folosite și lungimile de undă la 532 și respectiv 1064 nm. [142]

Interacția dintre radiația laser incidentă și un material solid este complicată datorită faptului că procesele de absorbție și cele de îndepărtare ale materialului din țintă (figura 2.3), sunt caracterizate la rândul lor de (cinci) etape succesive de desfășurare, etape care însă pot apărea uneori chiar simultan. [99,146]

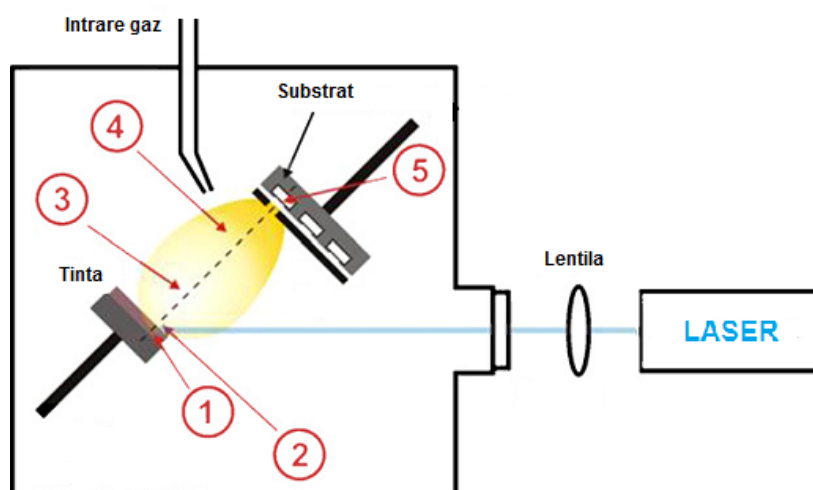


Figura 2.3: Principalele procese implicate în PLD [146]: ①. Acțiunea radiației laser asupra țintei - absorbție inițială; ②. Încălzirea suprafeței țintei, evaporarea materialului ablat din țintă și formarea norului de plasmă (expansiune 1D); ③. Încălzirea și ionizarea norului de plasmă (expansiune 3D); ④. Încetinirea plasmelor datorită presiunii mari a gazului ambiant; ⑤. Nucleația/condensarea și creșterea filmului pe suprafața substratului.

Absorbția radiației laser la suprafața țintei solide joacă un rol important în ceea ce privește eficiența procesului de ablație. Absorbția depinde de lungimea de undă, unghiul de incidență și de caracteristicile de material (absorbțivitatea materialului țintei). Radiația UV prezintă o reflectivitate scăzută pentru multe metale spre deosebire de radiația IR. Acesta este unul dintre motivele pentru care laserii ce emit în ultraviolet sunt foarte atractivi pentru procesarea de materiale prin PLD. [147]

Radiația incidentă este absorbită prin tranziții electronice în solid. În cazul metalelor și semiconductorilor radiația laser produce electroni liberi, iar în cazul unui izolator este absorbită prin tranzițiile interbandă sau datorită prezenței impurităților. Pentru energii mai mici decât energia benzii interzise materialele izolatoare sunt transparente.

Un profil tipic al intensității luminii laser poate fi descris conform legii Lambert-Beer:

$$I(z)=(1-R) \cdot I_0^{-\alpha x} \quad (2.1)$$

- unde: I_0 = Energie / Timp · Suprafață; R - reprezintă reflectivitatea iar α - coeficientul de absorbție.

Reflectivitatea se poate schimba în timpul procesării laser datorită creșterii rugozității suprafeței țintei ce se produce după fiecare puls laser. Încălzirea inițială a țintei conduce la o evaporare a materialului, care, în prima etapă constă din atomi, însă pot fi emiși și ioni, respectiv electroni. Datorită faptului că încălzirea are loc foarte rapid, la suprafață se pot atinge temperaturi foarte mari.

Pe măsură ce temperatura la suprafață crește, procesul de ejectare al materialului se poate schimba de la evaporare și fierbere, la vaporizare explozivă, proces prin care se pot elibera micro- și nanoparticule. [99]

Radiația laser este parțial absorbită și transmisă prin plasma țintei care continuă să absoarbă energie și începe să expandeze în direcție opusă țintei (absorbția radiației laser furnizează suficientă energie cinetică pentru ca expansiunea plasmăi să aibă loc).

După terminarea pulsului laser un strat format dintr-un gaz dens cu o grosime de până la 100 de microni se propagă dinspre suprafața țintei.

Tipic pentru PLD cu fluențe cuprinse între 1 și 10 J/cm², randamentul de ablație se situează în jurul valorilor de $10^{15} \div 10^{16}$ atomi per puls. [148]

După terminarea fiecărui puls laser plasma expandează adiabatic în toate cele trei direcții (figura 2.4). Dacă expansiunea are loc în vid, atomii din plasmă se vor deplasa cu viteză constantă.

Expansiunea plasmei de ablație într-un mediu gazos implică interacții adiționale între particulele din plasmă și atomii, respectiv moleculele gazului introdus, dinamica plasmei fiind puternic influențată de presiunea gazului ambient.

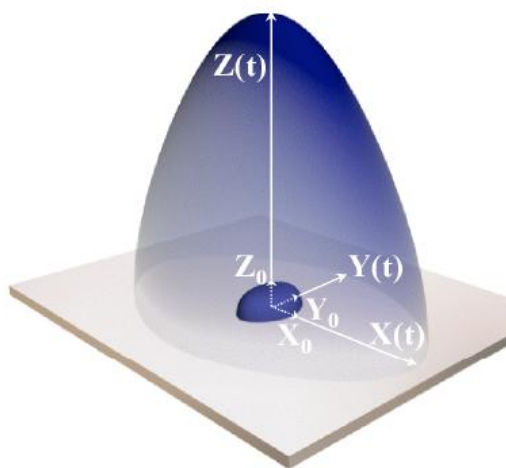


Figura 2.4: Geometria plasmei după modelul Anisimov; Axele X(t), Y(t) și Z(t) reprezintă cele trei direcții de expansiune ale plasmei la un anumit timp (t), axa Z fiind considerată normala la suprafață. [149]

Astfel, plasma poate fi descrisă ca fiind formată din două componente - o componentă rapidă și una lentă. Inițial, plasma va expanda rapid însă, la presiuni mari, particulele din plasmă sunt încetinite datorită faptului că interacționează cu gazul ambient pierzând energie cinetică înainte ca acestea să ajungă pe substrat. Parametrii de depunere trebuie optimizați astfel încât energia particulelor din plasmă să fie suficient de ridicată pentru a ajunge pe substrat și să înceapă procesul de nucleație/cristalizare. [99,150]

Înainte de intrarea în incintă fasciculul laser trece printr-o lentilă convergentă care permite reglarea dimensiunii spotului laser pe țintă și deci a fluenței acestuia.

Cu fiecare puls al laserului, din țintă este extras material, ducând la apariția unor mici „cratere” pe suprafața acesteia. Pentru a proteja ținta este necesară schimbarea continuă a locului unde are loc impactul dintre fasciculul laser și suprafața țintei. Aceasta se face fie cu ajutorul unui scaner ce deplasează fasciculul laser pe toată suprafața țintei, fie schimbând poziția țintei în raport cu fasciculul laser, prin rotație și translație. Ambele metode permit obținerea unei depuneri omogene pe toată suprafața substratului.

Interacțiunea radiației laser cu ținta induce progresiv schimbări morfologice și chimice la suprafața acesteia. Segregarea componentelor pe suprafață, formarea structurilor periodice tip “valuri” (ripples) sau a structurilor conice sunt adesea observate pe țintă după un anumit timp de iradiere. Aceste modificări ale suprafeței țintei pot provoca modificări în compoziția straturilor depuse, descreșterea vitezei de depunere și creșterea densității de particule mari provenite de pe țintă, particule ce nu au fost vaporizate în timpul pulsului laser.

Neomogenitatea în grosime a stratului depus prin PLD este o problemă indusă de unidirecționalitatea plasmei. Teoretic, particulele sunt scoase perpendicular pe țintă indiferent de unghiul de incidență al fasciculului laser. În realitate, de multe ori se observă o înclinare a norului de plasmă față de fasciculul laser care face un unghi de incidență nenul față de normala la suprafața țintei. Această deviație este atribuită neomogenității țintei având în vedere că se pot forma structuri conice sau cratere imediat după impactul fasciculului laser cu ținta. Cum poziția substratului este în general paralelă cu cea a țintei, această înclinare a direcției plasmei formate determină apariția unei variații în grosime a stratului depus. De cele mai multe ori se preferă un unghi de incidență al fasciculului laser pe țintă de 45° .

Deplasarea fasciculului laser se poate face cu ajutorul unui scaner care cuprinde două oglinzi independente ce se pot roti pentru a putea modifica cu ușurință unghiul de incidență al fasciculului laser. Poziția țintei poate fi modificată atât în plan orizontal cât și în plan vertical și astfel se poate schimba regiunea de impact a laserului cu suprafața acesteia. Pentru alte geometrii fasciculul laser este menținut fix iar ținta efectuează o mișcare compusă - rotație și mișcare pe verticală. Mișcarea țintei se face mecanic cu ajutorul unui motor electric.

Pentru a diminua influența acestei surse de neomogenitate, atât în înclinarea norului de plasmă în raport cu direcția fascicului laser, cât și pentru evitarea inducerii de defecte structurale și neuniformități în stratul depus, se recomandă șlefuirea/lustruirea periodică a suprafeței țintei prin procedee mecanice sau chimice. De asemenea, pentru a obține filme subțiri cu o rugozitate scăzută, fără conglomerate superficiale pe suprafață, se pot monta între țintă și substrat filtre, aperturi sau măști, care să rețină particulele de dimensiuni mari, dar care să permită trecerea atomilor și moleculelor din plasmă.

Energia fascicului laser este măsurată în cele mai multe cazuri cu ajutorul unui bolometru plasat la ieșirea fascicului laser. Bolometrul este un dispozitiv care transformă energia radiației electromagnetice absorbite în căldură. Variația temperaturii măsurate este proporțională cu puterea radiației laser absorbite. În timpul procesului de depunere a straturilor subțiri numai o mică fracțiune din fascicul este direcționată și captată de bolometru.

Fluența laserului este o mărime mult mai semnificativă decât energia. Definită ca energie pe unitatea de suprafață, fluența se măsoară determinând aria spotului la nivelul suprafeței țintei. Pentru a determina această arie se poate folosi o hârtie fotosensibilă (termosensibilă) așezată pe suprafața țintei, iar fasciculul laser este lăsat să cadă în diferite locuri. Ulterior aria se măsoară cu ajutorul unui microscop optic.

În instalațiile echipate cu scanere, unghiul de incidență al fascicului laser pe țintă este modificat, deci și aria spotului se modifică. În instalațiile în care fasciculul laser rămâne fix, aria se menține constantă. [142]

2.1.1.4. Creșterea filmelor subțiri. Modele de creștere

În cadrul metodelor de depunere prin ablație cu laseri pulsați, creșterea filmului nu are loc la echilibru termodinamic. Datorită difuziei superficiale limitate materialul depus nu se poate rearanja astfel încât să se minimizeze energia suprafeței, în special în cazul unei creșteri 3D.

Termodinamic, echilibrul dintre energia liberă a suprafeței filmului (γ_F), a suprafeței substratului (γ_S) și a interfeței dintre film și substrat (γ_I), determină orientarea filmului, morfologia și proprietățile fizice ale acestuia.

În funcție de condițiile termodinamice există patru moduri de creștere (figura 2.5) și anume:

- stratificată (Frank-van der Merwe);
- creștere insulară (Volmer-Weber);
- stratificată urmată de creștere insulară (Stranski-Krastanov);
- creștere pe terase (step-flow growth).

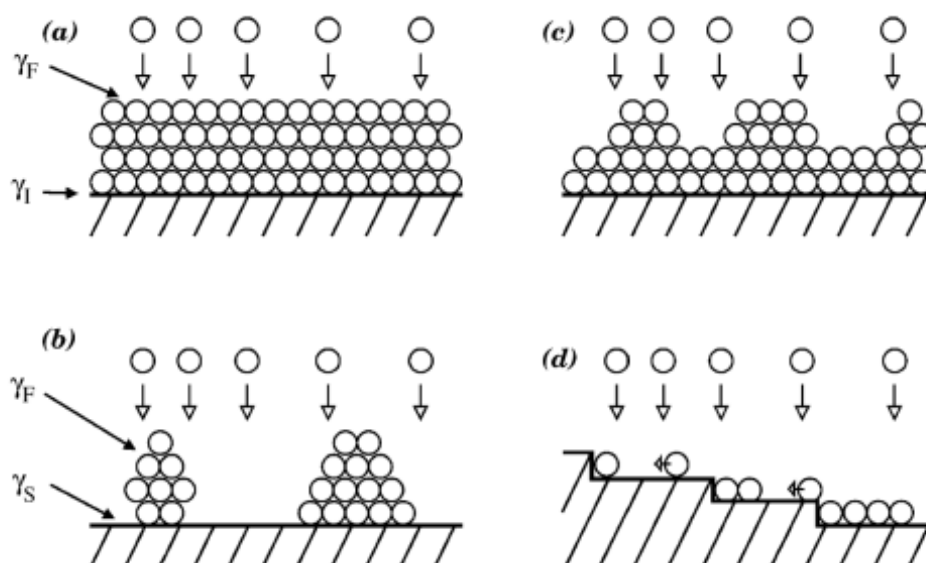


Figura 2.5: Reprezentare schematică asupra modurilor de creștere: a) creștere Frank-van der Merwe; b) creștere Volmer-Weber; c) creștere Stranski-Krastanov; d) creștere pe terase (step-flow growth). [151-153]

a) *Creștere stratificată* sau *Frank-van der Merwe*: energia totală a suprafeței substratului „udat” de film (γ_S), considerată prin ($\gamma_F + \gamma_I$) este mai mică decât energia substratului liber (neudat). Astfel, aderența puternică între film și substrat reduce (γ_I) prin îndeplinirea condiției ($\gamma_S < \gamma_F + \gamma_I$), rezultând o creștere bidimensională, creșterea următorului strat nu va începe până când stratul anterior nu va fi complet. [152,153]

b) *Creștere insulară sau Volmer-Weber*: atunci când nu există unire între film și substrat energia liberă a suprafeței substratului este mai mare decât energia liberă a suprafeței filmului ($\gamma_S > \gamma_F + \gamma_I$), rezultând o creștere tridimensională cu formare de insule. [152,153]

c) *Creșterea strat cu strat urmată de creștere insulară sau Stranski-Krastanov* reprezintă o creștere combinată între tipul de creștere 2D (*Frank van der Merwe*) și respectiv 3D (*Volmer-Weber*).

Acest tip de creștere începe cu formarea unor straturi intermediare bidimensionale complete urmând ca, ulterior, să aibă loc creșterea de insule pe suprafața acestora. [152,153]

d) Atunci când depunerea filmelor subțiri epitaxiale se face pe substraturi terasate (obținute prin procedee chimice sau termice), intervine cel de-al patrulea mod de creștere bidimensional și anume *creșterea pe terase (step-flow growth)*. Pentru lățimi ale teraselor mai mici decât lungimea de difuzie, atomii adsorbiți au energie suficientă pentru a difuza pe întreaga terasă, treptele acționează ca puncte de nucleație pentru creșterea stratului până la următoarea terasă, reluându-se apoi procesul de difuzie de-a lungul acesteia. [154-157]

Creșterea orientată pe o anumită direcție a unui film subțire pe un substrat se numește creștere epitaxială. Creșterea epitaxială poate fi: creștere homoepitaxială când materialul depus este același cu substratul pe care se face depunerea, sau creștere heteroepitaxială când materialul depus este diferit de cel al substratului utilizat. [158]

2.1.1.5. Avantaje și dezavantaje ale metodei de creștere de filme subțiri prin PLD

Ablația cu laser este o metodă des folosită pentru obținerea filmelor subțiri deoarece prezintă numeroase avantaje comparativ cu alte metode fizice sau chimice de depunere și anume: [146,159]

- sursa de energie (laserul) este exterioară, fiind independentă de mediul în care se face depunerea;
- depunerea poate avea loc în vid, în atmosferă de gaz reactiv sau gaz inert;

- în timpul ablației se menține transferul stoichiometric de material de la țintă la substrat;

- atomii și ionii din plasmă au energii cinetice suficiente pentru a asigura un coeficient de adeziune mare, de mobilitate la suprafața substratului, de nucleație și cristalizare a filmului subțire astfel încât nu este nevoie să se folosească temperaturi foarte mari pentru încălzirea substratului;

- posibilitatea de a modifica *in-situ* materialul depus prin schimbarea poziției suportului pentru ținte fără a fi nevoie să se deschidă camera de reacție, ceea ce ar introduce contaminări;

- rată de depunere ridicată;

- procesul de depunere poate fi controlat din exterior astfel încât fluența laser, aria spotului laser, energia de iradiere, temperatura substratului și presiunea de lucru pot fi ușor setate și monitorizate;

- existența unor metode de analiză *in-situ* a structurii suprafeței filmului în timpul depunerii cum este difracția prin reflexie de electroni cu energie ridicată (Reflection High-Energy Electron Diffraction - RHEED);

- prin această tehnică, tratamentele termice în gaz pentru filmele obținute sunt posibile atât *in-situ* cât și *ex-situ*.

Dezavantajul major al metodei de depunere prin ablație cu laser îl reprezintă apariția pe suprafața filmului a unor conglomerate, părți din țintă ce nu au fost transformate în vapori în timpul depunerii, fenomen ce afectează calitatea acestuia. Toate aceste conglomerate distrug local microstructura materialului depus, reduc uniformitatea influențând negativ proprietățile optice, electrice și magnetice ale filmelor obținute. [142,146,159]

Soluțiile găsite pentru eliminarea acestui inconvenient pot fi: alegerea potrivită a materialului țintei în raport cu lungimea de undă la care absoarbe radiația laser, rotirea și translatarea țintei față de fasciculul laser pe durata procesului de depunere pentru obținerea unei ablații uniforme a materialului țintei [160,161], alegerea unei distanțe potrivite între țintă și substrat (de cele mai multe ori densitatea conglomeratelor descrește cu creșterea distanței între țintă și substrat) [147].

Au fost testate și alte tehnici pentru scăderea rugozității filmelor respectiv: folosirea unei tehnici de ablație cu doi laseri [139,162], ablația laser din două ținte folosind împărțirea fasciculului laser în două fascicule ce se încrucișează și lovesc două ținte din același material [163,164], depunerea de filme subțiri folosind o altă orientare a substratului, paralel cu plasma laser [165], aplicarea de filtre mecanice între țintă și substrat care produc deflexia sau încetinirea conglomeratelor fără a bloca transmisia atomilor și moleculelor din plasmă [166], fragmentarea conglomeratelor cu ajutorul unui fascicul laser adițional ce se propagă paralel cu suprafața substratului [147].

În concluzie, tehnica de depunere cu laseri pulsați este simplă, fiind una dintre cele mai accesibile tehnici de obținere a filmelor subțiri din punct de vedere al dispozitivului experimental. Mecanismele ce duc la ablația și depunerea de material pe substrat depind atât de caracteristicile laserului, cât și de proprietățile optice, morfologice și termodinamice ale materialului țintei.

În această teză, pentru creșterea filmelor subțiri perovskitice stoichiometrice de $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0; 0,06$) s-a folosit un laser tip Nd:YAG ce lucrează la diferite lungimi de undă (1,06 μm , 532 nm, 355 nm, 265 nm), cu o durată a pulsului ($\tau \sim 5 \div 7$ ns). Lungimea de undă utilizată pentru depunerea filmelor subțiri de $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$ a fost de 265 nm.

Pentru creșterea filmelor subțiri perovskitice de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ cu proprietăți supraconductoare, s-a folosit un laser cu excimeri (ArF) ce lucrează la o lungime de undă de 193 nm.

Camera de reacție a sistemului PLD este conectată la un sistem de vid ce permite obținerea de presiuni de până la 10^{-5} Pa (figura 2.6). În interiorul camerei de iradiere este montat un sistem multițintă pe axul unui motor. În felul acesta ținta poate fi rotită și translatată în timpul procesului de iradiere, pentru a se evita formarea de cratere pe suprafața acesteia. Suportul substratului este montat plan paralel cu cel al suprafeței țintei, printr-un sistem care permite varierea distanței țintă-substrat.

La sistemul de depunere a fost adaptat un dispozitiv de plasmă RF cu descărcare în gaz (O_2), susținută între doi electrozi plan-paraleli situați într-o incintă

separată de camera de depunere. Plasma generată în oxigen expandează în incinta de reacție printr-o duză, speciile generate fiind orientate către substrat.



Figura 2.6: Imagine de ansamblu a incintei de depunere PLD la care a fost adaptată sursa de RF. [167]

2.2. Tehnici de caracterizare a filmelor subțiri

2.2.1. Determinări morfologice

2.2.1.1. Microscopie de forță atomică

Principiul de funcționare al microscopiei de forță atomică (AFM - Atomic Force Microscopy) constă în utilizarea forțelor de interacție între un dispozitiv de scanare alcătuit dintr-un cantilever pe care este prins un vârf ascuțit și suprafața unei probe. Vârful are o lungime de câțiva microni și un diametru de aproximativ 100 Å, iar cantileverul are o lungime cuprinsă între 100 ÷ 200 μm. Forțele ce apar între vârf și suprafața probei de analizat provoacă o curbare/deformare a cantileverului, aceasta fiind măsurată cu ajutorul unui detector prin intermediul unui laser și transpusă într-o imagine topografică a suprafeței (figura 2.7). [168,169]

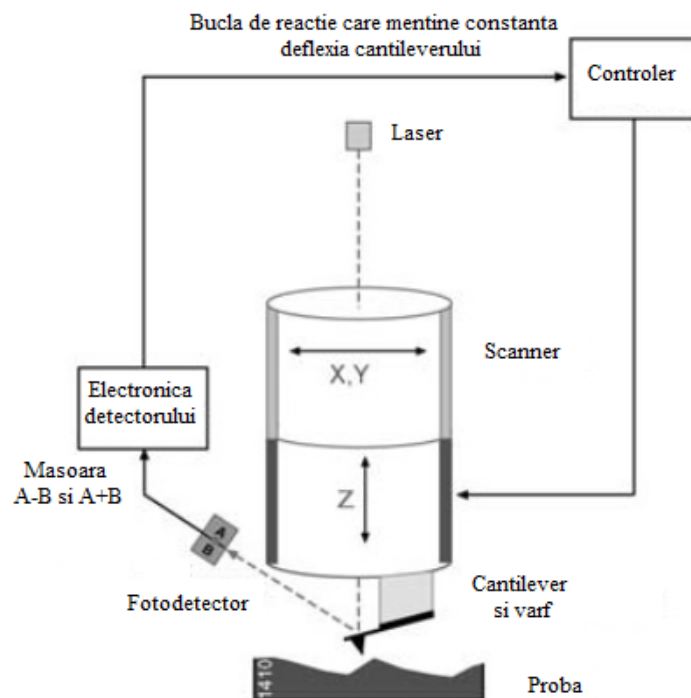


Figura 2.7: Principiul de funcționare al microscopului de forță atomică. [169]

Tehnica AFM este o metodă nedistructivă și cuprinde în general trei moduri de scanare a suprafeței unei probe și anume: modul în contact, non-contact și modul în contact intermitent.

În *modul contact*, vârful este menținut la câțiva Angstromi de suprafața probei iar forța interatomică dintre cantilever și probă este reprezentată de o forță tip ”van der Waals repulsivă”, cantileverul se va curba pentru ca vârful să poată urmări schimbările în relief ale suprafeței probei analizate. [168]

Pentru *modul non-contact*, vârful este menținut la o distanță de zeci până la sute de Angstromi de suprafața probei iar forța este atractivă, datorată în mare parte interacțiilor van der Waals de lungă durată. Pentru acest mod de scanare, contactul dintre vârful și suprafața probei de analizat este foarte slab (10^{-12} N) sau chiar inexistent. Modul non-contact elimină forțele de frecare dintre vârful și suprafață fiind indicat pentru studierea de probe cu suprafețe moi sau elastice. [168]

Modul contact intermitent, este similar modului de lucru în non-contact, cu deosebirea că vârful împreună cu cantileverul aflat în stare de oscilație este adus mai aproape de suprafața probei astfel încât, la capătul cursei acesta atinge foarte ușor

suprafața. Ca și în cazul non-contact, imaginea topografică a suprafeței probei analizate se obține prin monitorizarea modificării amplitudinii oscilației cantileverului în timpul scanării. [168]

În cadrul acestei teze investigațiile morfologice ale filmelor perovskitice au fost realizate cu un microscop tip XE 100 fabricat de firma Park System. Cu ajutorul acestuia se pot investiga suprafețe ale probelor în modurile contact, non-contact și contact intermitent, obținându-se imagini tridimensionale ale unor arii de maxim $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, cu o deplasare pe axa verticală de maxim $12 \mu\text{m}$. Pentru condiții de lucru optime se pot obține rezoluții de ordinul zecilor de nanometri.

2.2.1.2. Microscopie electronică cu baleiaj

Microscopia electronică cu baleiaj (SEM - Scanning Electron Microscopy) reprezintă o tehnică nedistructivă prin care se poate studia suprafața unei probe, prin scanarea acesteia cu un fascicul de electroni accelerați cu energii foarte ridicate ($\sim 40 \text{ keV}$). În funcție de tipul microscopului se pot atinge energii de până la 60 keV ; se obțin imagini topografice pe arii mai mari decât la AFM, informații despre structură și/sau compoziție. [170-172]

Un sistem SEM (figura 2.8) este alcătuit în principal dintr-o coloană ce conține tunul electronic, în care se generează un flux de electroni, o cameră unde proba interacționează cu fluxul de electroni accelerați, detectori care monitorizează semnalele rezultate de la interacția probă - flux de electroni, un sistem de vizualizare, creare a unei imagini topografice din semnalele captate și o pompă de vid. Emisia fasciculului de electroni se face cu ajutorul unui filament de wolfram care formează catodul tunului electronic, însă pot fi utilizați și catozi din hexaborură de lantan (LaB_6) dacă sistemul de vidare este performant, catozi pe bază de oxid de zirconiu și tunuri cu emisie în câmp. [170-172]

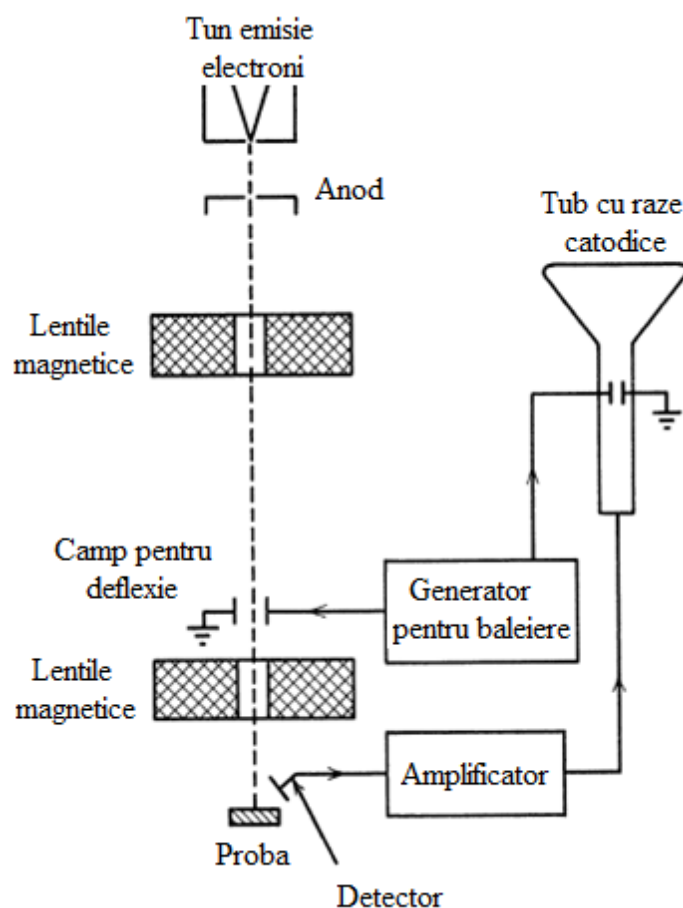


Figura 2.8: Principiul de funcționare al microscopului electronic cu baleiaj. [171]

Electronii accelerați părăsesc tunul către anod, trec printr-o serie de lentile magnetice și aperturi (dispozitive care permit menținerea electronilor într-un fascicul direcționat) și este focalizat; la baza coloanei există un set de lentile de scanare care direcționează fasciculul pe suprafața probei.

Rezoluția imaginii obținute poate fi influențată de intensitatea, diametrul și energia fasciculului de electroni, de volumul de probă care interacționează cu fasciculul de electroni și de compoziția acestuia. [170-172]

Investigațiile morfologice asupra filmelor subțiri perovskitice s-au efectuat cu un microscop SEM cu emisie în câmp tip QUANTA INSPECT F fabricat de firma FEI, Olanda. Acesta are o rezoluție de 1,2 nm și este echipat cu un spectrometru de raze X dispersiv în energie (EDAX sau EDX - Energy Dispersive X-ray Analysis) cu o rezoluție de 133 eV pentru (MnK- α).

2.2.1.3. Spectroelipsometrie

Spectroelipsometria (Spectroscopic Ellipsometry - SE) reprezintă o tehnică nedistructivă de caracterizare a filmelor subțiri ce folosește lumină polarizată, prin care se pot obține informații despre:

- constantele optice ale materialului unui film subțire - indicele de refracție (n) și coeficientul de extincție (k);
- grosimea filmului;
- rugozitatea suprafeței filmului;
- lărgimea benzii interzise (band-gap);
- procentul constituenților unui amestec sau aliaj;
- anizotropia optică. [173]

Prin elipsometrie se măsoară schimbarea polarizării unui fascicul luminos reflectat sau transmis de către suprafața unei probe (figura 2.9). Din măsurătorile de elipsometrie nu se pot extrage direct informații despre grosimea unui strat subțire sau constantele optice ale unui material, pentru determinarea acestora fiind necesară fitarea datelor experimentale obținute folosind un model matematic. Ulterior, se compară cele două seturi de date (măsurate și prelucrate). [173]

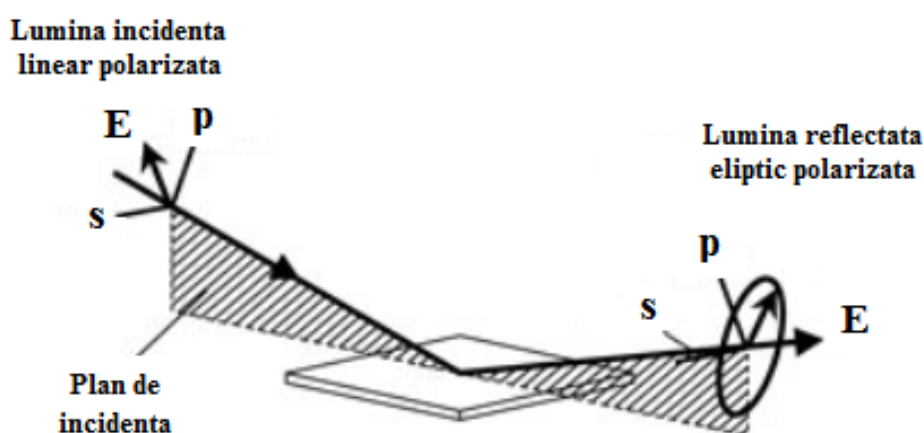


Figura 2.9: Principiul spectroelipsometriei. [174]

Valorile măsurate sunt exprimate ca Ψ (diferența de amplitudine) și Δ (diferența de fază). Acești parametri sunt definiți ca raportul coeficienților de reflexie ai lui Fresnel, R_p și R_s pentru polarizare p (partea paralelă) și s (partea perpendiculară) a vectorului electric E , raportat la planul de incidență:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} \quad (2.2)$$

Parametrii Ψ și Δ depind de lungimea de undă a fasciculului luminos, unghiul de incidență sau de tipul de polarizare. După obținerea datelor experimentale este necesară construirea unui model optic, model cu ajutorul căruia se vor fi datele experimentale. Acest model este format dintr-o succesiune de straturi de material cu funcții dielectrice cunoscute sau necunoscute. De obicei constantele optice ale substraturilor sunt cunoscute și publicate în literatura de specialitate.

În cazul straturilor subțiri obținute prin diferite tehnici de depunere, aceste constante trebuie determinate folosind diverse modele matematice de fitare a curbelor experimentale obținute (ex: Cauchy, Lorentz, Drude, etc.). [173]

Datele obținute prin metoda spectroelipsometrică referitoare la grosimea sau rugozitatea suprafeței unui material, se pot compara și cu cele obținute folosind alte tehnici de analiză precum AFM, SEM, pentru a aprecia cât mai corect caracteristicile morfologice ale materialului studiat.

Pentru caracterizarea straturilor subțiri perovskitice prezentate în acest studiu, a fost folosit un spectroelipsometru fabricat de J. A. Woollam Co., Inc., echipat cu un monocromator HS-190 (cu lampă de Xe), controlat cu ajutorul unui soft comercial (VASE-32). Intervalul spectral este cuprins între 250 ÷ 1700 nm, cu pas minim de 0,01 nm și unghiuri variabile ce pot lua valori între 15 ÷ 85°.

2.2.2. Determinări structurale

2.2.2.1. Difracția de raze X

Difracția de raze X (X-Ray Diffraction - XRD) este o metodă nedistructivă, versatilă, prin care se pot obține informații despre structura cristalografică și compoziția chimică a materialelor naturale sau fabricate (sintetizate). Analiza se face pe baza razelor X împrăștiate de atomii probei studiate. [175-177]

Razele X sunt radiații electromagnetice cu energii ale fotonilor cuprinse în intervalul (100 eV ÷ 100 keV). Pentru aplicații în difracție sunt folosite numai razele X cu lungime de undă scurtă în intervalul 0,1 Angstromi - până la câțiva Angstromi. Deoarece lungimea de undă a razelor X este comparabilă cu dimensiunea atomilor și moleculelor unui domeniu larg de materiale, permite determinarea aranjamentului structural pe care acestea îl prezintă. [175-177]

Principala sursă de raze X o constituie tubul de raze X (tub Roentgen). Razele X sunt generate atunci când un fascicul focalizat de electroni bombardează o țintă solidă. [175-177]

Studiul cristalelor cu raze X are la bază legea lui Bragg (figura 2.10):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.3)$$

- unde:

d = reprezintă distanța dintre planele cristalului;

θ = reprezintă unghiul de incidență;

n = este un număr întreg reprezentând ordinul de difracție.

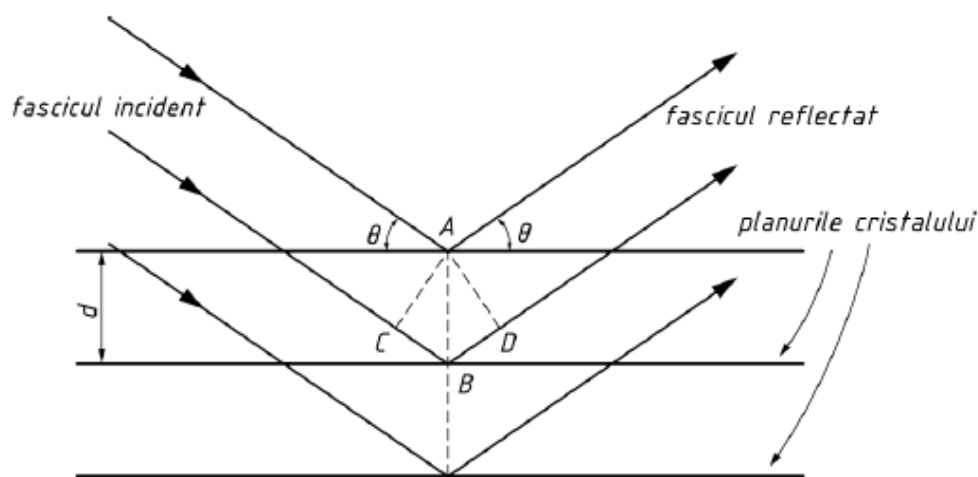


Figura 2.10: Reflexia razelor X pe planele unui cristal. [177]

Legea lui Bragg se poate aplica oricăror centri de împrăștiere constând în orice distribuție de densitate electronică. Cu alte cuvinte, ea este valabilă chiar dacă în locul atomilor se consideră molecule sau grupuri de molecule.

Tehnica de investigare prin difracție de raze X poate fi utilizată pentru caracterizarea structurală a monocristalelor sau a materialelor policristaline. Cele mai utilizate sunt determinările pe materiale policristaline, în care orientarea cristalelor este întâmplătoare. În cazul filmelor subțiri se poate investiga evoluția diferitelor faze cristalografice sau polimorfe, tranzițiile de fază, tensiunile interne induse de tratamentele termice, evoluția interfeței film subțire - substrat și gradul de orientare preferențială a straturilor depuse.

Analizele structurale prin XRD a structurilor perovskitice studiate în această teză s-au realizat cu ajutorul unui difractometru tip PANalytical X'Pert PRO MRD în geometrie θ - 2θ (Bragg-Brentano).

2.2.2.2. Microscopie electronică prin transmisie

Microscopia electronică prin transmisie (TEM - Transmission Electron Microscopy) este o tehnică distructivă prin care se pot obține informații despre structura materialului analizat.

O probă caracterizată prin microscopie electronică prin transmisie trebuie să aibă o grosime suficient de mică (maxim 1000 Å), iar electronii să aibă energii suficient de mari pentru a putea traversa proba. [178]

În figura 2.11 este redată schema de principiu a microscopului electronic prin transmisie (S)TEM - Scanning Transmission Electron Microscope. Partea principală a microscopului electronic prin transmisie o reprezintă coloana vidată care conține tunul electronic și ansamblul de lentile electromagnetice. Sursa de electroni o constituie catodul care poate fi din filament de wolfram, LaB₆ sau poate consta într-un tun cu emisie în câmp. Electronii sunt focalizați pe proba de analizat prin intermediul unor lentile condensoare. Fasciculul de electroni transmis printr-un material parțial transparent pentru electroni, transportă informație despre structura internă a acestuia care ajunge la sistemul de formare a imaginii. Variația spațială a informației obținute este mărită cu ajutorul unor lentile electromagnetice și înregistrată prin interacția cu un ecran fluorescent, placă fotografică sau senzor de lumină (CCD), imaginea fiind redată ulterior cu ajutorul unui calculator.

Rezoluția unui microscop electronic TEM este limitată în principal de aberația de sfericitate, însă, noile generații de sisteme permit corecția parțială a aberațiilor sferice precum și creșterea rezoluțiilor. [178]

Difracția cu electroni pe arie selectată (SAED - Selected Area Electron Diffraction) este o tehnică experimentală cristalografică care poate fi efectuată în interiorul microscopului electronic TEM. Deoarece lungimea de undă a electronilor cu energii mari este sub-nanometrică, iar spațiul dintre atomii din solid este mai mare decât lungimea de undă, atomii se comportă ca o rețea de difracție pentru electroni. Astfel, o parte din aceștia vor fi împrăștiati la unghiuri specifice structurii cristaline a probei. Imaginea rezultată constă într-o serie de spoturi luminoase (imaginea de difracție a ariei selectate). Fiecare spot va fi situat în regiunea spațială în care condiția de maxim de difracție este satisfăcută. [179]

Ca tehnică de difracție, SAED este similară difracției de raze X deoarece poate fi folosită pentru identificarea structurii cristaline a unui material. Diferența între cele două tehnici constă prin faptul că, prin SAED, se pot examina arii de ordinul sutelor de nanometri și poate oferi informații despre interfețe sau defecte în cristal.

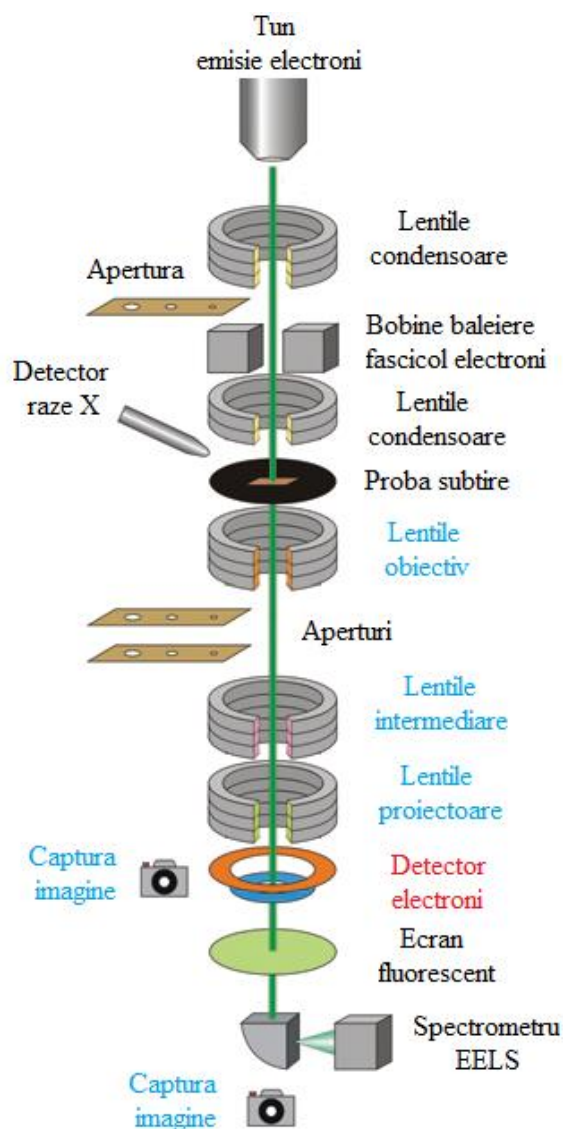


Figura 2.11: Principiul de funcționare al microscopului electronic (S)TEM [179];

- ♦ negru: componente specifice modului de funcționare pentru TEM și STEM;
- ♦ albastru: componente specifice modului de funcționare pentru TEM;
- ♦ roșu: componente specifice modului de funcționare pentru STEM.

În cadrul acestei teze, straturile subțiri perovskitice au fost investigate cu un microscop electronic fabricat de firma Tecnai™ G² F30 S-TWIN, echipat cu detector STEM/HAADF (High Angle Annular Dark Field), EDX și spectrometru de pierdere de energie al electronilor EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy). Fără corector de aberație sferică, rezoluția pentru TEM este de 1,02 Å, iar pentru STEM-HAADF rezoluția este de 1,9 Å.

2.2.3. Determinări funcționale ale filmelor subțiri perovskitice

2.2.3.1. Măsurători dielectrice

2.2.3.1.1. Spectroscopia dielectrică

Studiile de spectroscopie dielectrică pentru filmele subțiri de $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$ ($x = 0; 0,06$) au fost realizate cu ajutorul unui analizor de impedanță tip HP 4194 A, ce permite măsurători într-un domeniu larg de frecvență cuprins între 40 Hz și 110 MHz. Prin această tehnică s-a determinat variația capacității în funcție de frecvența de lucru și temperatura probei. Pentru aceasta, pe suprafața filmelor investigate au fost depuși cu ajutorul unei măști, electrozi circulari de Au (cu aria de $0,22 \text{ mm}^2$).

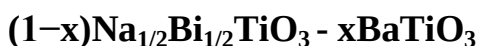
2.2.3.2. Măsurători electrice

2.2.3.2.1. Supraconductibilitatea

Măsurarea temperaturilor critice aferente filmelor subțiri de YBCO s-a realizat cu ajutorul unui sistem de tip PPMS ce utilizează heliu lichid, produs de firma Quantum Design (USA). Sistemul permite măsurători electrice (rezistență electrică) și magnetice (susceptibilitate magnetică) în domeniul de temperaturi $2 \div 1000 \text{ K}$, pentru un câmp magnetic de până la 14 T.

Pentru măsurarea temperaturii critice prin metoda rezistivă, pe suprafața fiecărui film investigat a fost necesară depunerea a patru electrozi metalici (Au), doi pentru curent și doi pentru tensiune.

III. Depunerea și caracterizarea filmelor subțiri de



În ciuda proprietăților atractive cum ar fi cele piezoelectrice, dielectrice și feroelectrice, în prezent nu există foarte multe studii efectuate pentru compoziția $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ sau pe scurt compusul $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$ obținut sub formă de filme subțiri, iar prin tehnica de depunere prin ablație cu laser până la această dată sunt raportate doar câteva studii [31,38,180]. Una din cauzele principale pentru acest număr redus de studii raportate o constituie stoichiometria relativ complicată a acestui material, ceea ce face ca proprietățile constituite în forma volumică "bulk" să nu fie transferate întotdeauna și în strat subțire.

3.1. Creșterea filmelor

Pentru acest studiu au fost depuse prin ablație cu laser (PLD), două compoziții sub formă de filme subțiri de titanat de sodiu și bismut pur și în soluție solidă cu titanat de bariu (6 %), condițiile experimentale fiind prezentate în tabelul 3.1.

Țintele de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ pur și $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3) - 0,06(\text{BaTiO}_3)$ au fost achiziționate pe baza unei colaborări cu CNR ISTECH, Italia. Acestea au fost sintetizate din oxizii și carbonații corespunzători (de puritate 99,9 %) și sinterizate la temperatura de 1150 °C timp de două ore pentru a obține o densitate relativă de până la 98 %. Ținta de NBT-BT 6 % prezintă compoziția corespunzătoare formării graniței morfotrope de fază (MPB) dintre faza romboedrală și cea tetragonală.

Pentru creșterea filmelor subțiri de $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$ cu un grad ridicat de cristalinitate, orientate (00l), dar și pentru a studia influența structurii cristaline asupra proprietăților dielectrice și feroelectrice ale filmelor subțiri, s-au folosit substraturi comerciale de platină depuse pe siliciu (Pt/Si), achiziționate de la firma aixACT, Germania.

Înainte de depunere substraturile metalice de Pt/Si au fost curățate prin ultrasonare timp de 10 minute în acetonă și etanol pentru a elimina posibilele impurități prezente pe suprafață. Ulterior, substraturile au fost lipite cu pastă de Ag pe suprafața metalică a cuptorului și aduse la temperatura de depunere în vid.

După fiecare depunere țintele de NBT pur, respectiv NBT-BT 6 %, au fost șlefuite mecanic (cu hârtie abrazivă), pentru a înlătura neuniformitățile de pe suprafața acestora apărute prin ablarea cu laser, deoarece pot induce modificări de compoziție în straturile depuse ulterior.

Filmele au fost depuse pentru o temperatură a substratului de 650 °C, procedura de răcire după terminarea pulsurilor laser s-a realizat în atmosferă de oxigen pentru a controla formarea structurilor de tip perovskit și pentru a reduce la minim vacanțele de oxigen din structură.

Tabelul 3.1: Condițiile experimentale pentru creșterea filmelor subțiri de NBT pur și NBT-BT 6 %.

Cod Probă (1-x)NBT - xBT (x = 0; 0,06)	Substrat metalic	Distanța țintă-substrat (cm)	PO₂ (Pa)	T_{substrat} (°C)
NBT 1	Pt/Si	4,3	5	650
NBT 2	Pt/Si	4,3	10	650
NBT 3	Pt/Si	4,3	30	650
NBT-BT 1	Pt/Si	4,3	5	650
NBT-BT 2	Pt/Si	4,3	10	650
NBT-BT 3	Pt/Si	4,3	30	650
NBT-BT 4	Pt/Si	4,3	60	650

Distanța țintă-substrat a fost fixată la 4,3 cm pentru toate probele obținute. Toate filmele au fost depuse în aceleași condiții experimentale cu excepția presiunilor parțiale de oxigen. Au fost depuse trei seturi de probe pentru ambele compoziții de NBT pur și NBT-BT 6 %, la diferite presiuni parțiale de oxigen: 5, 10 și 30 Pa.

Pentru o presiune de oxigen mai mare (60 Pa), filmele subțiri de NBT pur au prezentat fisuri și nu au putut fi analizate electric. Pentru aceeași presiune, morfologia filmelor subțiri de NBT-BT 6 % nu a fost afectată.

Parametrii de funcționare ai laserului solid Nd:YAG cum ar fi densitatea de energie pe puls și stabilitatea energetică în timp, au fost verificați pentru a patra armonică (266 nm), măsurătorile de energie fiind efectuate cu un energimetru performant.

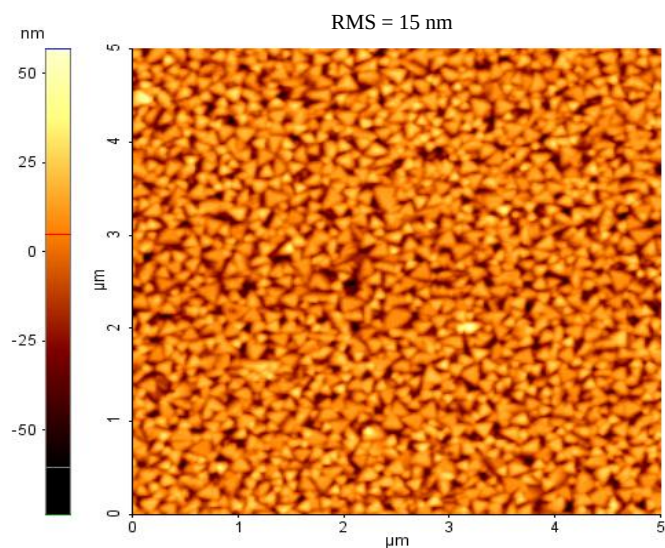
3.2. Caracterizarea filmelor

3.2.1. Determinări morfologice

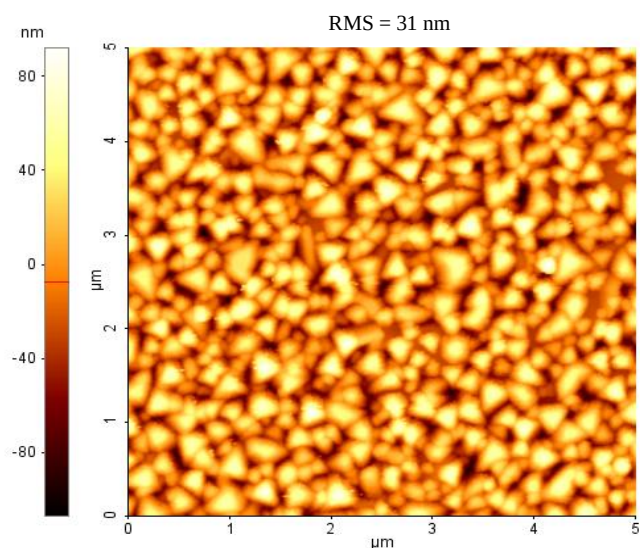
În figurile 3.1 și 3.2 sunt prezentate imaginile obținute cu ajutorul microscopiei de forță atomică pentru filmele subțiri de NBT pur și NBT-BT 6 % depuse pe substrat de Pt/Si prin ablație cu laser la diferite presiuni parțiale de oxigen.

În funcție de valoarea presiunii parțiale a oxigenului folosită în timpul depunerii se constată că morfologia suprafeței filmelor de NBT pur și NBT-BT 6 % diferă substanțial. Dacă la presiuni de oxigen scăzute (5 Pa) dimensiunea granulelor este mică, o dată cu creșterea acesteia și granulele prezintă dimensiuni mai mari. În cazul filmelor de NBT pur acestea au aspect triunghiular, corespunzătoare unei orientări cristalografice (111). De asemenea, se poate constata că la presiuni parțiale de oxigen mari (10 și 30 Pa) are loc o diferențiere a granulelor cu dimensiuni mari, în granule cu aspect pătratic și în granule mai mici cu formă alungită.

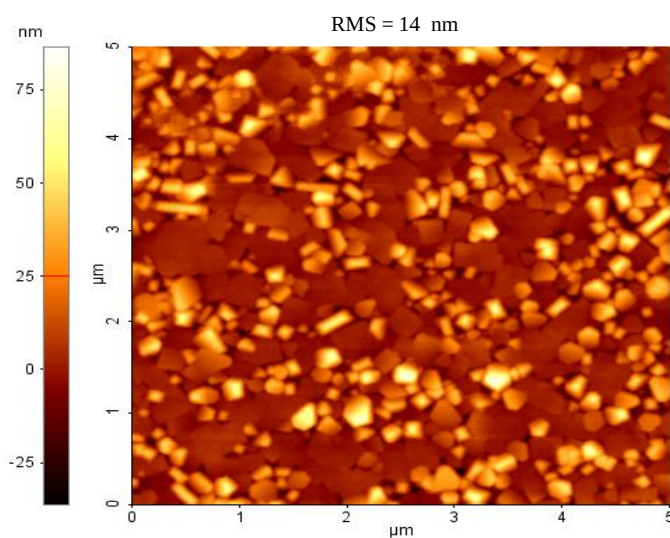
În cazul filmelor subțiri de NBT-BT 6 % se păstrează aceeași tendință de creștere a rugozității o dată cu creșterea presiunii parțiale a oxigenului, printr-o creștere accentuată a dimensiunilor granulelor.



a) NBT 1



b) NBT 2



c) NBT 3

Figura 3.1: Imagini AFM pentru filmele subțiri de NBT pur depuse pe substrat de Pt/Si prin PLD la diferite presiuni de oxigen: a) 5 Pa; b) 10 Pa; c) 30 Pa.

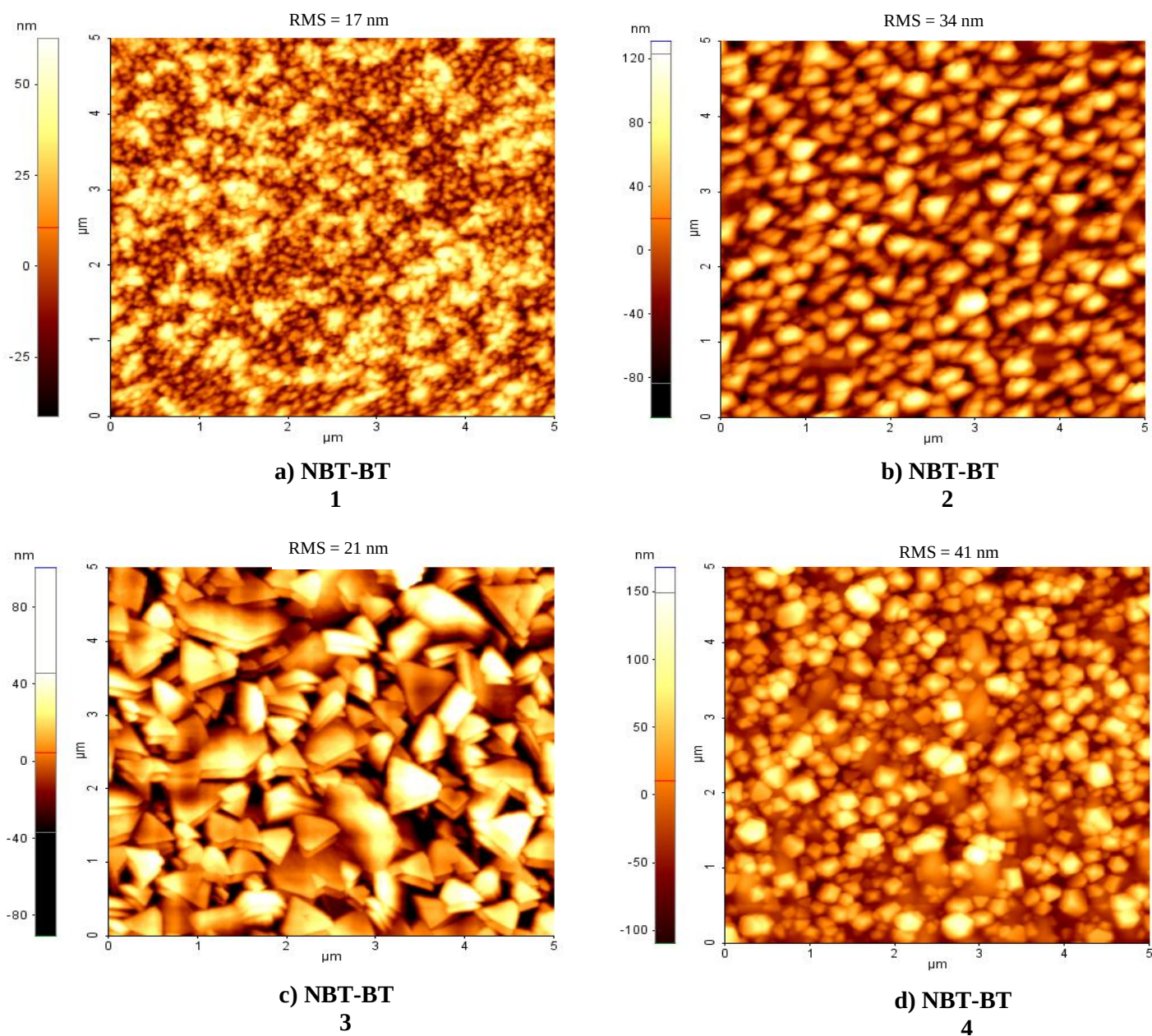


Figura 3.2: Imagini AFM pentru filmele subțiri de NBT-BT 6 % depuse pe substrat de Pt/Si prin PLD la diferite presiuni de oxigen: a) 5 Pa; b) 10 Pa; c) 30 Pa; d) 60 Pa.

Grosimea filmelor de NBT pur și NBT-BT 6 % a fost determinată prin metoda spectroelipsometrică înregistrându-se pentru toate seturile de probe valori cuprinse între 450 și 470 nm.

3.2.2. Determinări structurale

În urma analizelor prin difracție de raze X atât pentru ținte cât și pentru filmele subțiri de NBT pur și NBT-BT 6 % depuse pe substrat de Pt/Si, fazele cristaline au fost identificate cu ajutorul bazei de date furnizate de către centrul internațional pentru date de difracție (JCPDS-ICDD) - (JCDPS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDD - The International Centre for Diffraction Data).

În figura 3.3 (a, b) sunt prezentate spectrele de difracție de raze X pentru țintele și respectiv filmele de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ și $0,94(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3) - 0,06(\text{BaTiO}_3)$, depuse prin ablație cu laser la o presiune a oxigenului de 30 Pa.

Ținta de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ pur prezintă o simetrie romboedrală (figura 3.3 a), structura putând fi descrisă ca o celulă pseudo-cubică ($\alpha = 89,8^\circ$) cu o valoare a parametrului de rețea $a = 3,89 \text{ \AA}$.

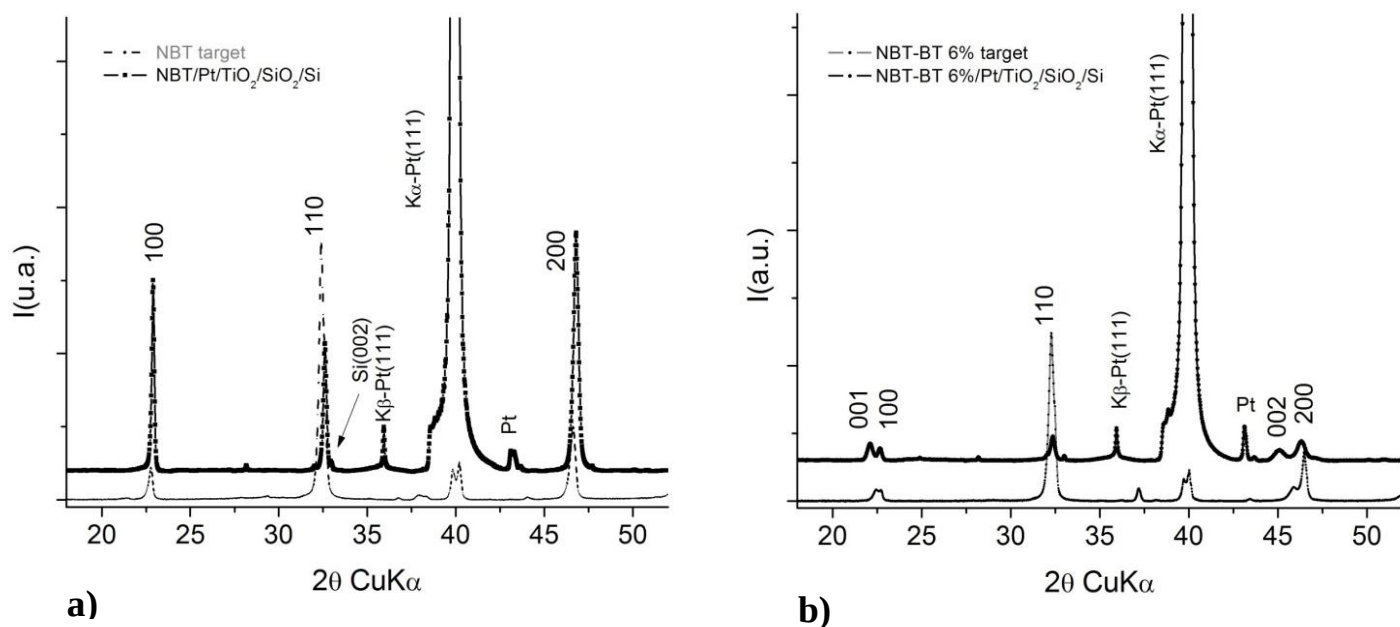


Figura 3.3: Spectre de difracție de raze X pentru: a) țintă și film subțire de NBT pur depus la o presiune a oxigenului de 30 Pa (proba NBT 3); b) țintă și film subțire de NBT-BT 6 % depus la o presiune a oxigenului de 30 Pa (proba NBT-BT 3).

Din spectrul de difracție de raze X pentru ținta de NBT-BT 6 % (figura 3.3 b) se poate observa prezența graniței morfotropice de fază (MPB) între faza romboedrală și cea tetragonală. Pentru faza tetragonală valorile constantelor de rețea identificate sunt: $a = 3,915 \text{ \AA}$ și $c = 3,958 \text{ \AA}$.

Pentru ambele compoziții ale filmelor subțiri de NBT pur și NBT-BT 6 % depuse la presiunea parțială a oxigenului de 30 Pa s-au obținut simetrii ale fazelor detectate similare cu cele ale țintelor, pentru proba NBT-BT 3 valoarea parametrelor de rețea c fiind aproximativ $4,02 \text{ \AA}$.

Condițiile termodinamice de creștere ale filmelor subțiri de $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$ ($x = 0; 0,06$) sunt foarte importante, în special presiunea parțială a oxigenului din timpul depunerii. Astfel, pentru setul de filme depuse la o presiune a oxigenului de 5 Pa, din difractogramele corespunzătoare probelor (NBT 1 și NBT-BT 1) s-a identificat într-o proporție scăzută și o fază secundară de tip piroclor ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).

3.2.3. Proprietăți electrice

În figura 3.4 este prezentată influența presiunii parțiale a oxigenului din timpul creșterii asupra proprietăților dielectrice (constantă dielectrică ϵ_r și pierderi dielectrice $\tan \delta$) pentru setul de filme subțiri de NBT pur depuse pe substrat de Pt/Si.

Filmele obținute la o presiune parțială a oxigenului de 10 Pa și respectiv 30 Pa prezintă proprietăți dielectrice mai bune față de filmele depuse în aceleași condiții dar la presiuni de oxigen mai mici (5 Pa). Astfel, constanta dielectrică a filmelor subțiri crescute la presiunea parțială a oxigenului de 30 Pa în intervalul de frecvență cuprins între $10^2 \text{ Hz} \div 10^5 \text{ Hz}$, prezintă valori cuprinse între $\epsilon_r = 2000 \div 1250$. Pentru o presiune parțială a oxigenului de 10 Pa și pentru același domeniu de frecvență constanta dielectrică variază între $\epsilon_r = 1500 \div 750$.

Pierderile dielectrice în cazul filmelor obținute la presiunile de 10 Pa și respectiv 30 Pa sunt aproximativ ($\tan \delta \sim 0,2$) pentru frecvențe cuprinse în intervalul $10^2 \text{ Hz} \div 10^4 \text{ Hz}$ și aproximativ ($\tan \delta \sim 0,1$) pentru o valoare a frecvenței de 10^5 Hz .

Comparativ cu sistemul feroelectric pe bază de plumb $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) utilizat în prezent pe scară largă în industria electronică [181,182], proprietățile dielectrice obținute în cazul filmelor subțiri de NBT pur sunt similare și chiar mai bune pentru anumite valori ale presiunii parțiale de oxigen utilizate în timpul creșterii.

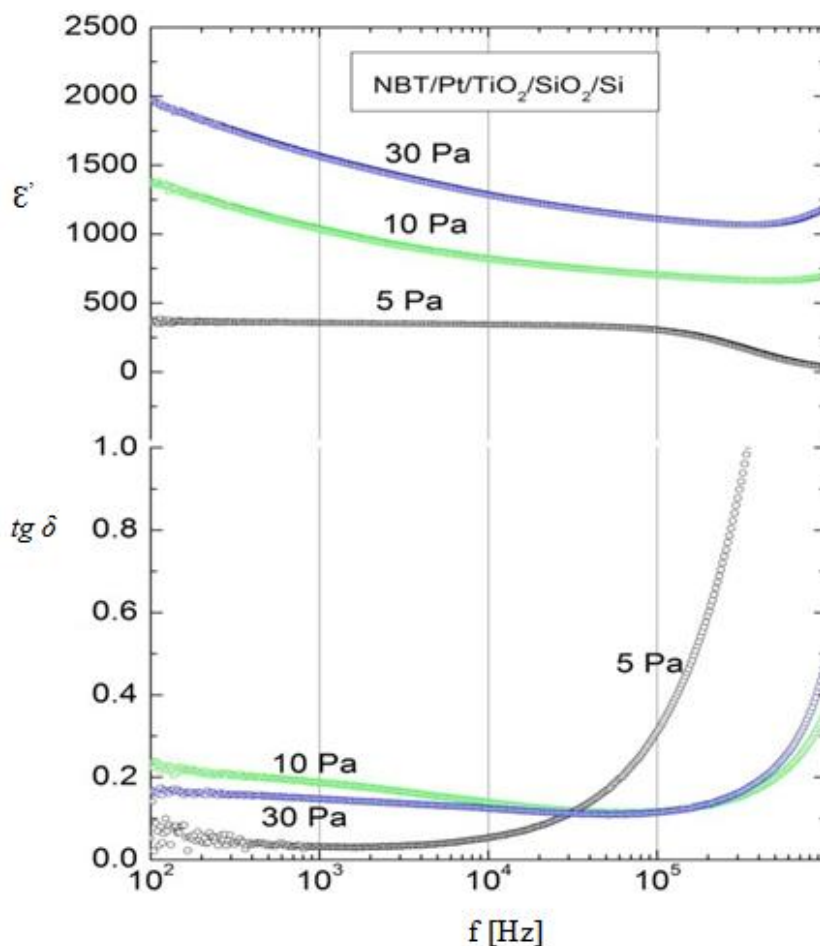


Figura 3.4: Influența presiunii parțiale de oxigen asupra proprietăților dielectrice ale filmelor subțiri de NBT pur depuse pe substrat de Pt/Si.

În figura 3.5 sunt prezentate proprietățile dielectrice pentru setul de filme subțiri de NBT-BT 6 % depuse pe substrat de Pt/Si la diferite valori ale presiunii parțiale de oxigen. Filmele subțiri perovskitice depuse la o presiune parțială a oxigenului de 10 Pa prezintă proprietăți dielectrice bune, obținându-se o valoare a constantei dielectrice de aproximativ ($\epsilon_r \sim 1000$) în intervalul de frecvență cuprins între $10^2 \text{ Hz} \div 10^5 \text{ Hz}$. Pentru același domeniu de frecvență pierderile dielectrice ($\text{tg } \delta$) sunt mici (sub 0,2).

Pentru filmele subțiri de NBT-BT 6 % crescute la o presiune parțială a oxigenului de 60 Pa valoarea constantei dielectrice crește ($\epsilon_r = 3000 \div 1500$) pentru intervalul de frecvență cuprins între 10^2 Hz $\div$ 10^5 Hz, însă, în același timp și pierderile dielectrice sunt mai mari.

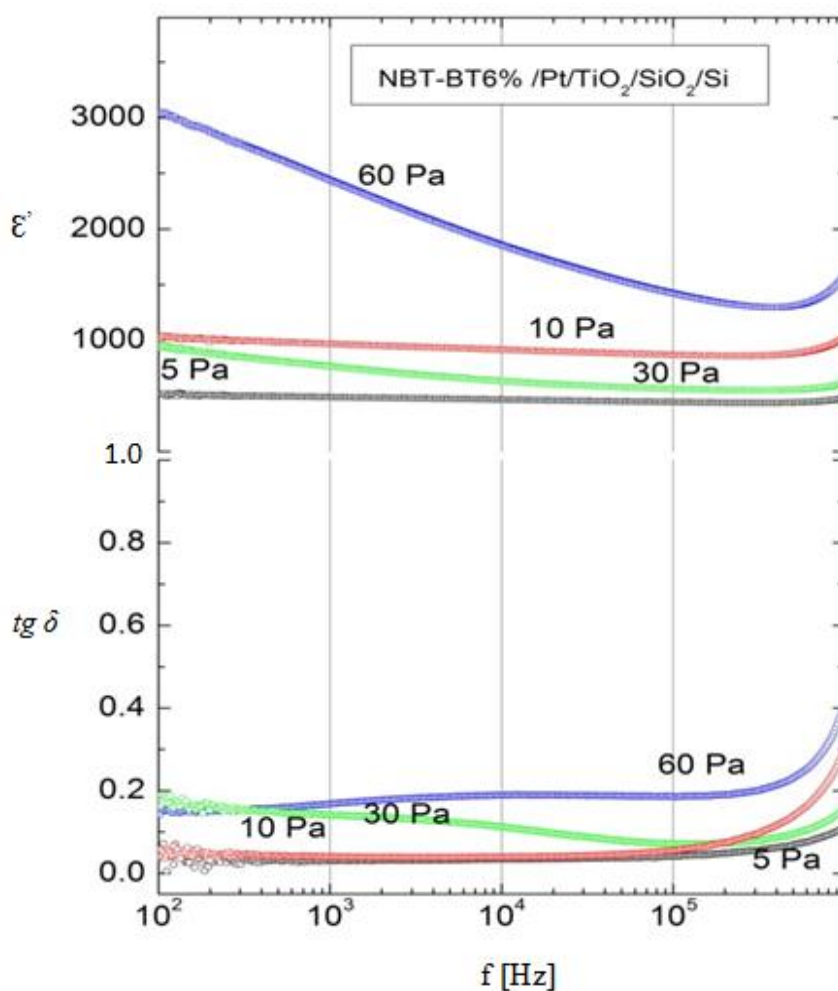


Figura 3.5: Influența presiunii parțiale de oxigen asupra proprietăților dielectrice ale filmelor subțiri de NBT-BT 6 % depuse pe substrat de Pt/Si.

Proprietățile dielectrice exprimate prin (ϵ_r și $\text{tg } \delta$) sunt superioare pentru filmele obținute din ținta de NBT-BT 6 % față de filmele obținute din cea de NBT pur și de asemenea net superioare față de anumite compoziții pe bază de plumb PZT. [181,182]

În figura 3.6 sunt prezentate valorile constantelor dielectrice (ϵ_r) și a pierderilor dielectrice ($\tan \delta$) pentru compoziția $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$ ($x = 0; 0,06$), atât în formă “bulk”, cât și sub formă de film subțire.

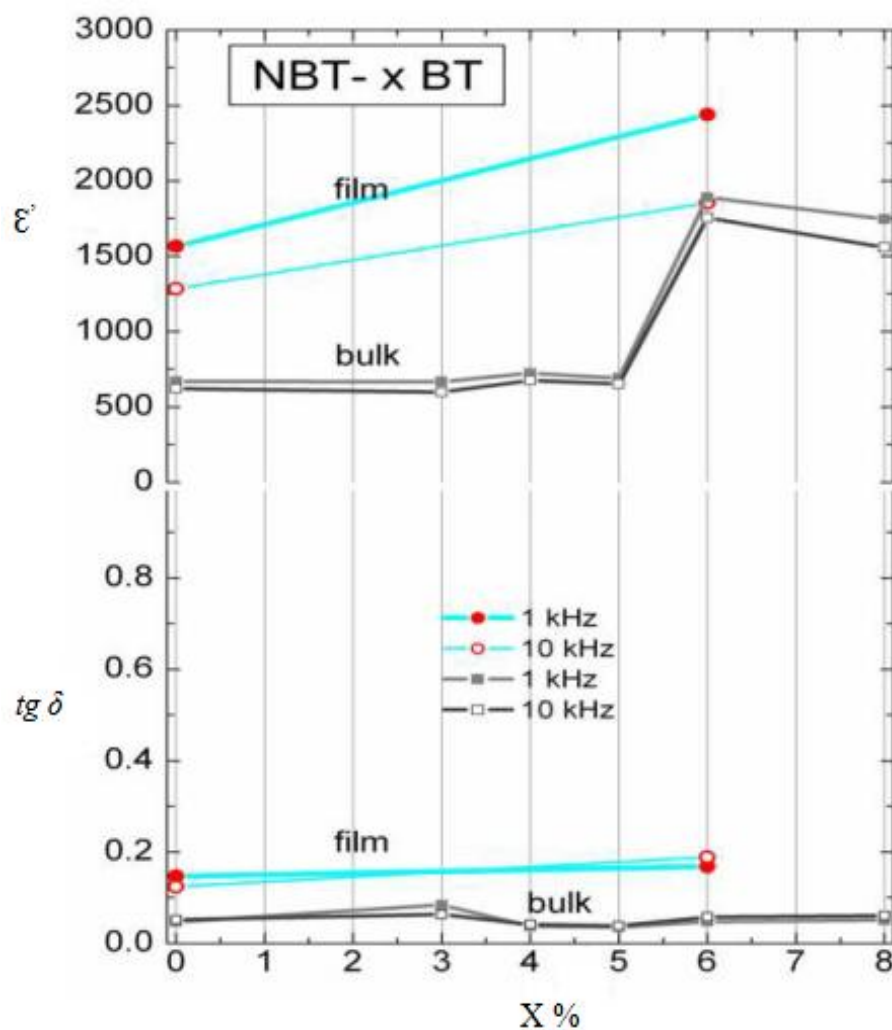


Figura 3.6: Valorile constantelor dielectrice și a pierderilor dielectrice pentru NBT pur și NBT-BT 6 % în formă “bulk” și sub formă de filme subțiri.

Filmele de NBT pur prezintă proprietăți dielectrice excelente, mult îmbunătățite față de aceeași compoziție în formă “bulk”. Dispersia de frecvență (calculată prin diferența valorilor obținute pentru intervalul 1 kHz ÷ 10 kHz) este sensibil mai mare față de forma “bulk”, însă, valorile constantelor dielectrice obținute sunt mai mari ($\epsilon_r \sim 1550$) pentru frecvența de 1 kHz în cazul filmelor subțiri, față de ($\epsilon_r \sim 700$) pentru aceeași frecvență în cazul compoziției de NBT pur sub formă “bulk”.

În ceea ce privește compoziția cu tranziție morfotropică de fază NBT-BT 6 % sub formă de filme subțiri, acestea prezintă valori mai ridicate ale constantelor dielectrice față de forma volumică (bulk), dar cu o dispersie de frecvență mai mare pentru intervalul 1 kHz ÷ 10 kHz.

Pentru o valoare a frecvenței de 1 kHz valoarea constantei dielectrice este mai mare sub formă de film subțire ($\epsilon_r \sim 2500$) față de forma volumică ($\epsilon_r \sim 1850$), în timp ce, la frecvența de 10 kHz valorile obținute sunt similare ($\epsilon_r \sim 1800$) pentru ambele forme studiate (film subțire și forma “bulk”). Pierderile dielectrice ($\tan \delta$) sunt mai mari în cazul ambelor compoziții (NBT pur și NBT-BT 6 %) sub formă de film subțire față de forma volumică (bulk).

3.2.4. Concluzii

Proprietățile structurale, morfologice și dielectrice ale filmelor subțiri perovskitice de NBT pur și NBT-BT 6 % depuse pe substrat de Pt/Si prin ablație cu laser PLD, depind de presiunea parțială a oxigenului utilizată în timpul creșterii.

Variații mici ale acestui parametru induc schimbări structurale nedorite prin apariția unei faze secundare de tip piroclor ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), pentru o presiune de depunere mai mică (5 Pa).

Valoarea constantei dielectrice (ϵ_r) a compozițiilor de NBT pur și NBT-BT 6 % este mult mai mare în cazul transferului de material sub formă de film subțire față de forma volumică (bulk).

Pierderile dielectrice ($\tan \delta$) sunt mai mari în cazul filmelor subțiri față de forma volumică corespunzătoare aceleiași compoziții (NBT pur și NBT-BT 6 %).

IV. Depunerea și caracterizarea filmelor subțiri de



4.1. Creșterea filmelor

Filmele subțiri perovskitice de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ au fost depuse prin ablație cu laser PLD, respectiv ablație cu laser asistată de radio-frecvență RF-PLD și analizate din punct de vedere al proprietăților morfologice, structurale și electrice. Ținta de YBCO utilizată în cadrul acestui studiu a fost achiziționată de la firma CHEMCO Chemieprodukte GmbH, Germania.

Pentru obținerea filmelor epitaxiale de YBCO, substratul utilizat trebuie să îndeplinească câteva condiții de bază, cum ar fi: structură cristalină similară cu cea a materialului filmului, valori apropiate ale coeficienților de dilatare termică pentru film și substrat, valori similare ale parametrilor de rețea în scopul împiedicării apariției în filme de defecte structurale datorate stresului indus în film de diferențele mari între parametrii de rețea film-substrat. Morfologia substratului determină morfologia, proprietățile structurale și electrice finale ale filmelor, respectiv a dispozitivelor electronice cum sunt cele pe bază de joncțiuni Josephson.

Ca substrat colector a fost folosit titanatul de stronțiu SrTiO_3 (STO) orientat (001). Acesta face parte din categoria materialelor cu structură de tip perovskit (ABO_3) cu parametrul celulei elementare $c = 3,905 \text{ \AA}$, fiind foarte stabil chimic și compozițional la temperaturi ridicate (2080°C). Monocristalele de SrTiO_3 (001) cu dimensiuni de $(5 \times 5 \times 1) \text{ mm}^3$ au fost achiziționate de la firma Crystal GmbH, Germania.

În cazul țintei de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puritatea minimă a oxizilor inițiali a fost de 99,9 %, iar densitatea relativă a țintei $> 90 \%$. În figura 4.1, este prezentat un spectru de difracție de raze X (XRD) realizat pe ținta comercială de YBCO.

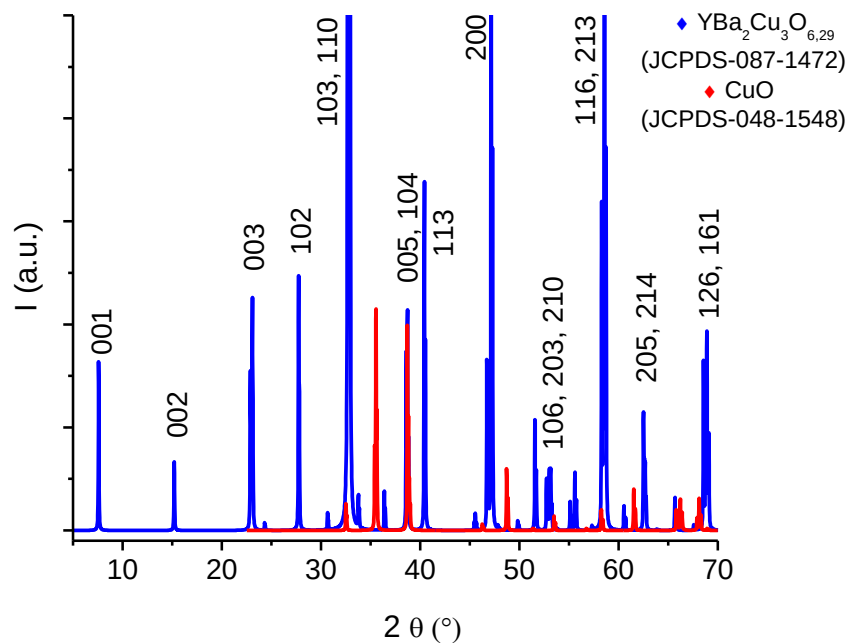


Figura 4.1: Spectrul XRD pentru ținta policristalină de YBCO;

- ◆ albastru: YBa₂Cu₃O_{6.29}, structură tetragonală, grup spațial P4/mmm;
- ◆ roșu: precipitate de CuO.

Monocristalele de SrTiO₃ (001) au o față polizată optic și unghiul de tăiere cuprins între 0,1 și 0,5°. Valoarea rugozității determinată prin microscopie de forță atomică AFM, evaluată prin RMS (Routh-Mean-Square-Roughness) este de aproximativ 0,6 nm indicând o terminație mixtă aleatoare a substratului în SrO și TiO₂ (figura 4.2).

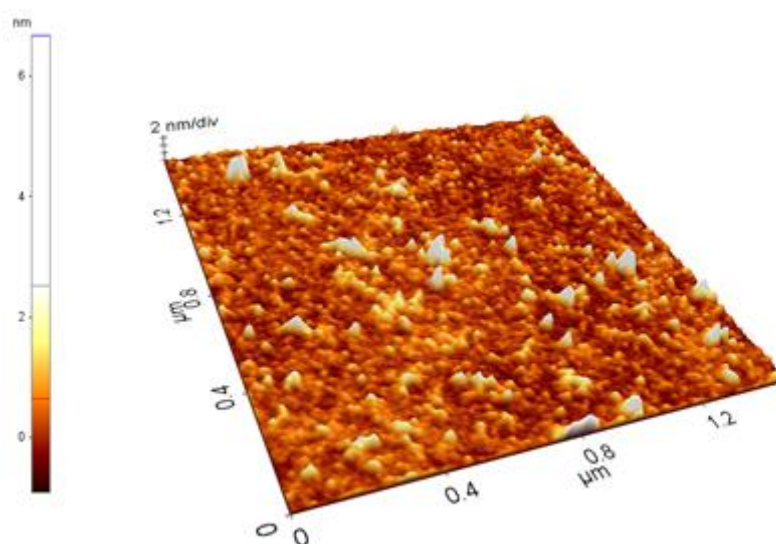


Figura 4.2: Imagine AFM pentru un substrat comercial de SrTiO₃ (001).

Calitatea suprafeței substraturilor de SrTiO_3 (001) influențează proprietățile finale ale filmelor de YBCO, de aceea o atenție deosebită a fost acordată pregătirii acestora pentru etapa de depunere. Înainte de a fi introduse în incinta de reacție toate substraturile au fost tratate prin ultrasonare în acetonă și etanol, câte 10 minute pentru fiecare solvent, pentru a elimina posibii compuși organici prezenți pe suprafață rezultați în urma procesului de polizare. Ulterior, substratul a fost fixat prin lipire cu pastă de Ag pe suprafața metalică a cuptorului și adus la temperatura de depunere a filmului, în vid. În această etapă substraturile au fost menținute timp de $15 \div 30$ minute la temperatura de depunere, rolul acestora fiind de a elimina posibilele impurități de pe suprafață rezultate în urma pregătirii *ex-situ*. După fiecare depunere ținta de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a fost scoasă din camera de reacție și șlefuită mecanic (cu hârtie abrazivă), pentru a înlătura neuniformitățile de la suprafață apărute prin ablarea cu laser, deoarece pot induce modificări de compoziție în straturile depuse ulterior.

La sfârșitul depunerii filmele de YBCO obținute prezintă structură tetragonală, deficitară în oxigen. Pentru a se obține structura ortorombică bogată în oxigen, filmele au fost supuse unui tratament termic în atmosferă oxidantă *in-situ*, în vederea conversiei de la forma tetragonală nesupraconductoare, la forma ortorombică supraconductoare cu ($\delta \sim 0,1$).

Condițiile de depunere au fost alese astfel încât, termodinamic, să fie favorizată creșterea epitaxială a filmelor de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ cu planele (00l) orientate paralel cu suprafața substratului (tabelul 4.1).

Tabelul 4.1: Condițiile experimentale pentru creșterea filmelor de YBCO/STO (001).

Cod Probă YBCO/ STO (001)	T_{substrat} (°C)	PO_2 (Pa)	d_{t-s} (cm)	Frecvența (Hz)	Fluența (J/cm ²)	Nr. pulsuri	Putere RF (W)	Încălzire / Răcire (°C/min)	Palier
YBCO 1	780	22	5	4	1,5	3500	-	25 / 25	15min/650 °C/10 ³ Pa O ₂ ; 1h/450 °C/10 ⁴ Pa O ₂
YBCO 2	730	22	3,5	4	1,5	4000	-	25 / 25	15min/650 °C/10 ³ Pa O ₂ ; 1h/450 °C/10 ⁴ Pa O ₂
YBCO 3	730	22	3,5	4	2,25	4000	-	25 / 25	15min/650 °C/10 ³ Pa O ₂ ; 1h/450 °C/10 ⁴ Pa O ₂
YBCO 4	730	22	5	4	1,5	3500	200	25 / 25	15min/650 °C/10 ³ Pa O ₂ ; 1h/450 °C/10 ⁴ Pa O ₂
YBCO 5	730	22	3,5	4	1,5	4000	200	25 / 25	15min/650 °C/10 ³ Pa O ₂ ; 1h/450 °C/10 ⁴ Pa O ₂

Literatura de specialitate menționează faptul că prin tehnica PLD se pot obține filme epitaxiale de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ orientate cu axa c perpendicular pe suprafața substratului, cu temperaturi critice ridicate ($T_C \sim 92 \text{ K}$), doar în anumite condiții: temperatura substratului cuprinsă între $780 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$, distanța țintă-substrat $40 \div 55 \text{ mm}$, fluența laserului $1,5 \div 2,5 \text{ J/cm}^2$ și presiunea parțială de oxigen în timpul depunerii situată în jurul valorilor de $22 \div 25 \text{ Pa}$ [183-185]. La temperaturi mai mici de depunere, parte din film crește orientat cu axa a perpendicular pe suprafața substratului. [94,96]

Filmul YBCO 1 a fost depus ca probă de referință la o temperatură a substratului de $780 \text{ }^\circ\text{C}$ respectând condițiile optime de creștere prin PLD descrise de literatura de specialitate. În cazul setului de filme depuse la o temperatură a substratului de $730 \text{ }^\circ\text{C}$, s-a studiat influența plasmă de radio-frecvență asupra proprietăților morfologice, structurale și electrice la temperaturi mici de depunere, urmărind de asemenea și influența celorlalți parametri cum ar fi: presiune O_2 , fluență laser, distanța țintă-substrat, tratament termic post-depunere (temperatură, durată), importanți pentru creșterea filmelor epitaxiale supraconductoare. În timpul depunerii plasma de radio-frecvență a fost poziționată către substrat.

4.2. Caracterizarea filmelor

4.2.1. Determinări morfologice

În figurile 4.3 și 4.4 sunt prezentate imaginile obținute cu microscopul de forță atomică (AFM) și cu microscopul electronic cu baleiaj (SEM+EDAX) pentru filmele de YBCO/STO (001) depuse prin PLD și respectiv RF-PLD.

Filmul YBCO 1 crescut în condiții optime ($T_{\text{substrat}} = 780 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{t-s}} = 5 \text{ cm}$, număr pulsuri = 3500), prezintă o rugozitate scăzută ($\text{RMS} = 2 \text{ nm}$) cu un număr redus de particule pe suprafață provenite de pe țintă și transportate de plasmă în timpul depunerii.

Setul de filme depuse la temperatura substratului de $730 \text{ }^\circ\text{C}$ la o distanță țintă-substrat de $3,5 \text{ cm}$ pentru un număr de 4000 de pulsuri prezintă o suprafață cu rugozitate mare ($\text{RMS} = 18 - 34 \text{ nm}$). Din imaginile de microscopie SEM, alături de

numărul mare de precipitate prezente pe suprafață se poate observa și tipul de creștere, orientare al filmelor. Pe lângă faza majoritară orientată cu axa c perpendicular pe suprafață, se poate distinge și o fază secundară orientată cu axa a perpendicular pe suprafața substratului ca urmare a temperaturii mici de creștere (figura 4.3).

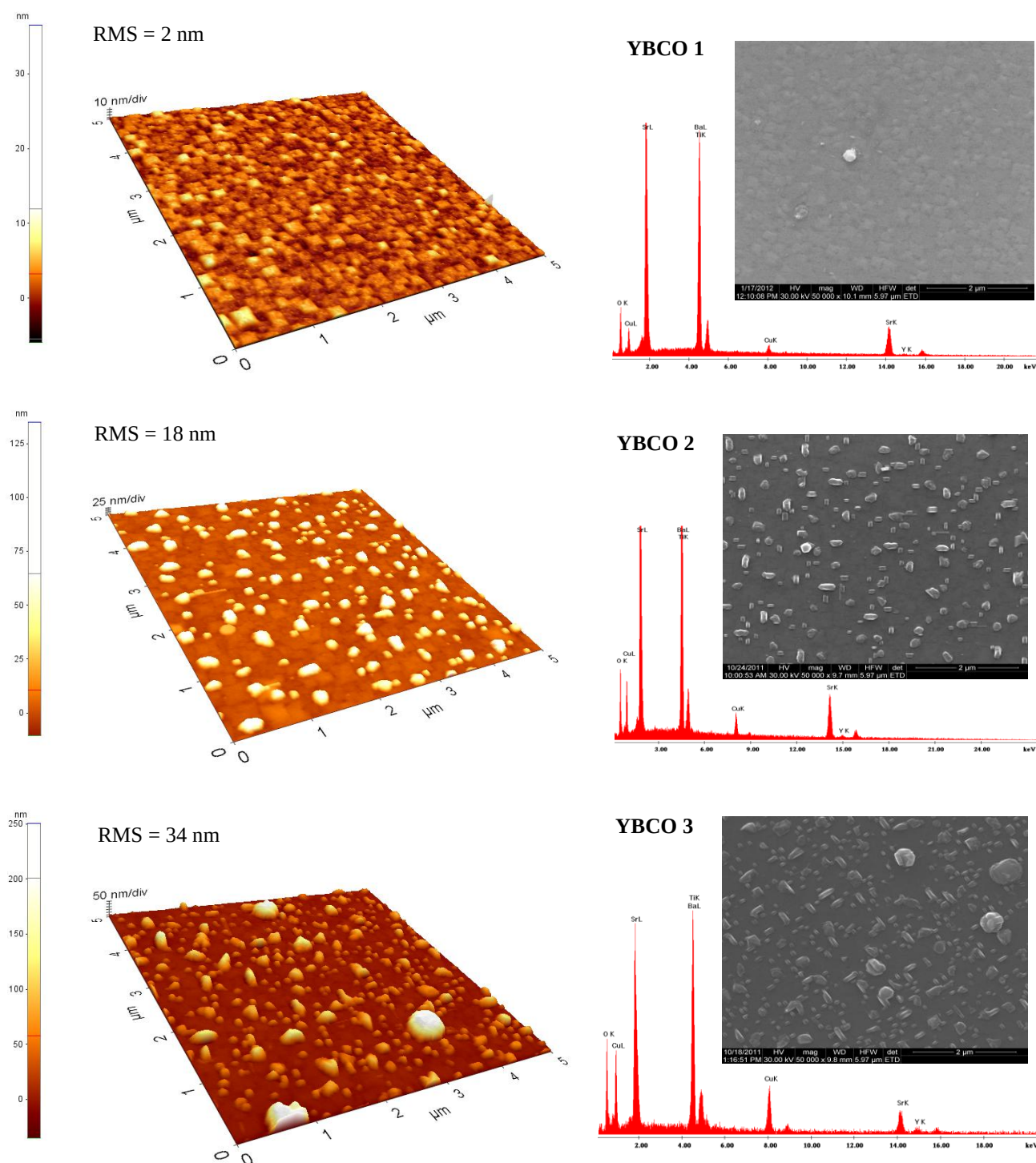


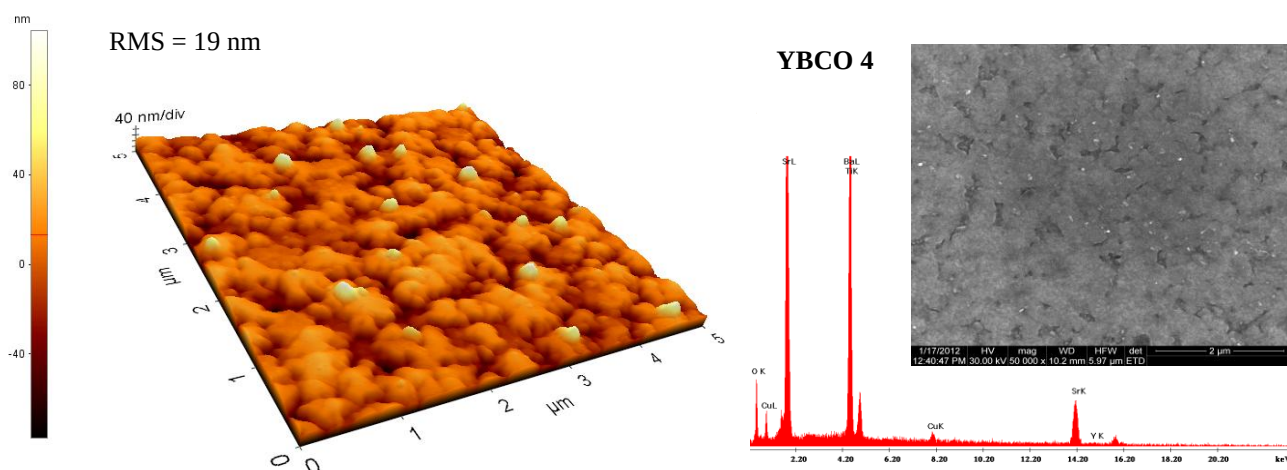
Figura 4.3: Imagini AFM (stânga) și SEM+EDAX (dreapta) aferente filmelor subțiri de YBCO/STO (001) depuse prin PLD.

Pentru setul de probe depuse prin RF-PLD (figura 4.4), adiția plasmei de radio-frecvență influențează diferit morfologia filmelor. Filmul YBCO 4 depus în condiții similare cu filmul YBCO 1 modificând doar temperatura de creștere la 730 °C indică o rugozitate mare (RMS = 19 nm), ca urmare a nivelului mare de stres epitaxial din film ce favorizează pe lângă creșterea 2D și o creștere tip 3D cu formare de insule.

Acest fenomen este evidențiat și prin imaginea de microscopie SEM prin care se pot observa mici fisuri pe suprafață, datorate stresului epitaxial distribuit neuniform în film.

Modificând distanța țintă-substrat la 3,5 cm și crescând numărul de pulsuri la 4000 (proba YBCO 5), rugozitatea filmului scade semnificativ (RMS = 8 nm), cantitatea de precipitate pe suprafață fiind mult redusă. În acest caz, prin micșorarea distanței țintă-substrat efectul plasmei de radio-frecvență este mult mai puternic, acționând asupra morfologiei filmului printr-un efect de retro-împrăștiere asupra particulelor de dimensiuni mari provenite de pe țintă și transportate de plasmă în timpul depunerii.

Din imaginea de microscopie SEM se poate observa și în cazul acestei probe cum parte din film a crescut orientat cu axa *a* perpendicular pe suprafața substratului. De asemenea, mobilitatea particulelor pe suprafața substratului este mai mare, reducându-se probabilitatea de formare a insulelor 3D ceea ce duce la o scădere a rugozității filmului.



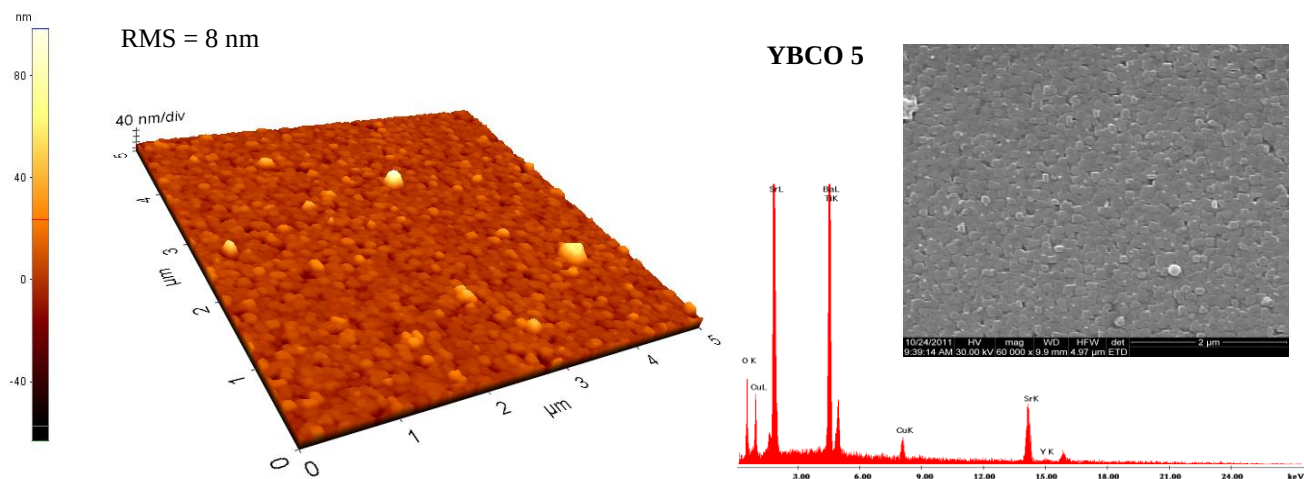


Figura 4.4: Imagini AFM (stânga) și SEM+EDAX (dreapta) aferente filmelor subțiri de YBCO/STO (001) depuse prin RF-PLD.

Atât în cazul filmelor depuse prin ablație cu laser PLD, cât și pentru cele depuse prin RF-PLD, analizele calitative EDAX (o tehnică de identificare pe baza radiației X specifice fiecărei specii chimice), confirmă prezența elementelor constitutive ale compusului perovskitic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

În tabelul 4.2, sunt prezentate valorile stratului rugos pentru filmele subțiri de YBCO/STO (001) depuse prin PLD și RF-PLD calculate folosind tehnica spectroelipsometrică SE, acestea fiind comparate cu valorile obținute prin microscopia de forță atomică AFM.

Tabelul 4.2: Valorile de rugozitate (nm) obținute prin metodele SE și AFM, pentru filmele de YBCO/STO (001) depuse prin PLD și RF-PLD.

Proba	YBCO 1 PLD	YBCO 2 PLD	YBCO 3 PLD	YBCO 4 RF-PLD	YBCO 5 RF-PLD
Rugozitate SE (nm)	5	40	60	37	30
AFM RMS (nm)	2	18	34	19	8

Diferențele între rezultatele obținute cu ajutorul celor două tehnici de investigare pot fi explicate prin diferența ariilor măsurate. Astfel, cu ajutorul microscopului de forță atomică probele pot fi scanate pentru arii de maxim $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, în schimb, în elipsometrie ariile de măsurare sunt de ordinul milimetrilor ($\sim 10 \text{ mm}^2$).

4.2.2. Determinări structurale

Texturarea filmelor perovskitice de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ determinată prin difracție de raze X, s-a dovedit a fi influențată de condițiile de depunere cum ar fi: distanța țintă-substrat, energia laserului, temperatura substratului, presiunea parțială a oxigenului precum și de condițiile tratamentului termic post-depunere în oxigen (presiune, temperatură, durată). În figurile 4.5 și 4.6 sunt redate difractogramele (scan $2\theta/\omega$) precum și reflexiile planelor 005 (scan ω - Rocking Curves) pentru filmele de YBCO/STO (001) depuse prin PLD (figura 4.5), respectiv prin RF-PLD (figura 4.6).

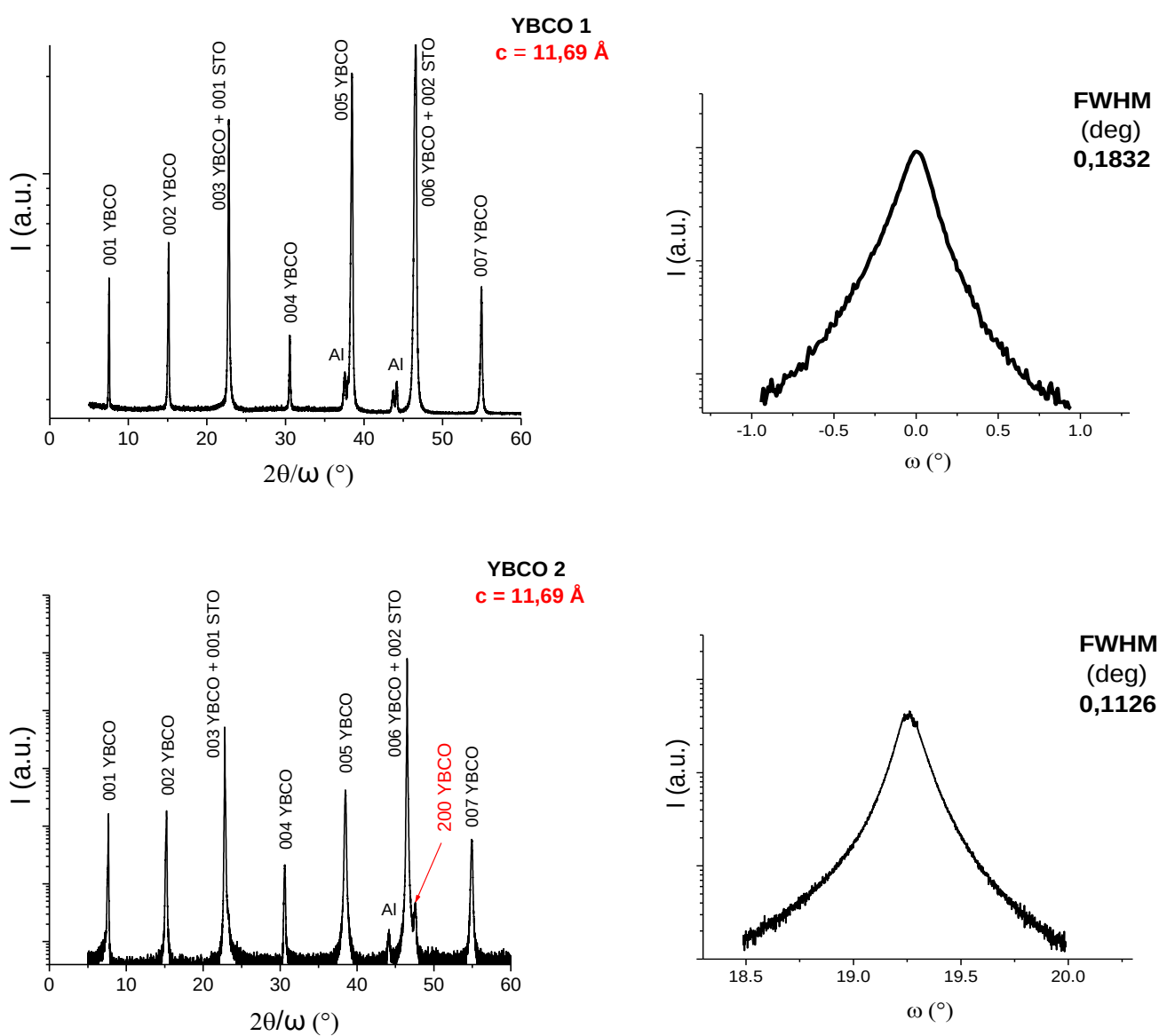
Pentru setul de probe depuse prin PLD (figura 4.5), în cazul filmului YBCO 1 crescut la temperatura substratului de 780 °C, din studiul difractogramei se poate observa creșterea epitaxială a acestuia cu planele (00l) orientate paralel cu suprafața substratului. Pe difractogramă s-au identificat picuri de difracție corespunzătoare unei creșteri monofazice a filmului orientat cu axa c (c -axis) perpendicular pe suprafața substratului. De asemenea, valoarea parametrului de rețea $c = 11,69 \text{ \AA}$, indică o oxigenare ridicată a filmului.

Pe difractograma corespunzătoare filmului YBCO 2 pentru care s-a modificat temperatura substratului la 730 °C, distanța țintă-substrat la 3,5 cm și numărul de pulsuri la 4000, se poate observa cum parte din film a crescut orientat cu axa a (a -axis) perpendicular pe suprafața substratului, fenomen specific la temperaturi mici de depunere. Valoarea parametrului de rețea $c = 11,69 \text{ \AA}$, indică o bună oxigenare și în cazul acestui film.

În cazul creșterii energiei laser de la valoarea $1,5 \text{ J/cm}^2$ la valoarea de $2,25 \text{ J/cm}^2$ (proba YBCO 3) nu se observă o îmbunătățire semnificativă din punct de vedere structural, stresul epitaxial în film este mare rezultând într-o creștere a parametrului de rețea $c = 11,695 \text{ \AA}$. Faza secundară (a -axis) este de asemenea prezentă ceea ce conduce și la o creștere accentuată a rugozității filmului.

Prin scanarea ω a reflexiilor planelor (005), aceasta fiind reflexia specifică compusului YBCO pentru care se obține intensitatea cea mai mare, se obțin informații suplimentare asupra cristalinității filmelor prin considerarea lățimii la jumătatea

înălțimii picului de difracție, parametru numit FWHM (Full Width at Half Maximum). Cu cât picurile de difracție sunt mai înguste, cu atât dimensiunile cristalitelor sunt mai mari. Valorile obținute în cazul probelor YBCO 1 ($0,1832^\circ$) și respectiv YBCO 2 ($0,1126^\circ$) pentru care s-a utilizat o energie a laserului în timpul depunerii de $1,5 \text{ J/cm}^2$, indică filme cu proprietăți superioare din punct de vedere cristalografic față de valoarea ($0,5587^\circ$), aferentă filmului YBCO 3, crescut la temperatura substratului de 730°C , pentru o energie a laserului de $2,25 \text{ J/cm}^2$.



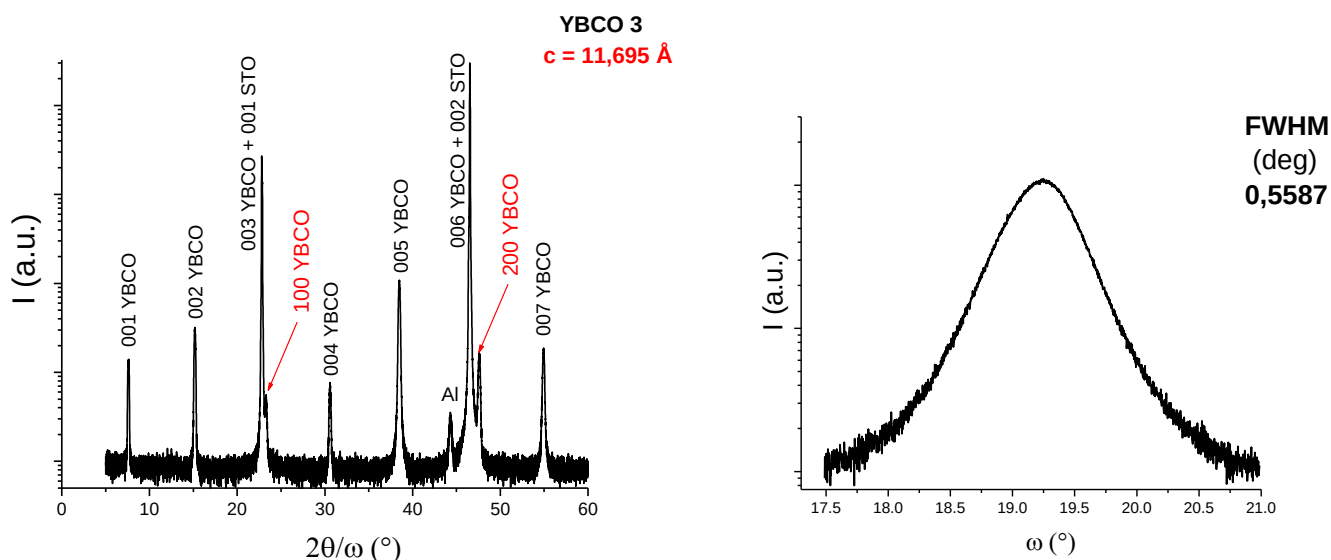


Figura 4.5: Difractogramele (stânga) filmelor de YBCO/STO (001) depuse prin PLD și reprezentarea reflexiilor planelor (005), dreapta.

În cazul setului de probe depuse prin RF-PLD (Fig. 4.6), adăugarea plasmei de radio-frecvență a avut o influență diferită asupra structurii filmelor.

Astfel, din studiul difractogramei corespunzătoare probei YBCO 4 depusă în condiții similare cu proba de referință YBCO 1 pentru care s-a modificat doar temperatura substratului la 730 °C, se observă o creștere epitaxială a filmului orientat cu axa c perpendicular pe suprafața substratului. Intensitățile mici ale liniilor de difracție se datorează stresului epitaxial distribuit neuniform în film, fenomen ce conduce la creșterea parametrului de rețea c la o valoare de 11,72 Å.

În cazul filmului YBCO 5 pentru care s-a modificat temperatura substratului la 730 °C, distanța țintă-substrat la 3,5 cm și numărul de pulsuri la 4000, din spectrul de raze X se observă intensități ale picurilor (00 l) corespunzătoare $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mult mai mari, însă, creșterea filmului este diferită, identificându-se într-un raport mult mai mic, pe lângă faza majoritară YBCO orientată cu axa c perpendicular pe suprafață și o fază secundară orientată cu axa a perpendicular pe suprafața substratului. Valoarea parametrului de rețea $c = 11,685$ Å indică un film cu o concentrație mult mai bună în oxigen față de filmul YBCO 4 și respectiv față de setul de filme obținute prin tehnica PLD.

Evaluarea filmelor din punct de vedere cristalografic prin parametrul FWHM rezultat prin scanarea ω a planurilor (005) indică o cristalinitate (mozaicitate) mai bună pentru filmul YBCO 5 ($0,4940^\circ$) față de filmul YBCO 4 ($0,6276^\circ$).

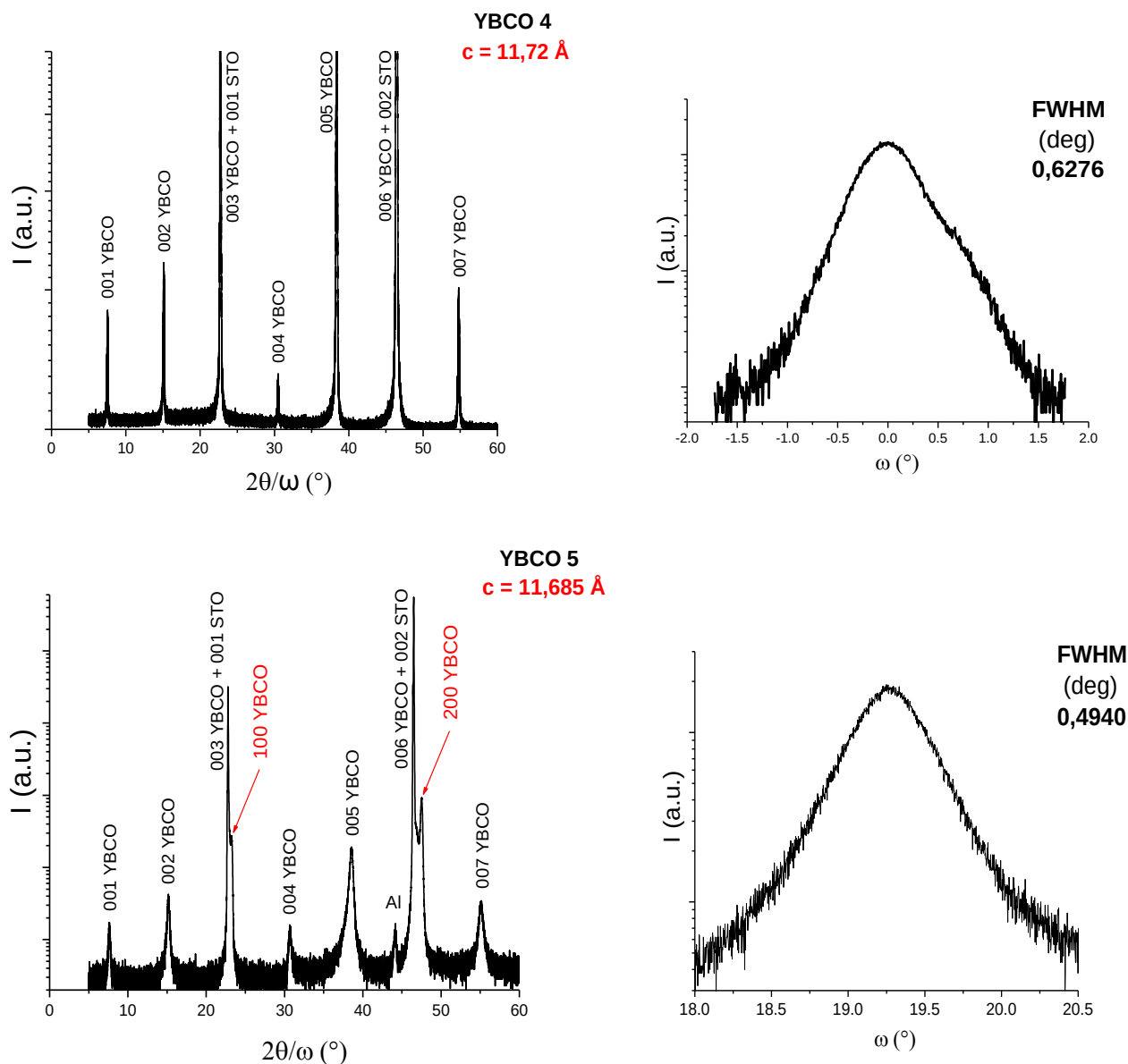
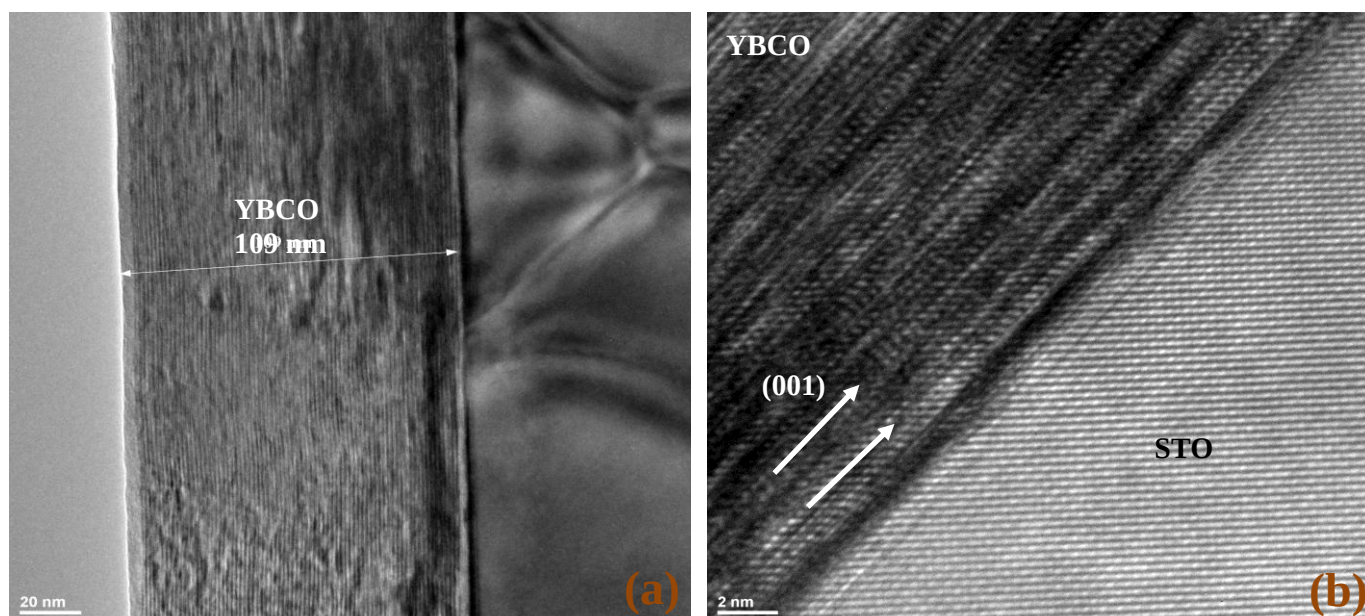


Figura 4.6: Difractogramele (stânga) filmelor de YBCO/STO (001) depuse prin RF-PLD și reprezentarea reflexiilor planelor (005), dreapta.

Din cele două seturi de probe au fost alese două filme depuse la o temperatură a substratului de 730 °C prin tehnica PLD (YBCO 2) și respectiv RF-PLD (YBCO 5) și au fost analizate folosind microscopia electronică prin transmisie TEM (figurile 4.7 și 4.8).

Imaginile TEM realizate în secțiune transversală indică pentru ambele probe analizate, filme omogene și compacte cu grosimi de 109 nm pentru filmul (YBCO 2) depus prin PLD - figura 4.7 (a) și respectiv 132 nm pentru filmul (YBCO 5) depus prin RF-PLD - figura 4.8 (a). Din imaginile obținute prin microscopie electronică prin transmisie de înaltă rezoluție HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy), se pot observa benzi de defecte longitudinale care apar datorită tensiunilor de tip întindere la interfața film-substrat (figurile 4.7 (b) și 4.8 (b)).

Prin difracție cu electroni pe arie selectată SAED, s-au efectuat măsurători cristalografice pentru substrat și respectiv film-substrat (figurile 4.7 - 4.8 (c, d)). Absența inelelor de difracție pe difractogramele corespunzătoare filmelor de YBCO/STO (001), indică o creștere orientată a filmelor în cazul ambelor probe studiate.



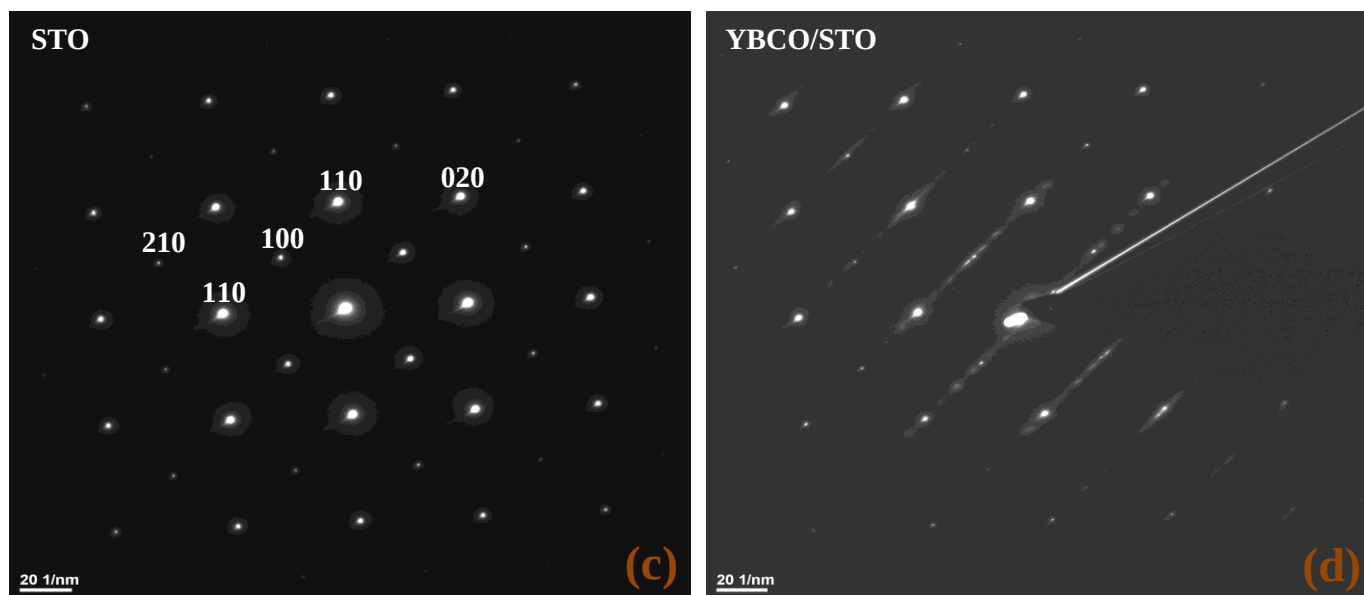
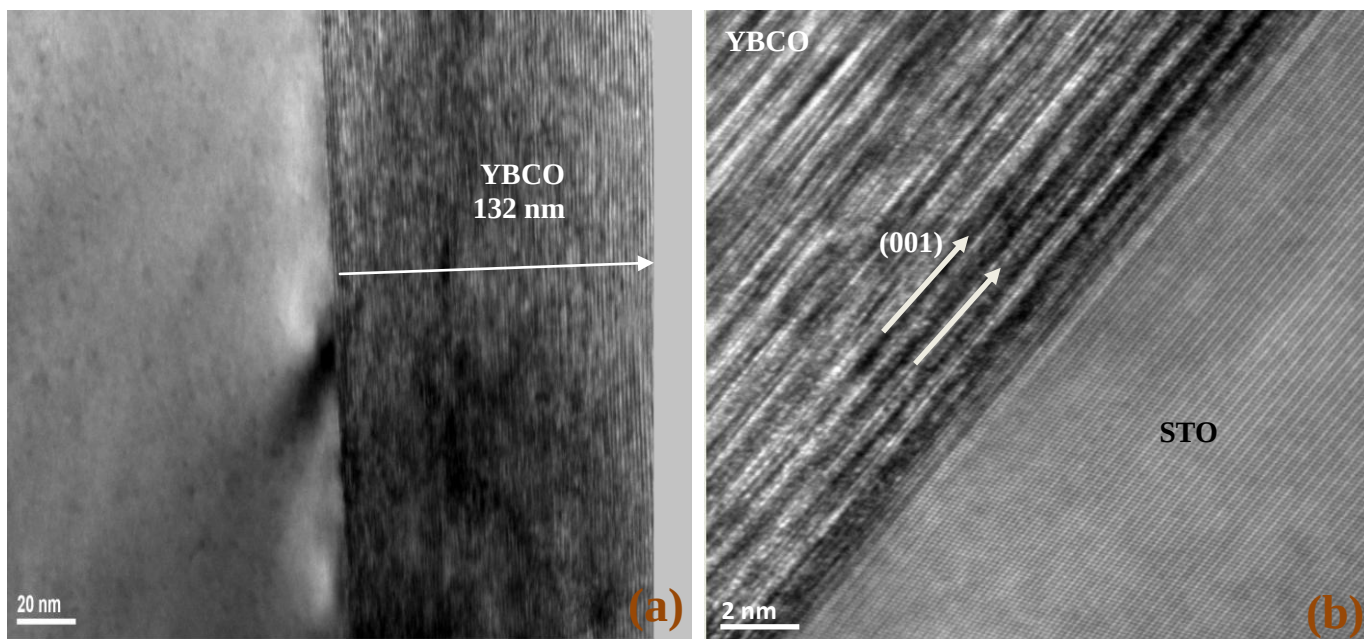


Figura 4.7: Analize structurale determinate prin microscopie electronică prin transmisie pentru filmul YBCO 2 depus prin PLD; (a) imagine TEM în secțiune transversală; (b) imagine HRTEM pentru interfața film-substrat; (c, d) difractograme SAED pentru substrat (STO) și film-substrat (YBCO/STO).



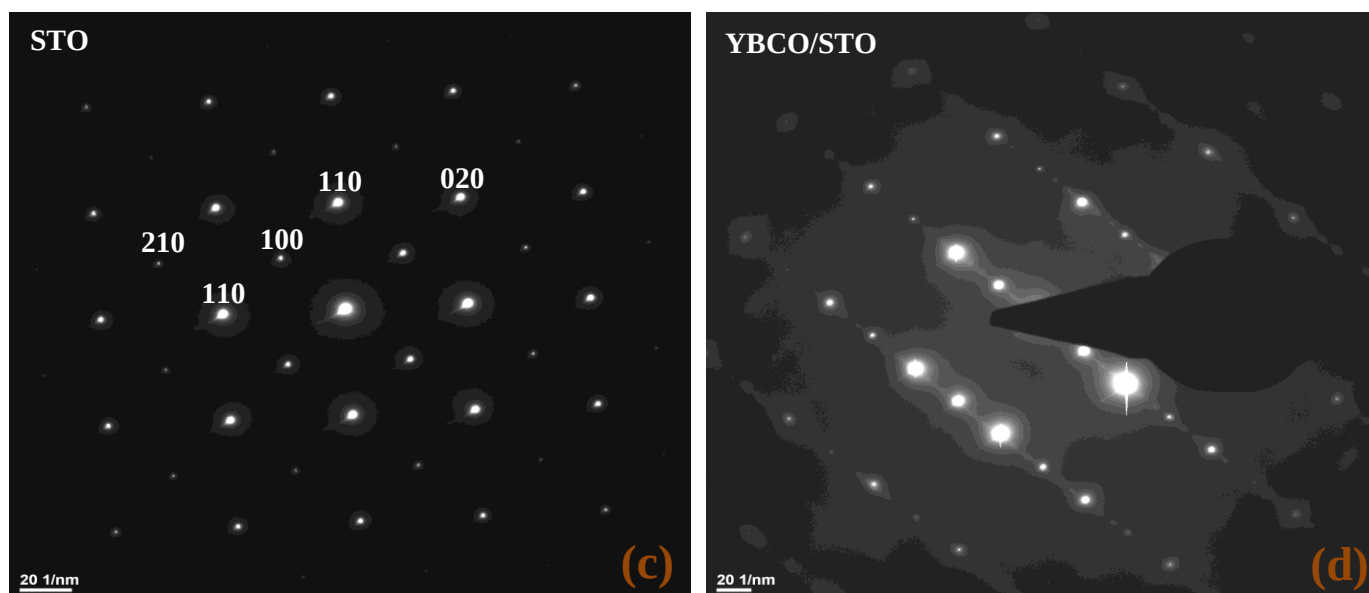


Figura 4.8: Analize structurale determinate prin microscopie electronică prin transmisie pentru filmul YBCO 5 depus prin RF-PLD; (a) imagine TEM în secțiune transversală; (b) imagine HRTEM pentru interfața film-substrat; (c, d) difractograme SAED pentru substrat (STO) și film-substrat (YBCO/STO).

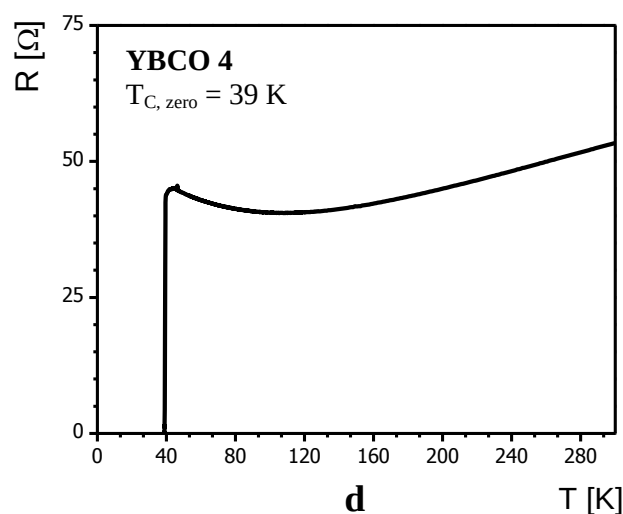
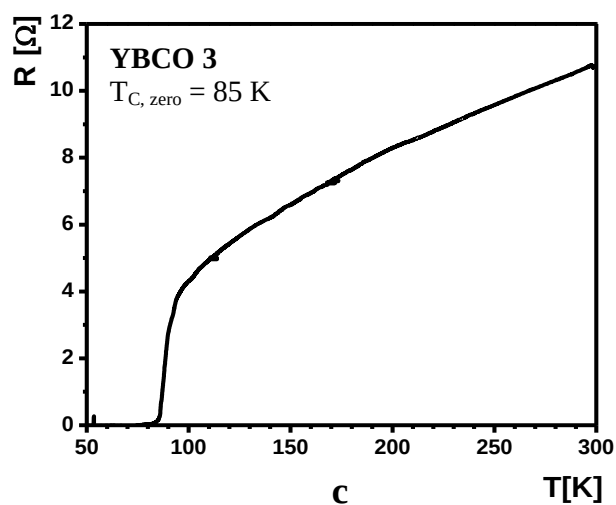
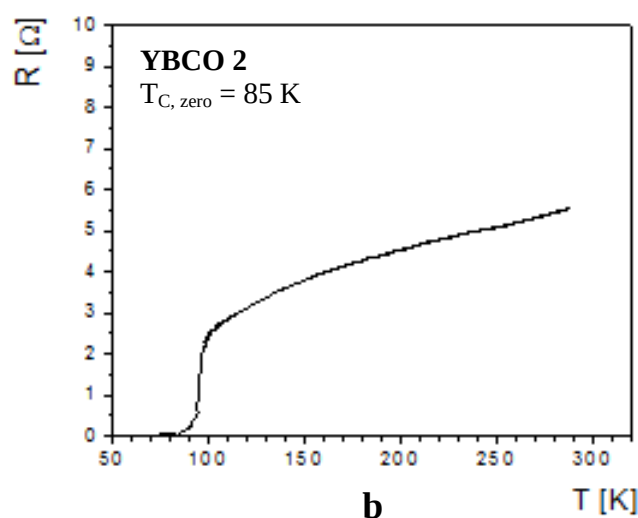
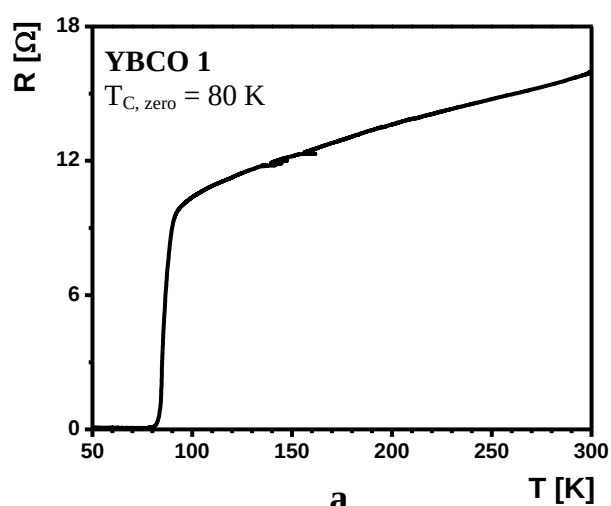
Grosimea filmelor de YBCO/STO (001) obținute prin ablație cu laser PLD (YBCO 2), respectiv ablație cu laser asistată de radio-frecvență RF-PLD (YBCO 5), a fost investigată și prin metoda spectroelipsometrică SE, obținându-se valori comparabile cu cele rezultate prin tehnica de microscopie electronică prin transmisie TEM (tabelul 4.3).

Tabelul 4.3: Grosimea filmelor (nm) de YBCO/STO (001) depuse prin PLD și RF-PLD obținute prin metodele de analiză TEM și SE.

Proba	YBCO 2	YBCO 5
Grosime TEM (nm)	109	132
Grosime SE (nm)	115	117

4.2.3. Proprietăți electrice

Temperatura de tranziție în fază supraconductoare a filmelor perovskitice de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescute pe substrat de SrTiO_3 (001) prin tehnica PLD și respectiv RF-PLD, a fost determinată prin metoda în patru puncte măsurându-se rezistența electrică a acestora în funcție de temperatură. Valorile temperaturilor critice rezultate sunt prezentate în figura 4.9.



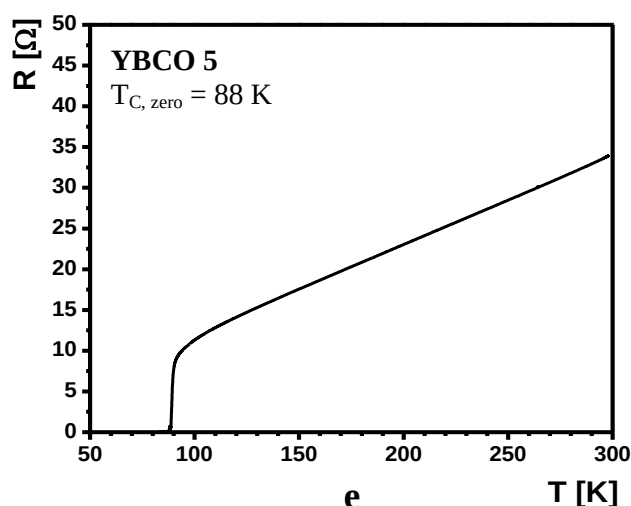


Figura 4.9: Determinarea experimentală a temperaturii critice prin metoda rezistivă pentru filmele subțiri de YBCO/STO (001) depuse prin PLD (a, b, c) și respectiv RF-PLD (d, e).

Toate probele măsurate electric prin metoda rezistivă s-au dovedit a fi supraconductoare, valoarea temperaturii critice fiind influențată de condițiile de depunere, în special de temperatura substratului, distanța țintă-substrat și presiunea parțială a oxigenului din timpul depunerii.

Valorile temperaturilor critice obținute confirmă rezultatele analizelor morfologice și structurale ale filmelor, probele cu deficit de oxigen și distribuție neuniformă a stresului epitaxial în film, rezultă în valori mai mici ale temperaturilor critice. Valoarea cea mai ridicată a temperaturii critice ($T_C = 88 \text{ K}$) s-a obținut în cazul filmului (YBCO 5) crescut prin RF-PLD la temperatura substratului de 730°C pentru o distanță țintă-substrat de 3,5 cm și un număr de 4000 de pulsuri.

Selectiv, prin metoda inductivă au fost realizate și măsurători magnetice (susceptibilitate magnetică în funcție de temperatură), pentru două filme de YBCO/STO (001) crescute la temperatura substratului de 730°C prin PLD și RF-PLD, valorile temperaturilor critice rezultate fiind prezentate în figura 4.10.

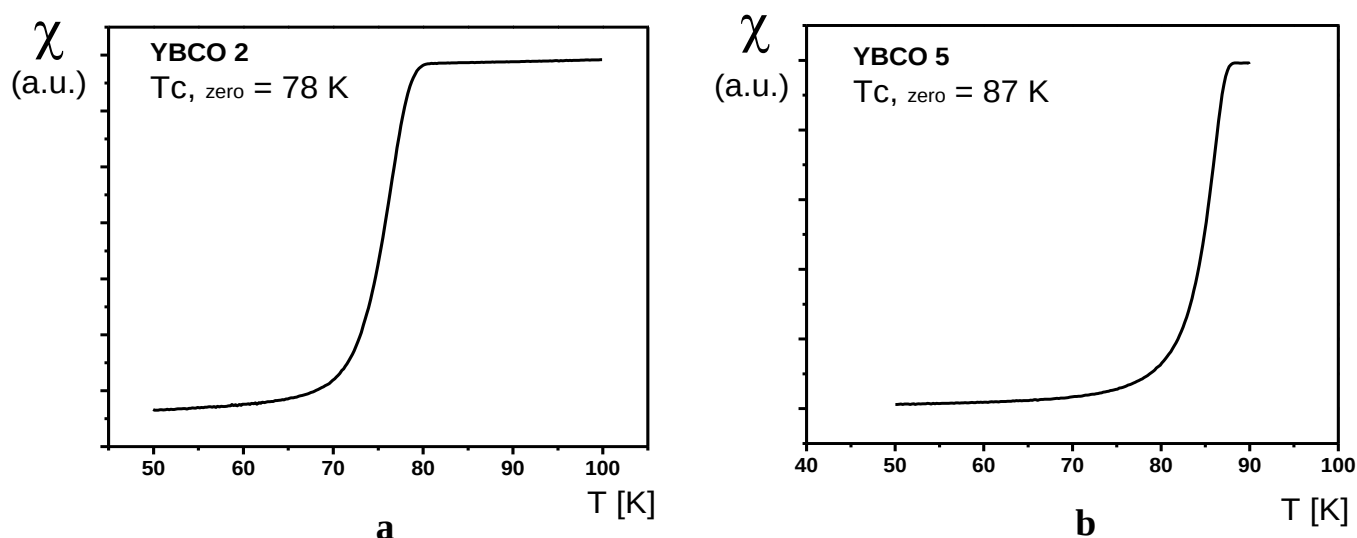


Figura 4.10: Determinarea experimentală a temperaturii critice prin metoda inductivă pentru filmele subțiri de YBCO/STO (001) depuse prin PLD (a) și respectiv RF-PLD (b).

Valorile de temperaturi critice rezultate din măsurătorile efectuate folosind metoda inductivă pentru cele două filme nu prezintă diferențe notabile comparativ cu valorile obținute prin metoda rezistivă.

Din măsurătorile de susceptibilitate magnetică reiese un volum mai mare de fază supraconductoare pentru filmul crescut prin RF-PLD (figura 4.10 b), precum și o lățime a tranziției mai mică (între valoarea T_C - început și T_C - sfârșit), indicând proprietăți supraconductoare ridicate și o omogenitate în distribuția de oxigen mai bună decât în cazul filmului depus prin tehnica PLD (figura 4.10 a).

4.2.4. Concluzii

Analizele de difracție de raze X (XRD) a seturilor de probe depuse prin PLD și respectiv RF-PLD a confirmat creșterea epitaxială a filmelor cu planele (00l) orientate preferențial, paralel cu suprafața substratului. În cazul în care depunerea se face la o temperatură mai mică decât temperatura optimă, parte din film crește orientat cu axa a perpendicular pe suprafața substratului, fenomen care afectează morfologia filmelor prin creșterea rugozității acestora.

În cazul probei YBCO 5 depusă prin RF-PLD la temperatura substratului de 730 °C adăugarea plasmei de radio-frecvență are un efect pozitiv asupra morfologiei filmului prin scăderea rugozității acestuia; o posibilă explicație ar putea fi reducerea numărului de particule provenite de pe țintă (particule care nu au fost vaporizate în timpul pulsului laser) printr-un efect de retro-împrăștiere al acestora.

Studiile de microscopie electronică prin transmisie TEM, indică obținerea de structuri omogene, compacte, fără defecte structurale atât în cazul filmului (YBCO 2) crescut prin PLD, cât și pentru filmul (YBCO 5) crescut prin RF-PLD. Difracția de electroni cu arie selectată SAED confirmă o creștere epitaxială pentru ambele tehnici de creștere utilizate.

Studiul proprietăților electrice a evidențiat că, deși s-a identificat prezența unei faze secundare (orientare *a-axis*), filmele de YBCO/STO (001) depuse prin PLD și respectiv RF-PLD au prezentat tranziție în fază supraconductoare, cea mai ridicată valoare a temperaturii critice ($T_C = 88$ K) obținându-se pentru proba YBCO 5 depusă prin RF-PLD.

V. Concluzii generale

Depunerea laser pulsată simplă sau asistată de o descărcare de radio-frecvență s-au dovedit a fi tehnici atractive și ușor controlabile pentru obținerea de filme subțiri micro- și nanostructurate din materiale cu structură de tip perovskit. Au fost studiate două materiale reprezentative pentru categoria din care fac parte și anume:

I) $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ sau $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$, un material feroelectric din categoria materialelor ”ecologice” fără plumb;

II) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sau YBCO, un supraconductor tipic de temperatură înaltă. Rezultatele originale raportate în teză pot fi sumarizate după cum urmează:

A)

- Rezultatele privind obținerea titanatului de sodiu și bismut cu compoziția $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$ ($x = 0; 0,06$) sub formă de film subțire, sunt printre primele raportate atât pe plan intern cât și internațional.
- Proprietățile dielectrice rezultate sunt superioare filmelor subțiri obținute din ținte cu compoziții toxice pe bază de plumb cum este cazul sistemului PZT - $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, utilizat pe scară largă în prezent pentru fabricarea dispozitivelor electronice.
- Proprietățile dielectrice: partea reală a constantei dielectrice (ϵ_r) și coeficientul de pierderi dielectrice ($\text{tg } \delta$) ale compoziției $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$ pentru ($x = 0; 0,06$), sunt net superioare în materialul sub formă de film subțire față de forma volumică ”bulk”, aspect foarte rar întâlnit la acest tip de compuși, la care se încearcă păstrarea în formă de film subțire a proprietăților fazei ”bulk”.
- Din rezultatele măsurărilor de spectroscopie dielectrică prezentate în capitolul III al tezei, aceste compoziții fără elemente toxice se pretează a fi folosite cu succes în locul materialelor feroelectrice pe bază de plumb, unde sunt importante obținerea unor valori ale constantelor dielectrice cât mai mari și pierderi dielectrice cât mai mici pentru un domeniu cât mai larg de frecvență.

B)

În cazul filmelor perovskitice supraconductoare de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ depuse pe substrat de SrTiO_3 orientat (001) prin ablație cu laser PLD, respectiv ablație cu laser asistată de radio-frecvență RF-PLD, s-a ales ca temperatură de depunere o valoare mai mică decât cea optimă de creștere raportată în literatura de specialitate deoarece:

- aceasta facilitează utilizarea YBCO ca electrod oxidic inferior în obținerea de heterostructuri cu compuși oxidici instabili la temperaturi ridicate;

- sistemul de depunere utilizat nu permite obținerea unor temperaturi ale substratului mai mari de 730 °C pentru presiunea de oxigen utilizată.

În filmele de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ depuse prin tehnica PLD pe substraturi de SrTiO_3 orientate (001), la o temperatură mai mică decât temperatura optimă apare un grad ridicat de stres epitaxial distribuit neuniform. Datorită acestui fenomen filmele prezintă o creștere preferențială 3D, cu dimensiuni reduse ale cristalitelor (conform informațiilor obținute prin XRD, exprimate prin parametrul FWHM pentru planul (005)). Valorile ridicate ale stresului epitaxial reduc difuzia pe suprafață, insulele formate nu au posibilitatea să crească, rezultând în final filme cu cristalite mici.

Proprietățile electrice ale filmelor de YBCO depind de concentrația de oxigen și de omogenitatea distribuției acestuia în film.

În condițiile amintite mai sus, putem concluziona:

- Prin adăugarea la sistemul de depunere prin PLD a plasmei de radio-frecvență în timpul procesului de creștere, se obține o concentrație mai mare de oxigen atomic în zona de reacție de la suprafața substratului, rezultând astfel o oxigenare superioară a filmelor depuse. În acest mod s-a obținut faza ortorombică, supraconductoare a YBCO, pentru o temperatură a substratului în timpul procesului de creștere cu 50 °C mai mică decât cea raportată în literatura de specialitate.
- Stratul de YBCO astfel obținut poate fi utilizat ca prim strat pentru realizarea de heterostructuri pe bază de acest compus și manganati, pentru studiul fenomenelor fizice la interfața supraconductor/compus magnetic.

În acest sens, studiul materialelor perovskitice supraconductoare de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescute pe substraturi de SrTiO_3 orientate (001) prin ablație cu laser asistată de radio-frecvență RF-PLD din această teză (capitolul IV), poate constitui o nouă deschidere în etapa de sinteză a acestui material sub formă de film subțire, prin utilizarea unor substraturi sau straturi intermediare cu structură ortorombică similară cu cea a YBCO pentru faza supraconductoare, ca de exemplu galatul de neodim NdGaO_3 orientat (001), pentru a reduce la minim stresul epitaxial din film la temperaturi mai mici de depunere și fără necesitatea unui tratament termic post-depunere în oxigen (etapa de oxigenare).

Bibliografie

1. M. W. Lufaso, Phd. Thesis, The Ohio State University, 2002;
2. S. A. T. Redfern, High-temperature structural phase transitions in perovskite (CaTiO_3), *J. Phys. Condens. Matter* 8, 8267, 1996;
3. J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, Mixed-valence manganites, *Advances in Physics*, 48, 2, 167, 1999;
4. W. T. Fu, D. J. W. Ijdo, X-ray and neutron powder diffraction study of the monoclinic perovskites Sr_2MSbO_6 ($M = \text{In, Y}$), *Solid State Communications* 134, 177, 2005;
5. M. R. Ali, Phd. Thesis, Tokyo Institute of Technology, 2001;
6. V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, 14, 477, 1926;
7. C. A. Randall, A. S. Bhalla, T. R. Shrout, L. E. Croos, *J. Mater. Res.*, 5, 829, 1990;
8. C. J. Howard, H. T. Stokes, *Acta Cryst.*, B54, 782, 1998;
9. I. Spanulescu, *Electricitate si Magnetism*, Editura Victor, Bucuresti, ISBN 973-8128-15-3, 2001;
10. E. M. Purcell, *Electricitate si Magnetism*, *Cursul de Fizica Berkeley*, Editura Didactica si Pedagogica Bucuresti, 1982;
11. G. Hutanu, *Principii si legi fundamentale in fizica*, Editura Albatros, Bucuresti, 1983;
12. C. L. Schiopu, *Electromagnetism - Curs de fizica generala II*, Editura Matrix Rom, ISBN: 973-685-858-8, Bucuresti, 2005;
13. www.cetti.ro;
14. D. Damjanovic, Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics, *Rep. Prog. Phys.* 61, 1267, 1998;
15. M. Dawber, K. M. Rabe, J. F. Scott, Physics of thin-film ferroelectric oxides, *Rev. Mod. Phys.* 77, 4, 1083, 2005;
16. E. L. Colla, D. V. Taylor, A. K. Tagantsev, N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2763, 1998;
17. W. L. Warren, D. Dimos, R. W. Wasser, *MRS Bulletin*, 40, 1996;
18. G. H. Haertling, Ferroelectric Ceramics: History and Technology, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 4, 797, 1999;
19. J. Schwarzkopf, R. Fornari, Epitaxial growth of ferroelectric oxide films, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 52, 159, 2006;

20. J. Rodel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, Perspective on the development of Lead-free piezoceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 92, 1153, 2009;
21. Official Journal of the European Union, ISSN 1977-091X, 2012;
22. M. Demaeder, D. Damjanovic, N. Setter, Lead-free piezoelectric materials, *J. Electroceramic*, 13, 385, 2004;
23. T. Takenaka, Piezoelectric properties of some lead-free ferroelectric ceramics, *Ferroelectrics*, 230, 87, 1999;
24. G. A. Smolensky et al., *Trans. Sov. Phys. Solid State* 2, 2651, 1961;
25. E. Aksel, J. L. Jones, Advances in Lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators (Review), *Sensors*, 10, 1935, 2010;
26. R. Ohta, Y. Onda, S. Kojima, Inelastic light scattering of divalent ions (Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+}) substituted $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ single crystals, *Journal of the Korean Physical Society*, 59, 3, 2011;
27. K. Sakata, Y. Masuda, *Ferroelectrics* 7, 347, 1974;
28. K. Sakata, T. Takenaka, Y. Naitou, *Ferroelectrics* 131, 219, 1992;
29. S. E. Park, K. S. Hong, *J. Appl. Phys.* 79, 383, 1996;
30. J. Suchanicz, K. Rolender, A. Kania, J. Handerek, *Ferroelectrics* 77, 107, 1988;
31. Y. M. Chiang, G. W. Farrey, A. N. Soukhojak, *Applied Physics Letters*, 73, 3683, 1998;
32. T. Takenaka, H. Nagata, *Key Engineering Materials*, 157-158, 57, 1999;
33. A. Purice, G. Dinescu, N. Scarisoreanu, P. Verardi, F. Craciun, C. Galassi, M. Dinescu, Ferroelectric thin films obtained by pulsed laser deposition, *Journal of the European Ceramic Society* 26, 2937, 2006;
34. F. Craciun, M. Dinescu, P. Verardi, N. Scarisoreanu, C. Galassi, D. Piazza, *Ferroelectrics*, 302, 313, 2004;
35. H. Yilmaz, G. L. Messing, S. Trolier-McKinstry, *J. Electroceramics* 11, 217, 2003;
36. F. Craciun, M. Dinescu, P. Verardi, N. Scarisoreanu, A. Moldovan, A. Purice, C. Galassi, Processing and characterization of ferroelectric thin films obtained by pulsed laser deposition, *Journal of the European Ceramic Society* 25, 2299, 2005;
37. N. D. Scarisoreanu, F. Craciun, A. Chis, R. Birjega, A. Moldovan, C. Galassi, M. Dinescu, Lead-free ferroelectric thin films obtained by pulsed laser deposition, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 101, 747, 2010;

38. T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 2236, 1991;
39. V. Suciu, M. V. Suciu, *Studiul materialelor*, ISBN 978-973-1877-01-3, 2008;
40. S. Soltan, *Interaction of Superconductivity and Ferromagnetism in YBCO/LCMO Heterostructures*, Cuvilier Verlag, 2005;
41. I. A. Parinov, *Microstructure and Properties of High-Temperature Superconductors*, ISBN 978-3-540-70976-3, Springer, 2007;
42. H. Kammerlingh-Onnes, The disappearance of the resistivity of mercury, *Comm. Leiden*, 122b, 1911;
43. W. Buckel, R. Kleiner, *Superconductivity*, ISBN 3-527-40349-3, (Wiley-VCH), 2004;
44. J. G. Bednorz, K. A. Muller, Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, *Zeitschrift fur Physik B, Condensed Matter*, 64, 2, 189, 1986;
45. M. K. Wu et al., Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, *Phys. Rev. Letters*, 58, 9, 908, 1987;
46. C. Roxana - Teza Doctorat, Sinteza si caracterizarea proprietatilor structurale, electrice si magnetice ale materialelor policristaline supraconductoare de tipul Bi:2223, Universitatea Babes Bolyai, Facultatea de Fizica, Cluj-Napoca, 2011;
47. www.chemistry-is.eu;
48. www.abc.net.au;
49. P. W. Anderson, *The Theory of Superconductivity in High-Tc Cuprates Superconductors*, Princeton University Press, Princeton, 1997;
50. W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwiss* 21, 787, 1933;
51. www.oslolar.zzl.org;
52. R. G. Wichern, *Planar High-Tc Josephson Junctions*, ISBN 9789036509114, 1997;
53. www.supermaginc.com;
54. S. Anders et al., European roadmap on superconductive electronics-status and perspectives, *Physica C* 470, 2079, 2010;
55. www.superconductors.org;
56. J. R. Schrieffer, J. S. Brooks, *Handbook of High Temperature Superconductivity: Theory and Experiment*, Springer Verlag, Hamburg, ISBN-10: 0-387-35071-3, 2007;
57. C. Buzea, K. Robbie, Assembling the puzzle of superconducting elements: A review, *Supercond. Sci. Technol.* 18 R1-R8, 2005;

58. C. S. Pande, Microstructural aspects of high and low T_c superconductors, *Mater.Phys.Mech.* 2, 1, 2000;
59. A. M. Luiz, *Superconductor*, ISBN 978-953-307-107-7, 2010;
60. A. M. Vora, Superconducting state parameters of binary alloys, *Rom. Journ. Phys.*, 53, 7-8, 885, 2008;
61. A. M. Vora, Study of Superconducting State Parameters of Alloy Superconductors, *EJTP* 6, 20, 357, 2009;
62. D. Borycki, J. Mackowiak, Reentrant behavior of superconducting alloys, *Supercond. Sci. Technol.* 24, 3, 2011;
63. M. Mudgel, V. P. S. Awana, G. L. Bhalla, H. Kishan, Superconductivity of non-stoichiometric intermetallic compound NbB_2 , *Solid State Communications* 147, 439, 2008;
64. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Superconductivity at 39 K in magnesium diboride, *Nature* 410, 63-64, 2001;
65. T. A. Vanderah, *Chemistry of superconductor materials: preparation, chemistry, characterization and theory*, ISBN 0-8155-1279-1, 1992;
66. K. Bechgaard et al., *Phys. Rev. Lett.* 46, 852, 1981;
67. H. Kobayashi, H. B. Cui, *Organic Metals and Superconductors Based on BETS* (BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene), *Chem. Rev.*, 104, 5265, 2004;
68. M. M. Canales, A. R. Oganov, Y. Ma, Y. Yan, A. O. Lyakhov, A. Bergara, Novel Structures and Superconductivity of Silane under Pressure, *Physical Review Letters*, 102, 8, 2009;
69. Y. Li, G. Gao, Y. Xie, Y. Ma, T. Cui, G. Zou, Superconductivity at ~ 100 K in dense $SiH_4(H_2)_2$ predicted by first principles, 107, 37, 15708, 2010;
70. A. W. Sleight, Room temperature superconductivity, *Acc. Chem. Res.*, 28, 103, 1995;
71. J. P. Remeika, T. H. Geballe, B. T. Mathias, A. S. Cooper, G. W. Hull, M. Kellye, Superconductivity in hexagonal tungsten bronzes, *Physics Letters A*, 24, 11, 565, 1967;
72. D. C. Johnston, H. Prakash, W. H. Zachariessen, B. Vishvanathan, High temperature superconductivity in the Li-Ti-O ternary system, *Materials Research Bulletin*, 8, 7, 777, 1973;
73. A. W. Sleight, J. L. Gilson, P. E. Bierstedt, High-temperature superconductivity in the $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ system, *Solid State Commun.*, 17, 27, 1975;
74. K. A. Richardson, *The Manufacture of High Temperature Superconducting Tapes and Films*, ISBN 1-58112-079-6, 1999;

75. C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, Evidence for superconductivity above 40 K in the La-Ba-Cu-O compound system, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 405, 1987;
76. J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. Mckinnon, G. W. Hull, T. H. Geballe, Superconductivity at 40 K in the Oxygen-Defect Perovskites $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$, *Science*, 235, 1373, 1987;
77. R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp Jr, A. E. White, W. E. Peck, T. Kometani, Superconductivity near 30 K without copper: the $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ system, *Nature*, 332, 814, 1988;
78. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element, *Japanese Journal of Applied Physics*, 27, 2, 1988;
79. Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, Y. Nakabayashi, H. Igarashi, Ritveld analysis of $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+n}$ ($n = 1, 2, 3$) by powder X-ray diffraction, *Physica C: Superconductivity*, 156, 1, 97, 1988;
80. A. Schilling, M. Cantoni, Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system, *Nature*, 363, 56, 1993;
81. L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, H. K. Mao, Superconductivity up to 164 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ ($m = 1, 2$ and 3) under quasihydrostatic pressures, *Phys. Rev. B*, 50, 6, 4260, 1994;
82. Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 2006;
83. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 2008;
84. H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, *Nature* 453, 376, 2008;
85. S. Margadonna, Y. Takabayashi, M. T. McDonald, M. Brunelli, G. Wu, R. H. Liu, X. H. Chen, K. Prassides, Crystal structure and phase transitions across the metal-superconductor boundary in the $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.20$) family, *Phys. Rev. B* 79, 2009;
86. V. L. Ginzburg, L. D. Landau, On the theory of superconductivity, *J. Exp. Theor. Phys.*, 20, 1064, 1950;
87. A. A. Abrikosov, On the magnetic properties of superconductors of the second group, *Eksp. I. Theoret. Fiz.*, vol. 32, p. 1442, 1957, Translated paper in *Soviet phys. JETP*, 5, 1174, 1957;

88. M. D. Vazquez-Navarro, A thermogravimetric study of oxygen diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, University of Cambridge, 1998;
89. A. Brinkman, H. Hilgenkamp, Electron-hole coupling in high- T_c cuprate superconductors, *Physica C: Superconductivity*, 422, 71, 2005;
90. R. A. Fisher, J. E. Gordon, N. E. Phillips, Some chemical and structural effects on the properties of High- T_c superconductors, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 47, 283, 1996;
91. W. I. F. David, P. P. Edwards, M. R. Harrison, R. Jones, C. C. Wilson, Structural evidence for an isostructural phase transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ at the superconducting transition temperature, *Nature* 331, 245, 1988;
92. J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, W. K. Kwok, Structural properties of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Phys. Rev. B* 41, 1990;
93. J. Ayache, Grain boundaries in high temperature superconducting ceramics, *Philosophical Magazine* 86, 15, 2193, 2006;
94. D. P. Norton, Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials, *Materials Science and Engineering R* 43, 139, 2004;
95. R. H. Hammond, R. Bormann, *Physica C* 162-164, 703, 1989;
96. D. Kumar, Pulsed laser deposition and characterization of high- T_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting thin films, *Materials Science and Engineering*, R22, 113, 1998;
97. P. Benzi, E. Bottizzo, N. Rizzi, Oxygen determination from cell dimensions in YBCO superconductors, *Journal of Crystal Growth* 269, 625, 2004;
98. B. Tofmann, Laser ablation of soft and hard materials - a study of deposition and characterization, Risoe National Laboratory, Roskilde Denmark, 2004;
99. J. Schou, Chapter "Laser Beam-Solid Interactions: Fundamental aspects", *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*, editor Y. Pauleau, 2006;
100. www.pulsedlaser.net;
101. E. Morintale, C. Constantinescu, M. Dinescu, Thin films development by pulsed laser-assisted deposition, *Physics AUC*, 20, 43, 2010;
102. D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, M. Croft, *Appl. Phys. Lett.* 51, 619, 1987;
103. X. D. Wu, D. Dijkkamp, S. B. Ogale, A. Inam, E. W. Chase, P. F. Miceli, C. C. Chang, J. M. Tarascon, T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* 51, 861, 1987;
104. R. E. Muenchausen, K. M. Hubbard, S. Foltyn, R. C. Estler, N. S. Nogar, C. Jenkins, *Appl. Phys. Lett.* 56, 578, 1990;

105. P. E. Dyer, A. Issa, P. H. Key, Appl. Phys. Lett. 57, 186, 1990;
106. M. F. Davis, J. Wosik, K. Forster, S. C. Deshmukh, H. R. Rampersad, S. Shah, P. Siemsen, J. C. Wolfe, D. J. Economou, J. Appl. Phys. 69, 7182, 1991;
107. T. Ahner, R. Stierstorfer, R. Rössler, J. D. Pedarnig, D. Bauerle, H. Lengfellner, Physica C 298, 91, 1998;
108. W. N. Kang, S. I. Lee, C. W. Chu, Physica C 315, 223, 1999;
109. R. D. Vispute, R. Chowdhury, P. Tiwari, J. Narayan, Appl. Phys. Lett 65, 2565, 1994;
110. R. E. Leuchtner, J. S. Horwitz, D. B. Chrisey, J. Appl. Phys 83, 5477, 1998;
111. D. Lubben, S. A. Barnett, K. Suzuki, S. Gorbalkin, J. E. Greene, J. Vac. Sci. Technol. B 3, 968, 1985;
112. H. Sankur, J. DeNatale, W. Gunning, J. G. Nelson, J. Vac. Sci. Technol. A 5, 2869, 1987;
113. H. Sankur, J. T. Cheung, Appl. Phys. A 47, 271, 1988;
114. Y. Franghidakis, C. Forakis, P. Tzanetakis, Appl. Phys. A 68, 391, 1999;
115. M. Dinescu, P. Verardi, Appl. Surf. Sci. 106, 149, 1996;
116. P. Verardi, M. Dinescu, F. Craciun, C. Gerardi, Thin Solid Films 318, 265, 1998;
117. F. Craciun, P. Verardi, M. Dinescu, F. Dinelli, O. Kolosov, Thin Solid Films 336, 281, 1998;
118. F. Craciun, P. Verardi, M. Dinescu, C. Galassi, A. Costa, Sens. & Act. 74, 35, 1999;
119. F. Craciun, P. Verardi, M. Dinescu, G. Guidarelli, Thin Solid Films 343-344, 90, 1999;
120. J. Lee, A. Safari, R. L. Pfeiffer, Appl. Phys. Lett. 61, 1643, 1992;
121. R. Dat, J. K. Lee, O. Auciello, A. I. Kingon, Appl. Phys. Lett. 67, 572, 1995;
122. S. B. Desu, H. S. Cho, M. Nagata, Phys. Stat. Sol. 165, 213, 1998;
123. R. Dinu, M. Dinescu, J. D. Pedarnig, R. A. Gunasekaran, D. Bauerle, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, Appl. Phys. A 68, 1, 1999;
124. N. Scarisoreanu, M. Dinescu, F. Craciun, P. Verardi, A. Moldovan, A. Purice, C. Galassi, Pulsed laser deposition of perovskite relaxor ferroelectric thin films, Applied Surface Science 252, 4553, 2006;
125. M. Dinescu, F. Craciun, N. Scarisoreanu, P. Verardi, A. Moldovan, A. Purice, A. Sanson, C. Galassi, Ferroelectric ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}$) TiO_3 - BaTiO_3 thin films obtained by pulsed laser deposition, Journal de Physique 128, 77, 2005;

126. F. Craciun, M. Dinescu, P. Verardi, N. Scarisoreanu, A. Moldovan, A. Purice, C. Galassi, Structural and electrical characterization of PLZT 22/20/80 relaxor films obtained by PLD and RF-PLD, *Applied Surface Science* 248, 329, 2005;
127. P. Verardi, F. Craciun, M. Dinescu, N. Scarisoreanu, A. Moldovan, A. Purice, C. Galassi, Properties of La and Nb-modified PZT thin films grown by radio frequency assisted pulsed laser deposition, *Materials Science and Engineering B* 118, 39, 2005;
128. J. Narayan, P. Tiwari, X. Chen, J. Singh, R. Chowdhury, T. Zheleva, *Appl. Phys. Lett.* 61, 1290, 1992;
129. J. Heitz, J. D. Pedarnig, D. Bauerle, G. Petzow, *Appl. Phys. A* 65, 259, 1997;
130. P. Verardi, M. Dinescu, C. Stanciu, C. Gerardi, L. Mirengi, V. Sandu, *Mat. Sci. & Eng. B* 50, 223, 1997;
131. M. Dinescu, P. Verardi, L. Vivet, C. Boulmer-Leborgne, C. Stanciu, R. Dinu, C. Gerardi, L. Mirengi, ALT'97 "Laser Surface Processing" Conference, Limoges, France, September 8-12, 1997;
132. C. Vivien, M. Dinescu, P. Meheust, C. Boulmer-Lebourgne, A. P. Caricato, J. Perrier, *Appl. Surf. Sci.* 127-129, 668, 1998;
133. V. S. Teodorescu, A. Luches, R. Dinu, A. Zocco, M. F. Ciobanu, M. Martino, V. Sandu, M. Dinescu, *Appl. Phys. A* 69, S837, 1999;
134. M. Dinescu, C. Stanciu, D. Ghica, R. Dinu, V. Sandu, N. Nastase, M. Balucani, V. Bondarenko, L. Frachina, G. Lamedica, A. Ferrari, *Sens. & Act. A* 74, 27, 1999;
135. M. Braic, M. Balaceanu, A. Vladescu, A. Kiss, V. Braic, A. Purice, G. Dinescu, N. Scarisoreanu, F. Stokker-Cheregi, A. Moldovan, R. Birjega, M. Dinescu, TiN/ZrN heterostructures deposition and characterization, *Surface & Coatings Technology* 200, 6505, 2006;
136. H. Sankur, J. G. Nelson, A. T. Pritt, Jr., W. J. Gunning, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5, 15, 1987;
137. E. W. Kreutz, J. Gottmann, *Phys. Stat. Sol.* 166, 569, 1998;
138. B. Luk'yanchuk, N. Bityurin, S. Anisimov, N. Arnold, D. Bauerle, *Appl. Phys. A* 62, 397, 1996;
139. S. T. Li, E. Arenholtz, J. Heitz, D. Bauerle, *Appl. Surf. Sci.* 125, 17, 1998;
140. V. N. Bagratashvili, E. N. Antonov, E. N. Sobol, V. K. Popov, *Appl. Phys. Lett.* 66, 2451, 1995;

141. V. C. Dinca, S. Soare, A. Barbalat, C. Z. Dinu, A. Moldovan, I. Stoica, T. Vassu, A. Purice, N. Scarisoareanu, R. Birjega, V. Craciun, V. Ferrari DeStefano, M. Dinescu, Nickel-titanium alloy: Cytotoxicity evaluation on microorganism culture, *Applied Surface Science* 252, 4619, 2006;
142. O. F. Caltun (coord.), G. Dascalu, I. Dumitru (autori), *Ferite de cobalt magnetostrictive*, Editura Universitatii “Alexandru Ioan Cuza” Iasi, editia 1, ISBN 978-973-703-414-4, 2009;
143. H. U. Krebs et al., Pulsed Laser Deposition (PLD) - A versatile thin film technique, *Advances in Solid State Physics Springer* 43, 101, 2003;
144. T. Lippert, A. Wokaun, *Laser Processing of Novel Functional Materials*, *Chimia* 55, 783, 2001;
145. www.iqfr.csic.es;
146. J. Schou, Physical aspects of the Pulsed Laser Deposition technique: The stoichiometric transfer of material from target to film, *Applied Surface Science* 255, 5191, 2009;
147. D. Bauerle, *Laser Processing and Chemistry*, 3rd edition, Springer, Berlin, 2000;
148. S. Amoruso, *Appl. Phys. A.*, 69, 323, 1999;
149. C. R. Phipps, *Laser Ablation and its Applications*, Chapter 4: Plume Dynamics, J. Schou, S. Amoruso, J. G. Lunney, ISBN 978-0387-30452-6, Springer, 2007;
150. S. Bar, *Crystalline rare-earth-doped sesquioxide PLD-films on alpha-alumina*, Gottingen, ISBN 3-86537-149-3, 2004;
151. A. H. G. Prinsen, *Nucleation and growth on SrTiO₃ substrates characterize by ex-situ AFM*, University of Twente, Netherlands, 2007;
152. J. J. Broekmaat, *In-situ growth monitoring with scanning force microscopy during pulsed laser deposition*, Enschede, Netherlands, ISBN 978-90-365-2655-5, 2008;
153. G. Rijnders, *The initial growth of complex oxides: study and manipulation*, PrintPartners Ipskamp, Enchede, Netherlands, 2001;
154. M. T. Powers, E. T. Lavernia, J. R. Groza, J. F. Shackelford, eds. *Materials Processing Handbook*, CRC Press, 2007;
155. K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, *Thin Film Materials Technology-Sputtering of Compound Materials*, New York: William Andrew Inc., 2004;
156. K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama, *Surface Science*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003;

157. M. A. Herman, W. Richter, H. Sitter, Epitaxy: Physical principles and technical implementation, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2004;
158. M. Ohring, Materials Science of Thin Films, Academic Press, San Diego, USA, 2002;
159. B. S. Sezer, Fabrication of Lu doped YBCO thin films by Pulsed Laser Deposition technique and their characterization, İzmir Institute of Technology, 2010;
160. N. Arnold, D. Bauerle, Appl. Phys., A 68, 363, 1999;
161. D. Bauerle, R. Rossler, J. Pedarnig, H. S. Yun, R. Dinu, N. Arnold, Appl. Phys., A 69, S45, 1999;
162. M. E. Koleva et al., Simultaneous laser-magnetic field treatment of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ thin films grown by pulsed laser deposition, Applied Surface Science, 186, 463, 2002;
163. M. D. Strikovsky et al., Appl. Phys. Lett. 63, 1146, 1993;
164. A. Tselev, A. Gorbunov, W. Pompe, Appl. Phys. A 69, 353, 1999;
165. B. Holzapfel, B. Roas, L. Schultz, P. Bauer, G. Saemann-Ischenko, Appl. Phys. Lett. 61, 3178, 1992;
166. D. B. Chrisey, G. K. Hubler, Pulsed Laser Deposition of thin films, New York, 1994;
167. www.inflpr.ro; <http://ppam.inflpr.ro>;
168. R. Howland, L. Benatar, Practical Guide to Scanning Probe Microscopy, Diane Publishing Company, ISBN: 9780788171260, 1998;
169. N. Yao, Z. L. Wang, Handbook of Microscopy for Nanotechnology, Kluwer Academic Publishers, ISBN: 1-4020-8003-4, 2005;
170. P. E. J. Flewitt, R. K. Wild, Physical Methods for Materials Characterisation (Second Edition), Institute of Physics Publishing, United Kingdom, ISBN: 0-7503-0808-7, 2003;
171. W. C. Nixon, The general principles of scanning electron microscopy, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. B. 261, 45, 1971;
172. A. Bogner et al., A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging, Micron 38, 390, 2007;
173. H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications, Maruzen Co. Ltd., Tokyo, Japan, 2007;
174. www.jawoollam.com;
175. www.panalytical.com;

176. J. Als-Nielsen, D. McMorrow, Elements of modern X-ray physics – 2nd ed., A John Wiley & Sons, Ltd Publication, ISBN 978-1-119-99836-5, 2011;
177. A. F. Danet, Analiza instrumentala - partea I, Editura Universitatii din Bucuresti, ISBN 978-973-737-897-2, 2010;
178. D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, Springer, ISBN 978-0-387-76501-3, 2009;
179. M. R. LEE, Transmission electron microscopy (TEM) of Earth and planetary materials: A review, Mineralogical Magazine, 74, 1, 2010;
180. J. Kreisel, P. Bouvier, B. Dkhil, P. A. Thomas, A. M. Glazer, T. R. Welberry, B. Chaabane, M. Mezouar, Phys. Rev. B 68 , 014113, 2003;
181. S. K. Han, S. J. Lee, J. Kim, K. Y. Kang, Measurement of microwave dielectric constant for ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films, Journal of the Korean Physical Society, 32, 364, 1998;
182. F. M. Pontes, E. R. Leite, M. S. J. Nunes, D. S. L. Pontes, E. Longo, R. Magnani, P. S. Pizani, J. A. Varela, Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films by soft chemical route, Journal of the European Ceramic Society 24, 2969, 2004;
183. M. S. Hegde, Growth and applications of superconducting and nonsuperconducting oxide epitaxial films, Bull. Mater. Sci., 17, 7, 1287, 1994;
184. W. F. Hu et al., Control of the growth mode of epitaxial c-axis $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films by vicinal (001) SrTiO_3 substrates, Journal of Crystal Growth, 231, 493, 2001;
185. E. J. Maritz, Flux creep in pulsed laser deposited superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films, University of Stellenbosch, South Africa, 2002.

Lista publicațiilor și comunicărilor

[1] A. Andrei, N. D. Scarisoreanu, R. Birjega, M. Dinescu, G. Stanciu, F. Craciun, C. Galassi, **Pulsed laser deposition of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ferroelectric thin films with enhanced dielectric properties**, *Applied Surface Science*, (Article in press - <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.094>), (2012);

[2] G. Stanciu, N. D. Scarisoreanu, V. Ion, A. Moldovan, E. Andronescu, V. Leca, M. Dinescu, **$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films deposited by Pulsed Laser Deposition and Radio-frequency Assisted Pulsed Laser Deposition**, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **14** (9-10), 852 - 857, (2012);

[3] G. Stanciu, N. D. Scarisoreanu, R. Birjega, M. Dinescu, E. Andronescu, **Role of the oxygen on the initial growth mechanism and microstructure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films**, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communication*, **6** (11-12), 1192 - 1196, (2012);

[4] G. Stanciu, M. Filipescu, V. Ion, E. Andronescu, M. Dinescu, **Optical properties of Ta_xO_y thin films obtained by Laser Deposition Techniques**, *University Politehnica of Bucharest, Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, (2012 - accepted to be published);

[5] V. Ion, N. D. Scarisoreanu, A. Andrei, D. Colceag, A. Nedelcea, G. Stanciu, M. Dinescu, **Properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ Thin Films Obtained by Pulsed Laser Deposition**, Poster presentation, *The 7th International conference on advanced materials, ROCAM 2012*, 28-31 August 2012, Brasov, Romania;

[6] R. Pascu, G. Stanciu, G. Epurescu, **Dielectric Function Model Used in Optical Characterization of "High-K" Ceramic Thin Films; Applications to Ni:YSZ Thin Films Growth by PLD**, Oral communication, *The 7th International conference on advanced materials, ROCAM 2012*, 28-31 August 2012, Brasov, Romania;

[7] G. Stanciu, **Optical and electrical properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films deposited by radio-frequency assisted pulsed laser deposition**, Oral communication, *International Student Conference on Photonics 2012, ISCP 2012*, 8-11 May 2012, Sinaia, Romania;

[8] G. Stanciu, N. D. Scarisoreanu, V. Ion, A. Moldovan, M. Dinescu, E. Andronescu, **Structural and electrical properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films deposited by PLD and RF-assisted PLD**, Oral communication, *Conference for Young Scientists "The Ninth Students' Meeting, SM-2011" and "The Second ESR Workshop, COST MP0904"*, November 16-18, 2011, Novi Sad, Serbia;

[9] G. Stanciu, N. D. Scarisoreanu, V. Ion, A. Moldovan, B. Vasile, M. Dinescu, V. Leca, E. Andronescu, **Properties and Growth Mechanisms of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition**, Poster presentation, *Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCCCE 17*, 7-10 September, 2011, Sinaia Romania.