

**Contractor: INCDFM**  
**Cod fiscal : RO9068280**

anexa la procesul verbal de avizare interna nr. ....

**De acord,**  
**DIRECTOR GENERAL**  
**Dr. Ionut Enculescu**

**Avizat,**  
**DIRECTOR DE PROGRAM**  
**Dr. Lucian Pintilie**

## **RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI**

**Contractul nr.: 10N/10.03.2016**

**Proiectul PN16480102: Sinteza si caracterizarea materialelor nanostructurate, straturilor subtiri si heterostructurilor**

**Faza nr. 7: Sinteza si caracterizarea heterostructurilor de tip izolator/supraconductor nanostructurat**

**Termen: 12.08.2016**

### 1. Obiectivul proiectului:

Prezentul proiect isi propune sa desfasoare studii detaliate privind sinteza materialelor multifunctionale, a nanomaterialelor si nanocompozitelor, a straturilor subtiri si heterostructurilor precum si caracterizari aprofundate privind proprietatile lor structurale, electrice, magnetice, optice, etc. cu scopul declarat de a identifica potentiale aplicatii de interes economic sau societal.

### 2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului:

Scopul este de a obtine noi cunostinte si de a dezvolta noi aplicatii in domenii de interes ridicat cum ar fi industriile de inalta tehnologie (electronica, optoelectronica, telecomunicatii, spatiu si securitate, senzoriala, auto, etc.), energetica (in special surse regenerabile si stocare) si medicina. Avand la dispozitie o infrastructura diversificata pentru depuneri de straturi subtiri, multistraturi si compozite complexe (PLD, pulverizare RF, diverse metode chimice, MAPLE, CVD, SPS), proiectul isi propune sa combine diverse materiale functionale, sub forma de straturi subtiri sau nano-obiecte, in arhitecturi complexe care sa duca la caracteristici imbunatatite sau la noi functionalitati derivate din diferite tipuri de cuplaje la interfete. Dintre materialele functionale se au in vedere cele cu proprietati semiconductoare, dielectrice/ feroelectrice/ multiferice/ piroelectrice/piezoelectrice si supraconductoare. Un accent aparte va fi pus pe

anduranta in exploatare, cost redus, flexibilitate, abundenta naturala a elementelor constitutive si amprenta redusa asupra mediului inconjurator

### 3. Obiectivul fazei:

Obiectivul prezentei faze consta in fabricarea si caracterizarea exhaustiva a unor heterostructuri supraconductor/izolator compuse din supraconductori nanostructurati ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  dopat cu  $\text{BaZrO}_3$ ) si  $\text{SrTiO}_3$ . Heterostructurile vor fi realizate prin depunere cu laser pulsant, si vor fi caracterizate prin microscopie de transmisie, masuratori de transport electric in diverse campuri magnetice si la diverse orientari. Astfel de structuri sunt interesante pentru cresterea curentului critic si a potentialului de fixare a liniilor de camp magnetic, precum si pentru micșorarea anizotropiei curentului critic in functie de directia campului magnetic, parametri importanti la realizarea de solenoizi si magneti supraconductori.

### 4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului fazei:

Rezultatele estimate ale fazei sunt urmatoarele: i) cresterea prin ablatie laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) a heterostructurilor compuse din straturi supraconductoare groase ( $1.5 \mu\text{m}$ ) cu centri pinning nanostructurati, obtinute prin ablatia unei tinte de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (YBCO) dopata (4-5% at.) cu  $\text{BaZrO}_3$  (BZO), separate prin straturi subtiri (zeci de nm) izolatoare din  $\text{SrTiO}_3$  (STO); ii) investigarea dependentei de campul magnetic aplicat a densitatii de curent critic rezultata din histerezisul curbilor de magnetizare izoterme in aceste heterostructuri; iii) investigarea dependentei de orientarea campului magnetic aplicat a densitatii critice de curent prin masuratori de transport electric folosind rotatorul in camp al echipamentului PPMS; iv) investigarea potentialului de fixare a cuantelor de camp magnetic (vortexuri) de catre centri pinning creati de catre nanofirele si nanoinsulele de BZO din matricea YBCO, si de cele create suplimentar la interfetele YBCO(BZO)/STO; v) caracterizarea structurala si morfologica prin microscopie de electroni si corelarea defectelor observate cu proprietatile supraconductoare.

### 5. Rezumatul fazei: (maxim 5 pagini)

Resursele de energie sunt o problema majora in cadrul economiei mondiale, iar schimbarile climatice cauzate de cresterea emisiilor de  $\text{CO}_2$  sunt deja evidente. In aceste conditii, un mare numar de dispozitive si echipamente cu eficienta energetica sporita si mai „prietenoase” cu mediul, bazate pe *materiale avansate supraconductoare si magnetice*, vor incepe, gradual, sa inlocuiasca echipamentele si dispozitivele clasice. Chiar in zilele noastre, o serie de echipamente magneto-supraconductoare racite sub temperatura azotului lichid s-au dovedit a fi mult mai eficiente energetic (consum redus la mai putin de 50%), mai fiabile si mai putin poluante decat variantele pe baza de conductori din cupru: cuptoarele de inductie pentru metalurgia neferoaselor, dispozitive magneto-supraconductoare pentru stocarea energiei, limitatoare de curent de suprasarcina, motoare electrice supraconductoare pentru propulsia navala si pentru turbine eoliene, transformatoare, cabluri supraconductoare pentru amperaje foarte mari, etc

In cazul *materialelor supraconductoare nanostructurate*, grupuri de cercetare-dezvoltare din strainatate (SUA, JAPONIA, EU) sunt interesate in principal de scaderea pretului (exprimat in  $\$/\text{A.m}$ ), lucru care se poate realiza cel mai usor prin cresterea curentului critic, folosind diverse metode de nanostructurare (crearea de defecte nanometrice, cu dimensiuni apropiate de lungimea de coerenta. In domeniul materialelor

supraconductoare nanostructurate, grupul din INCDFM, este pionier recunoscut pe plan mondial in crearea artificiala a centrilor de fixare a vortexurilor [1-5]. Dupa inventarea decorarii substratului (in colaborare cu cercetatori japonezi), a introdus tehnici sinergetice de cresterea densitatii critice de curent simultan cu scaderea anizotropiei efective a acestuia (colaborare in cadrul unui proiect european), extrem de important pentru aplicatiile practice [6-12]. Un centru de fixare artificial aproape ideal in straturile subtiri  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) este un nanorod (cu diametrul de ordinul lungimii de coerenta) din material normal, cum ar fi  $\text{BaZrO}_3$  (BZO), care strabate tot filmul in lungul axei  $c$  atunci cind  $H$  este orientat in lungul axei  $c$ . In acest caz, un vortex poate fi fixat pe toata lungimea lui, producand efecte de fixare (pinning) maxime [13]. Pentru multe dintre aplicatiile practice sunt necesare insa valori mari ale curentului critic (zeci-sute de A/cm latime) in campuri magnetice intense independent de directia campului. Realizarea de heterostructuri compuse dintr-un supraconductor nanostructurat (de ex. YBCO dopat cu BZO, eventual crescut pe substrate decorate cu nano-insule de Ag) [9], dintr-un izolator (cateva zeci de nm de  $\text{SrTiO}_3$ ) si un alt strat micrometric de YBCO nanostructurat constituie punctul de plecare pentru un nou concept de solenoid supraconductor [14].

Lucrarea de fata isi focalizeaza atentia pe combinarea a trei metode de nanostructurare a centrilor pinning: decorarea substratului, nano-incluziuni de BZO, si arhitectura tip multi-strat, ceea ce duce la insumarea unor avantaje caracteristice fiecarei abordari, creind astfel un peisaj foarte complex de centri de fixare sinergetici. Prin combinarea decorarii substratului cu nanoinsule de argint (care s-a dovedit ca induce prin cataliza o crestere columnara a YBCO [15]) cu folosirea unei tinte de YBCO cu nano-incluziuni de BZO [8], defecte suplimentare au fost create da catre nano-insulele de Ag. Impreuna cu nano-firele din BZO care se autoasambleaza in timpul PLD, aceste defecte actioneaza ca centri de pinning eficienti pentru campul magnetic in ambele directii: de-a lungul axei  $c$  axis si in planul  $ab$ , in timp ce arhitectura multi-strat, datorita tensiunilor la interfete, creaza un pinning puternic suplimentar in directia planelor  $ab$ -plane, similar cazului prezentat anterior in [16].

Configuratia heterostructurilor este prezentata schematic in figura 1.

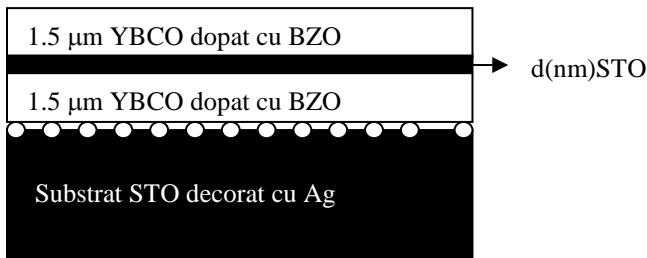


Fig. 1. Configuratia heterostructurilor superconductor/izolator/supraconductor.

Nanoinsulele de Ag au fost depuse pe substrat la  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , folosind 15 pulsuri laser pe tinta de argint. Cele doua straturi de YBCO dopat cu BZO au fost crescute la  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , la o frecventa a pulsurilor laser de 4 Hz, folosind o tinta de YBCO dopata 4% at cu BZO. Straturile izolatoare de STO, in grosime de 15, 30 si 45 nm, au fost crescute in aceleasi conditii ca YBCO. Pentru comparatie, un strat de YBCO dopat cu BZO avand  $3\text{ }\mu\text{m}$  grosime a fost crescut in aceleasi conditii ca heterostructurile.

Densitatile de curent critic au fost determinate din histerezisul curbelor de magnetizare folosind magnetometria SQUID, iar interpretarea numerica a datelor s-a facut in cadrul modelului starii critice, tinand cont de orientarea campului magnetic perpendicular pe heterostructuri. In Figura 2 este prezentata dependenta de campul magnetic aplicat a densitatii critice de curent a celor 3 heterostructuri in comparatie cu proba martor.

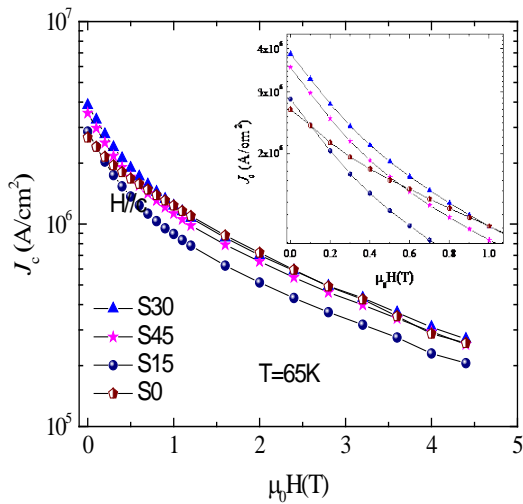


Fig. 2. Dependenta de camp aplicat a densitatii critice de curent la 65 K pentru supraretelele discutate. Numarul dupa simbolul S reprezinta grosimea stratului izolator, in nm. In insert sunt prezentate, pentru claritate, valorile in campuri de pana la 1 T.

Se poate constata faptul ca, pentru camp magnetic perpendicular, stratul izolator nu duce la cresterea semnificativa a densitatii critice de curent, iar la proba S15 se vede chiar o usoara scadere. Pe de alta parte, pastrarea calitatii filmului supraconductor dupa depunerea izolatorului este in sine foarte importanta pentru aplicatii practice de tipul solenoidului multilayer/multiturn in-situ. In cazul campurilor magnetice aplicate paralel cu planele supraconductoare a-b, situatia este complet diferita, dupa cum rezulta din masuratorile de transport electric in campuri la diverse orientari, efectuate pe micro-brigede-uri obtinute prin fotolitografie din heterostructuri similare. Figura 3 arata astfel de masuratori.

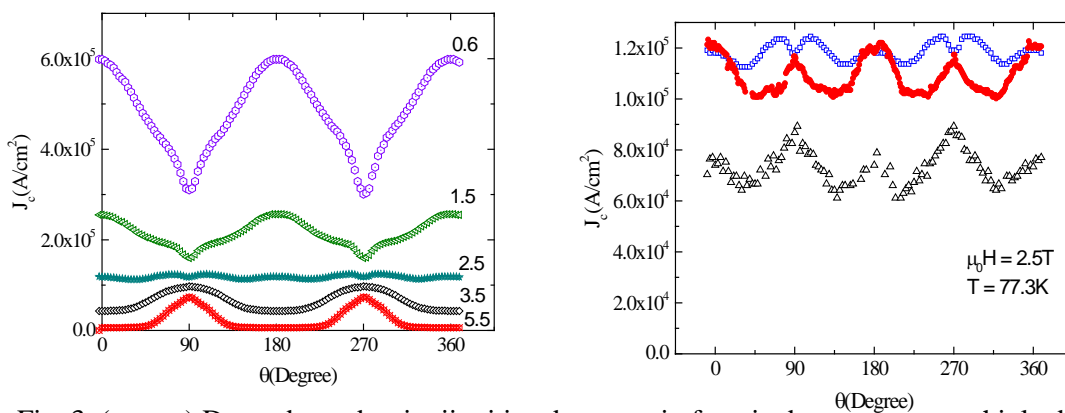


Fig. 3. (stanga) Dependenta densitatii critice de curent in functie de unghiul dintre campul magnetic aplicat si axa c, la 77.3 K, pentru o heterostructura. Valorile, in T, ale campului magnetic, sunt indicate in dreapta fiecarei curbe; (dreapta) aceeasi dependenta in camp de 2.5 T, pentru o heterostructura (albastru), un strat YBCO dopat cu BZO depus pe substrat decorat cu nano-insule de argint (rosu), si un strat YBCO depus pe substrat nedecorat (negru).

Din analiza figurilor de mai sus se vede ca, la campuri magnetice mici, densitatea critica de curent este mai mare pentru campul aplicat de-a lungul axei c (unghiuri de 0, 180 si 360 °), datorita nanofirelor de

BZO auto-asamblate in directia  $c$ , in timp ce la campuri mari densitatea critica de curent este mai mare pentru campuri paralele cu planele  $a-b$ , situatia normala in YBCO pur, fara centri de fixare anizotropi. La campuri intermediare, se constata o quasi-izotropie a curentului critic, fapt extrem de util pentru unele aplicatii in care se doreste un curent critic uniform, indiferent de directia campului. Astfel, in partea din dreapta sunt prezentate dependentele de orientarea campului, la 2.5 T, pentru cele 3 probe mentionate in legenda. Se vede o crestere a  $J_c$  in heterostructuri pentru toate orientarile campului (cu exceptia celei strict perpendiculare), o anizotropie foarte mica a curentului critic (raportul dintre  $J_c$  maxim si  $J_c$  minim este foarte aproape de valoare unitara, precum si o despicare a peak-ului la campuri paralele cu planele  $a-b$  in cazul heterostructurii).

Aceasta despicare se poate explica cu ajutorul imaginii de microscopie electronica de transmisie efectuata in apropierea interfetelor din Fig. 4 (stanga). Stratul subtire din STO induce formarea unor defecte si in planul  $a-b$ , precum si in alte directii aleatoare (care contribuie la cresterea  $J_c$  pentru campuri magnetice orientate altfel decat in directia axei  $c$ ). Impreuna cu defectele din directia  $c$  (prezentate in Fig. 4 dreapta), defectele din planul  $a-b$  duc la o „segmentare” a vortexurilor care isi minimizeaza energia folosind ambele tipuri de defecte, dupa cum este schitat in Fig. 5.

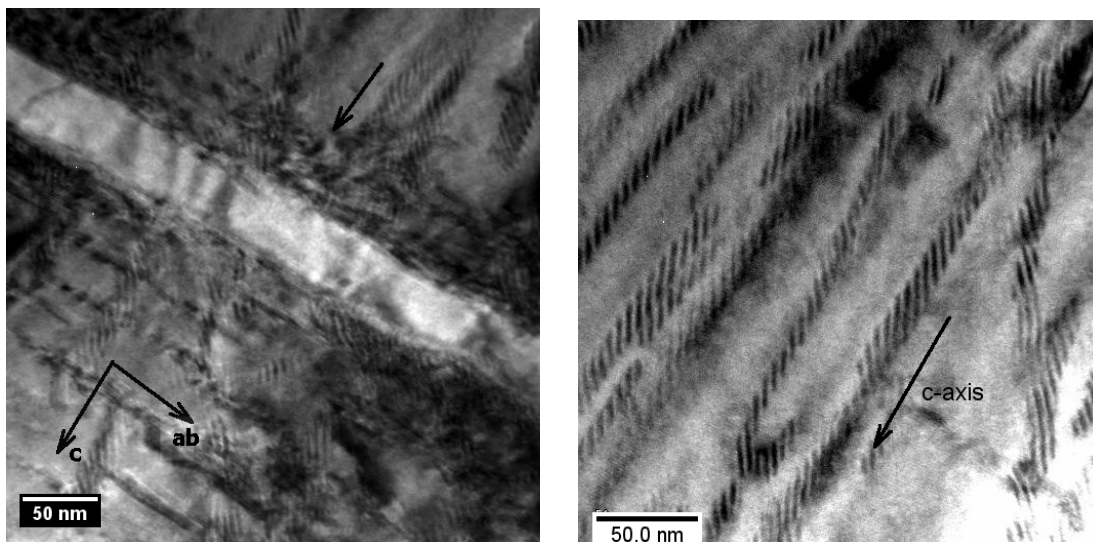


Fig. 4. Imagini TEM ale defectelor (centri pinning) langa interfete (stanga) si in interiorul stratului YBCO dopat cu BZO (dreapta).

Din imaginile TEM se pot estima calitativ atat lungimile medii ale segmentelor de defecte planare (in planele  $a-b$ )  $c$  ( $L$ ), cat si distantele medii dintre ele  $l$ , care intervin in schita calitativa din fig. 5.

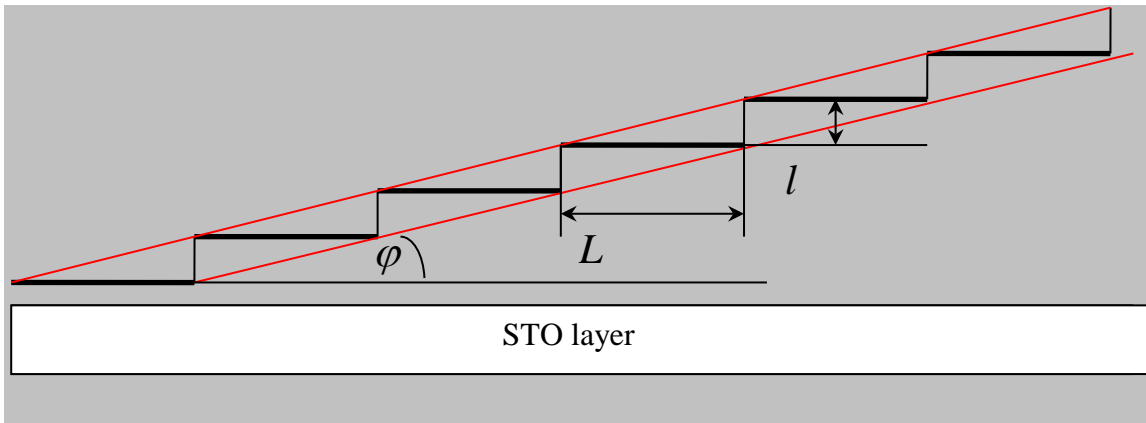


Fig. 5. Reprezentare schematica a fixarii vortexurilor inclinate putin fata de planele  $a-b$ . Directia media a lor este indicata de liniile de culoare rosie. Minimizarea energiei se face prin segmentarea vortexurilor intr-o scara, astfel incat cea mai mare parte a vortexului sa fie fixata pe segmente de defecte.

Se poate vedea ca unghiul la care se maximizeaza fixarea segmentelor de vortexuri este  $\varphi$ , cu conditia  $\text{tg}\varphi=l/L$ .

Din susceptibilitati multiarmonice folosind optiunea ACMS a echipamentului PPMS s-au putut determina atat densitatile critice de curent in functie de frecventa campului magnetic de excitatie, cat si potentialul mediu de fixare al vortexurilor. Metodologia si fundamentarea teoretica a metodei sunt prezentate in detaliu in [7]. In esenta, din pozitia maximelor din dependentele  $\chi''(h_{ac})$  se determina  $J_c(T, HDC, f)$ .

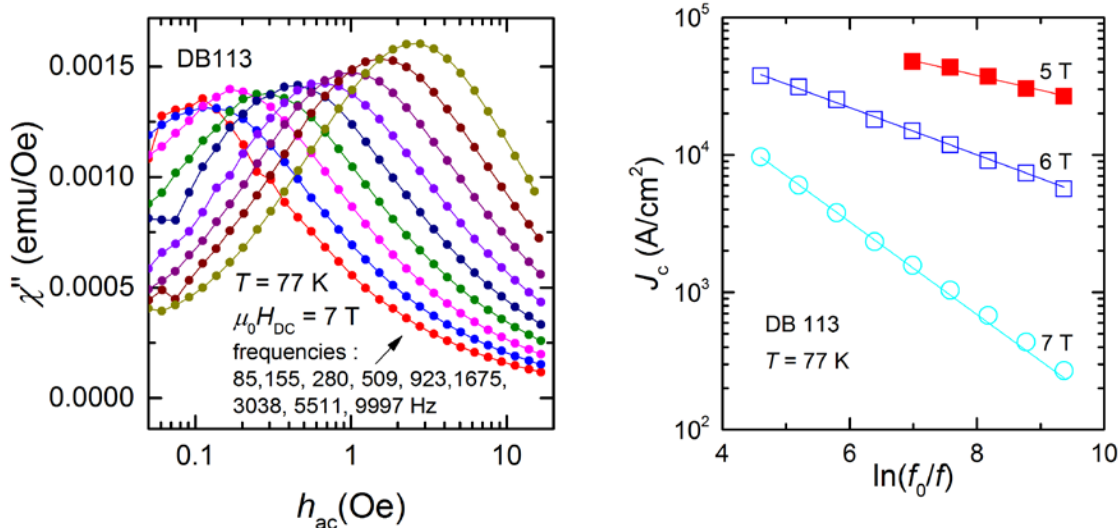


Fig. 6 (stanga) Dependenta de campul alternativ a susceptibilitatii imaginare, la 77K, camp direct 7T, si diverse frecvente ale campului alternativ; (dreapta) dependenta de frecventa a densitatii critice de curent, la 77 K si in campuri directe 5, 6, si 7 T.

Din pantele  $b$  ale dependentelor  $\ln(J_c)$  in functie de  $\ln(f_0/f)$  se poate determina energia medie de fixare a centrilor pinning, in K, dupa relatia [7] :  $U=k_B T(1+1/b)$ . In cazul heterostructurii analizate in Fig. 6, valorile, la 77K, sunt: 389 K in 5 T, 271 K in 6 T, si 176 K in 7 T. Avand in vedere aceste valori ridicate,

si caracterul exponential al probabilitatii de activare (proportionala cu  $\exp(-U/k_B T)$ ) se pot explica valorile foarte mari ale curentilor critici in campuri magnetice semnificative in aceste heterostructuri.

#### **Bibliografie:**

1. A. Crisan et al., Japanese patent 2003008090, US patent 7491678, EU patent 1418632
2. A. Crisan et al., Appl. Phys. Lett. 79, 4547 (2001)
3. A. Crisan et al., Appl. Phys. Lett. 80, 3566 (2002)
4. A. Crisan et al., IEEE Trans. Appl. Supercond., 13 (2), 3726-3729 (2003)
5. M. Ionescu et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 37, 1824-1828 (2004)
6. M. M. Awang Kechik, et al., and A. Crisan, Supercond. Sci. Technol., 22, 034020 (2009).
7. A. Crisan et al., Supercond. Sci. Technol., 22 045014 (2009)
8. P. Mikheenko, et al., and A. Crisan, Supercond. Sci. Technol. 23, 125007 (2010)
9. P. Mikheenko, et al., and A. Crisan, IEEE Trans. Appl. Supercond. 21 (3) 3184-3188 (2011)
10. D. Miu et al., Supercond. Sci. Technol., 26, 045008 (2013)
11. A. Crisan et al., Physica C, 503, 89 (2014)
12. J. Collazos, et al., and A. Crisan, J. Supercond. Novel Magn., 28 (2), 355-360 (2015)
13. B. Maierov et al., Nat. Mater. 8 398 (2009)
14. <http://www.3-cs.co.uk>
15. P. Mikheenko, et al., and A. Crisan, Physica C, 469 798 (2009)
16. K. Develos-Bagarinao, H. Yamasaki and K. Ohki, J. Appl. Phys., 104 (2008) 063907

#### **6. Rezultate, stadiul realizării obiectivului fazei, concluzii și propuneri pentru continuarea proiectului**

Raportul de cercetare prezinta date experimentale noi, privind cresterea prin PLD a heterostructurilor de tip supraconductor/izolator/supraconductor de foarte buna calitate. S-a evidentiat faptul ca stratul izolator de STO, cu grosime de zeci de nm, nu impiedica calitatea stratului supraconductor crescut ulterior. In plus, masuratori de magnetizare, susceptibilitate multiarmonica si transport electric in campuri magnetice cu diverse orientari au evidentiat o crestere a densitatii critice de curent, o valoare mare a potentialului mediu de fixare a vortexurilor si o anizotropie scazuta a curentului critic intr-o plaja larga a campului magnetic. Aceste imbunatatiri se datoreaza centrilor sinergetici de fixare, obtinuti prin decorarea substratului cu nano-insule de argint, prin auto-asamblarea nanofirelor de BZO in matricea de YBCO, si la interfetele supraconductor izolator. La anumite valori ale campului magnetic s-a observat o despicare a peak-ului in dependenta densitatii critice de curent de unghiul dintre campul magnetic si heterostructura, care a fost explicat prin segmentarea in forma de scara a vortexurilor inclinate aproape paralel cu planul stratului, pentru a-si minimiza energia fixandu-se pe segmentele de defecte din planele *a-b* induse la interfete. Concluziile sunt sustinute calitativ si de imagini de microscopie electronica in transmisie.

Toate tintele stabilite si indicatorii asociati pentru monitorizare si evaluare au fost indepliniti. Pentru viitor se are in vedere aprofundarea cunostintelor de dinamica a vortexurilor in acest tip de materiale prin alte tipuri de masuratori si analize.

Parte din rezultatele prezentei faze de cercetare sunt publicate intr-un articol in curs de aparitie (vizibil on-line): Nano-engineered pinning centres in YBCO superconductors, A. Crisan, V.S. Dang, P. Mikheenko, Physica C: Superconductivity and its applications (in press, corrected proof , <http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2016.06.011>). Alte parti ale prezentei faze vor fi prezentate intr-o lucrare in curs de elaborare. Rezultatele vor fi deasemenea disseminate (o lucrare invitata si un poster) in cadrul conferintei internationale „Nanoconfined

superconductors and their applications”, Garmisch-Partenkirchen, Germania, 3-7 Septembrie 2016.

Responsabil proiect

Dr.Adrian Crisan

Responsabil faza

Dr.Adrian Crisan

Dr.Ion Ivan