Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice



## UNIVERSITATEA **POLITEHNICA** DIN BUCUREȘTI **Facultatea Știința și Ingineria Materialelor**

Departamentul de Știinta Materialelor Metalice, Metalurgie Fizică

# TEZĂ DE DOCTORAT

Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice

Boron and rare earth based materials for energy applications

Autor: Mihai-Alexandru GRIGOROȘCUȚĂ Conducător de doctorat: Mihai Ovidiu COJOCARU

București 2021

# **CUVINTE CHEIE**

**Materiale supraconductoare**: borura de magneziu (MgB<sub>2</sub>), texturare în câmp magnetic, corpuri masive, sinterizare asistată de câmp electric (Spark Plasma Sintering, SPS), măsurări magnetice și electrice (SQUID, PPMS), benzi supraconductoare, magneți supraconductori, ecranare magnetică.

**Materiale luminescente:** pământuri rare pe bază de CeO<sub>2</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și  $Er_2O_3$ , straturi subțiri, măsurări optice (reflectanță difuză, fotoluminescență), randament de conversie de putere (*PCE*), celule solare pe bază de siliciu.

**Materiale dure:** sistemul Al-B-C, faza  $AlB_{24}C_4$ , proprietăți mecanice statice și dinamice, tehnica barelor sub presiune Split-Hopkinson (SHPB).

Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice

### **CUPRINS**

#### CAP. 1. ASPECTE GENERALE, CONSUM, PRODUCȚIE ȘI GENERARE DE ENERGIE, MATERIALE COMPOZITE PENTRU INDUSTRIA ENERGETICĂ ȘI EFICIENȚA LOR

1.1. Producție și consum de 1 energie

# **1.2.** Energii regenerabile și aplicații de interes

și eficiența materialelor	
<b>1.3.</b> Materiale pentru energie	
1.2.4. Energia nucleară	3
1.2.3. Energia hidroelectrică	3
1.2.2. Energia eoliană	2
1.2.1. Energia solară	1

1.3.1. Materiale supraconductoare	3
1.3.2. Materiale luminiscente	3
1.3.3. Materiale dure	3

#### CAP. 2. METODE ȘI TEHNICI DE OBȚINERE ȘI CARACTERIZARE A MATERIALELOR COMPOZITE

# 2.1. Metode de obținere a materialelor compozite

2.1.1. Turnare (slipcasting) în 4 câmp magnetic 12 Tesla

2.1.2. Spark Plasma Sintering 5 (SPS)

5

2.1.3. Depunerea prin ablație cu laser pulsat (Pulsed Laser Deposition, PLD)

# 2.2. Metode și tehnici de investigare microstructurală

2.2.1. Determinări structurale și **5** compoziționale prin difracție de raze X (XRD)

2.2.2. Determinarea densității 5 relative cu ajutorul curbelor de contracție înregistrate în procesul SPS

2.2.3. Investigații prin **5** microscopie electronică

2.2.4. Microscopie de forță 5 atomică (AFM)

# 2.3. Metode de investigare a proprietăților supraconductoare

2.3.1. Determinarea **5** proprietăților supraconductoare prin măsurări magnetice

2.3.2. Determinarea 5 proprietăților supraconductoare prin măsurări electrice

# 2.4. Metode de investigare a proprietăților luminiscente și eficienței celulelor solare

2.4.1. Determinarea proprietăților optice prin măsurări de reflectanță difuză și fotoluminescență 5

2.4.2. Determinarea eficienței 5 celulelor solare

# 2.5. Metode de investigare a materialelor dure

2.5.1. Determinarea durității **5** materialelor dure

10

11

11

13

16

18

20

2.5.2. 5 *3.1.5. MgB*<sup>2</sup> *texturat* în câmp Determinarea proprietăților mecanice dinamice, magnetic testul Split-Hopkinson (SHPB) 3.2. Materiale cu proprietăți **CAP. 3. REZULTATE** luminiscente pe bază de pământuri rare **EXPERIMENTALE SI** INTERPRETĂRI. TIPURI DE 3.2.1. CeO<sub>2</sub> dopat cu Yb/Er **MATERIALE COMPOZITE** pentru creșterea eficienței celulelor PENTRU INDUSTRIA solare **ENERGETICĂ 3.3.** Materiale dure **3.1.** Materiale 3.3.1. Al-B-C ca material dur supraconductoare, stocarea și protecție pentru în energia transportul energiei nucleară 3.1.1. MgB<sub>2</sub> aditivat pentru 5 CONCLUZII îmbunătățirea proprietăților **CONTRIBUȚII PERSONALE -**ORIGINALITATE 3.1.2.  $MgB_2$  ca stocator de 7 energie magnetică DISEMINAREA **REZULTATELOR ȘTIINȚIFICE** 3.1.3 MgB<sub>2</sub> sub formă de benzi 8 pentru transportul curentului **BIBLIOGRAFIE** electric 9 3.1.4.  $MgB_2$  ca scut pentru

radiația electromagnetică

4

Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice

## Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice

Teza prezintă trei tipuri de materiale pe bază de boruri si pământuri rare care pot fi utilizate pentru aplicații energetice. Lucrarea este structurată pe trei capitole în care se prezintă importanța dezvoltării de noi materiale compozite precum *supraconductorii, materialele luminiscente* și *materialele dure*.

**Capitolul 1** prezintă informații de ultimă oră din domeniul producției de energie. Utilizarea intensă a combustibililor fosili (cărbune, gaz natural, petrol) pentru producția si consumul de energie are un impact negativ asupra mediului înconjurător și a dezvoltării mediului socialeconomic [1]. În 2015 a fost semnat *Acordul din Paris* de către 200 de state și astfel s-a stabilit impunerea limitei de +1,5 °C pentru încălzirea globală. Pentru a atinge acest obiectiv este necesară folosirea energiilor regenerabile [4]. Printre acestea, cele mai relevante pentru producția și consumul de masă sunt energia solară, energia eoliană, energia hidroelectrică, și energia nucleară.



<u>Secțiunea 1.2.1.Energia solară</u> reprezintă o formă de energie regenerabilă și poate fi convertită în energie termică sau electrică prin utilizarea unor dispozitive denumite celule solare. În funcție de materialul utilizat se pot atinge eficiențe de conversie a puterii de până la 30 % (ex. CdTe 21 %, CIGS 23,4 %). Siliciul este cel mai utilizat material pentru fabricarea dispozitivelor fotovoltaice. Acest material se găsește în abundență și este ieftin. Celulele solare pe bază de siliciu pot ajunge la o eficiență de conversie a puterii (randament) de 22 – 26,7 %.



Cercetarea în domeniul de materiale este necesară pentru a îmbunătății randamentul celulelor solare din siliciu. Practic este nevoie de noi *materiale luminiscente* pentru a putea converti părțile din spectrul solar (infraroșu și ultraviolet) pe care siliciul nu le poate utiliza (conversie superioară și conversie inferioară) **[8]**.



<u>Secțiunea 1.2.2. Energia eoliană</u> poate fi transformată în energie electrică cu ajutorul unor turbine eoliene. Cu ajutorul acestor turbine se pot atinge eficiențe maxime de până la 59,3 % **[10]**. Construcția unei mori de vânt presupune ridicarea unui turn de susținere la capătul căruia se fixează niște palete conectate la o turbină electrică. Mișcarea curenților de aer și a paletelor generează current electric. Pentru fabricarea turbinelor eolienne se pot utiliza materiale precum *supraconductorii* care limiteză pierderile de energie și reduc zgomotul.

Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice



<u>Secțiunea 1.2.3. Energia hidroelectrică</u> este cea mai comună formă de energie regenerabilă utilizată. Centralele hidroelectrice denumite si baraje pot atinge eficiențe de peste 75 % și pot produce până la 500 MW de energie electrică. Durata lungă de funcționare a acestor centrale (40 - 80 ani [12]) reprezintă un avantaj major. Cerințele în acest domeniu se concentrează pe obținerea unor materiale cu rezistență bună la coroziune și pe transportul electric eficient (turbine, transformatoare de putere, cabluri electrice). Ca și în cazul turbinelor eoliene, supraconductorii pot fi utilizați și pentru construcția acestor tipuri de turbine-generator.



<u>Secțiunea 1.2.4. Energia nucleară</u> este o formă de energie care se obține prin procese de *fisiune* și *fuziune* nucleară. În zilele noastre, centralele nucleare folosesc fisiunea nucleară. Divizarea atomilor produce neutroni și alte particule nucleare care generează căldură. Energia termică este folosită pentru a pune în funcțiune o turbină de gaz (se folosesc vaporii de apă) care generează curent electric. Acest proces generează însă deșeuri radioactive. Prin urmare, din motive de securitate, este nevoie de *materiale speciale* care să prezinte proprietăți precum *secțiune eficace minimă la interacțiunea cu neutronii, durabilitate înaltă* și *rezistență ridicată la impact în condiții de temperaturii extreme* **[14]**. Materialele pe bază de bor sunt importante în acest domeniu.

Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice



Folosirea procesului de fuziune oferă noi posibilități de a genera electricitate fără a produce deșeuri radioactive. Proiectul ITER este unul dintre cele mai importante experimente de fuziune nucleară. Reactorul de fuziune nucleară construit si testat din cadrul proiectului a reușit să producă de 10 ori energia electrică investită în pornirea lui. Această tehnologie este bazată pe confinarea unei plasme (generată de procesul de fuziune) cu ajutorul unor magneți puternici. *Supraconductorii* sunt materialele esențiale folosite pentru generarea câmpurilor magnetice puternice. Alte clase specifice de materiale sunt necesare pentru construcția reactoarelor cu fuziune.



Scopul acestei lucrări este de a studia supraconductori sub formă de corpuri masive din compozite pe bază de MgB<sub>2</sub>, straturi subțiri cu proprietăți luminiscente pe bază de pământuri rare precum Yb/Er și CeO<sub>2</sub> și materiale compozite dure din sistemul Al-B-C pentru aplicații energetice.

În capitolul 1 se prezintă și proprietățile specifice ale supraconductorilor, materialelor luminiscente și ale celor dure. Sunt adresate aspectele generale ce fac referire la definiții, cercetarea de ultimă oră în aceste domenii, proprietățile funcționale importante pentru evaluarea calității și posibilele aplicații.

**Capitolul 2** descrie metodicile folosite pentru procesarea și caracterizarea materialelor sus menționate. Pentru producția corpurilor masive sinterizate din compozite pe bază de MgB<sub>2</sub> și Al-B-C și a benzilor din MgB<sub>2</sub> s-a utilizat tehnica de sinterizare asistată de câmp electric (Spark Plasma Sintering, SPS). Straturile subțiri din materiale luminiscente au fost crescute prin ablație cu laser pulsat (Pulsed Laser Deposition, PLD). Aspectele legate de structură și microstructură au fost investigate prin difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM), microscopie electronică prin transmisie (TEM) și microscopie de forță atomică (AFM). Măsurările magnetice și electrice (supraconductori din MgB<sub>2</sub>) au fost determinate cu ajutorul unor echipamente avansate, precum un dispozitiv supraconductor de interferență cuantică (SQUID) și un echipament de măsură a proprietăților fizice (PPMS). Proprietățile optice au fost înregistrate prin spectroscopie cu reflectanță difuză și măsurări de fotoluminescență. Randamentul (eficiența) de conversie a celulelor solare a fost estimat luând în considerare curbele experimentale de curent-tensiune obținute în simulatorul solar. Proprietățile mecanice au fost determinate cu un durimetru Vickers și prin metoda dinamică a *barelor de presiune Split-Hopkinson* (SHPB).



**Capitolul 3** prezintă rezultatele experimentale și interpretarea măsurărilor efectuate pe compozitele sub formă de corpuri masive și benzi din MgB<sub>2</sub>, straturile subțiri luminiscente și corpurile sinterizate din sistemul Al-B-C.

<u>În secțiunea 3.1.1.</u> au fost obținute și investigate corpuri masive din MgB<sub>2</sub> aditivat cu  $C_{15}H_{21}InO_6$  și  $C_{15}H_{21}GaO_6$  (*A*.) **[A1]**, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Te metalic (*B*.) **[A2]** și SiC și Te metalic (*C*.) **[A3]**.

*A*. Corpurile masive din MgB<sub>2</sub> aditivat cu  $C_{15}H_{21}InO_6$  și  $C_{15}H_{21}GaO_6$  au prezentat îmbunătățiri ale densității de curent critic  $J_c$  la câmpuri magnetice mari pentru temperaturi sub 25 K. Introducerea aditivilor influențează formarea și dezvoltarea microstructurii și substituția borului de către carbon în rețeaua cristalină a MgB<sub>2</sub>. Aceste detalii conduc la îmbunătățirea fixării cuantelor de flux magnetic în special la limitele de grăunte (GBP) **[23, 24]** și astfel se obțin densități de curent mari.



Densitatea critică de curent  $J_c$  și coeficientul forței de fixare  $k_n$  obținute pe probele sinterizate din MgB<sub>2</sub>. Unde  $k_n \ge 0.47$  pentru fixarea pe defecte punctiforme (PP) și  $k_n \ge 0.34$  pentru fixarea pe limite de grăunte (GBP) [23, 24].

*B.* Probe dense cu adaos de Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Te metalic, cu compoziția inițială  $(MgB_2)_{0.99}(Te_x(HoO_{1.5})_y)_{0.01}$ , unde x/y = 2,7, 1,32, 0,67, 0,45 și 0,33 au fost fabricate cu SPS. Formarea unei microstructuri optime cu proprietăți supraconductoare superioare a fost observată pentru x/y = 0,67 (proba 'd'). Forma curbelor forței de fixare reduse ( $f_p$ ) indică apariția unui maxim dublat. Separarea maximelor este mai puternică pentru probele cu x/y < 0,67.



Imaginea SEM (în modul de electroni retroîmprăștiați) obtinuta de la suprafața probei 'd' (x/y = 0,67). Culoarea albă indică prezența elementelor grele (precum Ho). Curbele forței de fixare reduse ( $f_p$ ) cu câmpul magnetic redus *h* (săgețile indică apariția maximului dublat pentru x/y < 0,67).

*C*. Probe masive din MgB<sub>2</sub> aditivat cu SiC și Te metalic au fost testate la compresiune statică și dinamică. Testele dinamice SHPB au arătat că modul de fragmentare este similar cu cel al ceramicilor convenționale precum SiC [**122**] și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Influența introducerii adaosurilor a fost observată deși contribuția acestora este limitată. Mecanismul de fragmentare a fost investigat cu diferite modele teoretice. Modelul Glenn-Chudnovsky [**131**] se scalează cel mai precis cu datele experimentale.

Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice



Curbele de rezistența dinamică la compresiune funcție de rata de deformare pentru probe din MgB<sub>2</sub> și alte ceramici inginerești.

<u>În secțiunea 3.1.2</u> au fost obținute și investigate corpuri masive din MgB<sub>2</sub> aditivate cu  $Ge_2C_6H_{10}O_7(A.)$  [A4], Te și BN-cubic (BNc) (B.) [A5].

*A*. Au fost sinterizate șase discuri din MgB<sub>2</sub> aditivat cu Ge<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> prin SPS, în aceleași condiții de procesare. Probele indică o reproductibilitate bună a proprietăților supraconductoare. A fost demonstrată capacitatea discurilor asamblate într-un cilindru de a înmagazina un câmp magnetic ridicat: câmpul magnetic maxim înmagazinat ( $B_{tr}$ <sup>s</sup>) de magnetul compus a fost de 5,19 T la 12 K și 3,98 T la 20 K. Pentru aplicații practice, este considerat ca fiind necesar un câmp magnetic minim de 3 T.



Ansamblul de discuri. Câmpul magnetic înmagazinat la nivelul suprafeței  $(B_{tr}^{s})$  de către magnetul compus.

*B.* Discuri ceramice compozite din MgB<sub>2</sub> aditivat cu Te și BN-cubic (BNc) au fost investigate în prezența microundelor. A fost folosit un rezonator dielectric cu frecvențele de 16,5 GHz și 26,7 GHz. Măsurările rezistenței de suprafață ( $R_S$ ) au fost realizate în câmpuri magnetice aplicate de {0, 0,5, 1} T. Observarea influenței aditivilor necesită aplicarea unor câmpuri magnetice mai mari. Comparativ cu supraconductorul Nb<sub>3</sub>Sn [**154**], MgB<sub>2</sub> este mai performant la frecvențe scăzute.

Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice



Curbele de rezistență de suprafață  $R_s$  cu temperatura în domeniul de frecvențe 16,5 – 26,7 GHz obținute pe probele din MgB<sub>2</sub>.

<u>În secțiunea 3.1.3</u> au fost sinterizate și investigate benzi din MgB<sub>2</sub> în teacă metalică de Fe (A.) **[A6]** și Ti (B.) **[B1]** prin SPS.

*A*. Temperatura optimă de sinterizare a corpului masiv din MgB<sub>2</sub> este de 1150 °C **[83]**. În cazul benzilor în teaca de Fe, la această temperatura s-a observat topirea Fe și astfel s-a pierdut integritatea benzii. Prin urmare, s-a utilizat cu succes temperatura de 1050 °C. Caracteristicile proprietăților supraconductoare sugerează ca aceste benzi au potențial pentru aplicații.



Curbele de densitate critică de curent  $J_c$  cu câmpul  $\mu_0 H$  la 5 – 35 K. Tranziția supraconductoare a benzii din MgB<sub>2</sub> în teacă metalică de Fe.

*B*. Benzi din MgB<sub>2</sub> în teacă metalică de Ti au fost sinterizate cu succes la temperatura optimă de 1150 °C. Interdifuzia între Ti si MgB<sub>2</sub> este limitată. Proprietățile supraconductoare sunt similare cu cele ale corpului masiv sinterizat.



Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice



Firul și benzile din MgB<sub>2</sub> în teacă de Ti. Imaginea SEM (în modul de electroni retroîmprăștiați) și limitarea interdifuziei între miezul de MgB<sub>2</sub> și teaca de Ti. Curbele de densitate critică de curent  $J_c$  cu câmpul  $\mu_0 H$  la 5 – 20 K.

<u>În secțiunea 3.1.4</u> au fost fabricați prin SPS cilindrii masivi din MgB<sub>2</sub> aditivat cu BN-hexagonal (BNh). Conținutul de BNh a fost ales cu scopul de a obține un compozit prelucrabil mecanic prin așchiere. Cilindrii au fost prelucrați și s-au realizat forme diferite (vezi A. **[A7]** și B. **[A8]**) care au fost testate din punct de vedere al proprietăților de ecranare magnetică.

*A*. A fost obținut un tub din MgB<sub>2</sub> aditivat cu BNh prin prelucrarea mecanică (strunjire) a cilindrului sinterizat cu SPS. Factorul de ecranare magnetică înregistrat în poziție axială atinge valori de 175 la un câmp magnetic aplicat de 0,1 T și temperatura de 20 K.



Tubul din MgB<sub>2</sub> și poziția de măsură. Factorii de ecranare magnetică obținuți la diferite câmpuri magnetice aplicate si temperaturi.

*B*. S-a aplicat același procedeu ca în subsecțiunea *A*. și s-a obținut un tub cu capac. Factorul de ecranare magnetică pentru poziția axială a înregistrat valori mult mai mari de  $10^4$  pentru un câmp magnetic aplicat de 1 T la temperatura de 20 K.



Tubul cu capac din MgB<sub>2</sub> și poziția de măsură. Factorii de ecranare magnetică obținuți la diferite câmpuri magnetice aplicate si temperatura de 20 K.

<u>În secțiunea 3.1.5</u> au fost obținute corpuri masive texturate parțial prin procese de turnare în câmp magnetic puternic ( $H_0 = 12$  T) și SPS din MgB<sub>2</sub> (A.) [A9] și MgB<sub>2</sub> aditivat cu B<sub>4</sub>C sau BN-cubic (BNc) (B.) [A10]. Probele au fost caracterizate pentru câmpuri magnetice de măsură aplicate paralel și perpendicular pe suprafața (de presare a) discurilor.

*A*. Se observă o texturare slabă a comprimatului turnat în câmp magnetic care se îmbunătățește de 5,5 ori după sinterizarea SPS. A fost pusă in evidenta anizotropia densității critice de curent  $J_c(H)$  și a forței de fixare  $f_p(h)$ . Parametrii forței de fixare p și q obținuți prin aplicarea ecuației universale de scalare  $f_p = Ah^p(1-h)^q$  [23] înregistrează valori neobișnuite în comparație cu cele teoretice. Acest rezultat conduce la necesitatea îmbunătățirii metodele de analiză a forței de fixare pentru MgB<sub>2</sub>.



Curbele de densitate critică de curent  $J_c$  cu câmpul  $\mu_0 H$  pentru direcțiile  $H \parallel H_0$  și  $H \perp H_0$  la 20 K. Imagine SEM (în modul de electroni retroîmprăștiați) obținută pe secțiunea transversală a probei texturate din MgB<sub>2</sub>.

*B*. Corpuri sinterizate și parțial texturate din MgB<sub>2</sub> aditivat cu B<sub>4</sub>C sau BNc au fost fabricate prin SPS. Orientarea și aditivii au un efect sinergic asupra dezvoltării microstructurii. Densitatea critică de curent  $J_c(H)$  și câmpul de ireversibilitate  $H_{irr}$  au înregistrat maxime pentru direcția de măsură  $H \parallel H_0$ . Ca în cazul subsecțiunii *A*., parametrii forței de fixare, de ex.  $h_0$ , se află în afara intervalului teoretic.



Curbele câmpului de ireversibilitate  $\mu_0 H_{irr}$  cu temperatura, densității critice de curent  $J_c$  cu  $\mu_0 H$  și a lui  $h_0$  cu temperatura pentru direcțiile de măsură  $H \parallel H_0$  și  $H \perp H_0$ . Linia roșie indică limita teoretică a lui  $h_0$  pentru GBP.

<u>În secțiunea 3.2.1.</u> au fost depuse straturi subțiri din CeO<sub>2</sub> aditivat cu Yb și Er prin PLD la diferite fluențe ale laserului  $(1,7 - 3,8 \text{ J/cm}^2)$  [A11]. În compoziția inițială s-a ales raportul ionilor de pământ rar de Yb:Er = 4:1 și s-a produs o țintă din amestecul de pulberi de oxizi CeO<sub>2</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Compoziția, grosimea și morfologia straturilor subțiri este influențată de fluența laserului. Stratul subțire crescut la o fluență intermediară (2,3 J/cm<sup>2</sup>) a prezentat cele mai bune proprietăți optice. Aceleași straturi subțiri au fost aplicate pe celule solare din siliciu la fluența optimă (2,3 J/cm<sup>2</sup>). Celulele solare modificate au înregistrat un randament de conversie îmbunătățit (*PCE*) de 12,1 % și 39,2 % sub iluminarea cu 1 soare și 2,1 sori. Procesul de conversie superioară a prezentat o eficiență cuantică externă relativă (EQE relativ) de 8,2 % sub iluminarea cu 980 nm.



Dependența randamentului *PCE* de fluența laserului (a) și raportul elemental Yb/Er (b) pentru expunerea celulelor la diferite puteri incidente. Imagine AFM obținută pe stratul subțire depus la 2,3 J/cm<sup>2</sup> pe o celula solară.

<u>În secțiunea 3.3.1.</u> au fost obținute probe compozite pe bază de Al-B-C cu ajutorul SPS **[A12]**. Au fost amestecate pulberi de B<sub>4</sub>C, α-AlB<sub>12</sub> și B (amorf și cristalin) cu compoziția inițială a(80 B<sub>4</sub>C + 20 B) + b(90 AlB<sub>12</sub> + 10 B), a = 20, 40, 60, 80; b = 80, 60, 40, 20 ( $r = B_4C/\alpha$ -AlB<sub>12</sub> = 3,5, 1,33, 0,59, 0,22). Cele mai performante proprietăți mecanice statice și dinamice (HV = 32.4 GPa,  $\sigma_{SHPB} = 1323$  MPa,  $e_{SHPB} = 0.0072$ , și  $T_{SHPB} = 12.9$  MJ/m<sup>2</sup>) au fost înregistrate pentru proba cu  $r = B_4C/\alpha$ -AlB<sub>12</sub> = 1,33. Această probă are un conținut ridicat de fază AlB<sub>24</sub>C<sub>4</sub>. Aceste rezultate sunt în concordanță cu previziunile teoretice si anume că faza AlB<sub>24</sub>C<sub>4</sub> are cel mai mare grad de împachetare icosaedrică a unităților B<sub>12</sub> și de aceea trebuie să posede cele mai bune proprietăți mecanice la impact dintre toate fazele care conțin B<sub>12</sub> din sistemul Al-B-C **[55]**.

Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice



Duritatea Vickers (a) și parametrii dinamici de impact (c-d) ai probelor pe bază de Al-B-C. Imagini TEM și SAED obținute pe proba cu  $r = B_4C/\alpha$ -AlB<sub>12</sub> = 1,33.

Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice

#### CONCLUZII

1. Supraconductori pe bază de MgB2

#### 1.1. Corp masiv sinterizat

A. Au fost obținute corpuri masive dense (peste 90 %) din MgB<sub>2</sub> aditivat cu diverse adaosuri:  $C_{15}H_{21}InO_6$ ,  $C_{15}H_{21}GaO_6$  în secțiunea 3.1.1.A,  $Ho_2O_3$  și Te metal în secțiunea 3.1.1.B, SiC și Te metal în secțiunea 3.1.1.C,  $Ge_2C_6H_{10}O_7$  în secțiunea 3.1.2.A, Te și BN-cubic în secțiunea 3.1.2.B, pentru a îmbunătății proprietățile supraconductoare și mecanice.

A fost studiată influența adaosurilor asupra parametrilor funcționali supraconductori precum densitatea critică de curent  $J_c$ , câmpul magnetic de ireversibilitate  $H_{irr}$ . S-au evaluat mecanismele de fixare a cuantelor de flux magnetic. S-a observat o îmbunătățire a parametrilor funcționali la câmpuri magnetice mari (C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>InO<sub>6</sub>, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>GaO<sub>6</sub>, Ge<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>), fapt datorat efectului sinergetic de fixare eficientă a cuantelor de flux magnetic ca rezultat al formării fazelor secundare de dimensiuni nanometrice prin reacțiile între adaosuri și MgB<sub>2</sub> și al substituției borului în rețeaua cristalină a MgB<sub>2</sub>. Adaosurile au promovat mecanismul de fixare la limite de grăunte GBP prin generarea de interfețe și limite noi de grăunte.

Proprietățile supraconductoare au fost controlate în probele ( $(MgB_2)_{0.99}(Te_x(HoO_{1.5})_y)_{0.01}$ ) în care s-a variat raportul concentrațiilor dintre adaosurile de Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Te. Microstructurile astfel generate au produs maximizarea proprietăților supraconductoare pentru un raport optim x/y = 0,67.

Probele sinterizate de MgB<sub>2</sub> pur și aditivat cu SiC și Te au fost supuse testelor de compresiune dinamică (SHPB). S-au aplicat o serie de modele pentru analiza fragmentării. Contribuția majoritară a fragmentării dinamice este dată de grăunții de MgB<sub>2</sub>, iar dimensiunile fragmentelor sunt descrise cel mai precis cu modelul Glenn-Chudnovsky. Acest fapt indică o rupere a MgB<sub>2</sub> pur sau aditivat similară cu cea pentru ceramicile structurale convenționale precum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și SiC.

Probe masive sinterizate din MgB<sub>2</sub> pur și MgB<sub>2</sub> aditivat cu Te și BNc au fost evaluate prin măsurări ale rezistenței de suprafață  $R_S$  în microunde la frecvențe de 16,5 GHz și 26,7 GHz în câmpuri magnetice de 0 - 1 T. Au fost determinați parametrii: frecvența de defixare  $v_p$  și coeficientul Labusch  $k_p$  aplicând două modele teoretice (modelul generalizat al celor două fluide 2F si modelul Glitteman-Rosenblum). S-a constatat că MgB<sub>2</sub> prezintă o fixare colectivă a cuantelor de flux magnetic. Prin urmare se apreciază faptul că MgB<sub>2</sub> poate fi util în aplicații de detecție a materiei negre.

B. Au fost obținute corpuri sinterizate texturate parțial (001)  $MgB_2$  (secțiunea 3.1.5.A). De asemenea au fost fabricate probe parțial orientate din  $MgB_2$  aditivat cu  $B_4C$  și BNc (secțiunea 3.1.5.B). Pulberea de materie primă a fost imersată în etanol iar uscarea s-a realizat într-un câmp magnetic intens de 12 T (magnetic slip casting). Compactul astfel obținut prezintă un

grad scăzut de orientare care însă se va îmbunătății cu un factor de 5,5 ori în urma sinterizării SPS. Probele orientate prezintă anizotropie a proprietăților supraconductoare astfel încât atunci când câmpul magnetic aplicat este perpendicular pe suprafața probei în care sunt grăunți orientați cu planul *ab* ( $H \parallel H_0$ ) se înregistrează valori maxime ale  $J_c$  și  $H_{irr}$ .

C. Deși MgB<sub>2</sub> este un material de tip ceramic, adaosul de BNh permite prelucrarea mecanică prin așchiere a acestuia. S-au obținut corpuri masive cilindrice din MgB<sub>2</sub> aditivat cu BNh care au fost prelucrate mecanic în formă de tuburi și tuburi cu capac. A fost investigată capacitatea tuburilor de a ecrana un câmp magnetic exterior. S-au înregistrat factori de ecranare magnetică de peste 175 (la centrul tubului găurit) și 10<sup>4</sup> (în interiorul tubului cu capac, la 1 mm distanță de capac) pentru câmpuri magnetice aplicate de 1 și 1,8 T, la 20 K.

D. Câmpul înmagazinat de un magnet permanent convențional este o proprietate intrinsecă a materialului. În cazul supraconductorilor, câmpul înmagazinat depinde de volumul acestora. În general literatura promovează ideea obținerii unor probe pentru magneți de dimensiuni mari ceea ce este costisitor și foarte dificil din punct de vedere tehnologic. Pentru a realiza un magnet supraconductor compus cu câmp înmagazinat ridicat s-a propus folosirea unor discuri de dimensiuni mici (20 mm diametru și 4 mm grosime) asamblate într-un cilindru format din 6 discuri dense sinterizate din MgB<sub>2</sub> aditivat cu Ge<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. S-a evidențiat faptul că procesul de sinterizare al discurilor este reproductibil, cu un grad nesemnificativ de împrăștiere al proprietăților supraconductoare, excepție făcând parametrul  $H_{irr}$ . Pentru magnetul compus s-au înregistrat câmpuri înmagazinate la centru și la suprafață de 6,78 și 5,19 T la 12 K, 5,20 și 3,98 T la 20 K. Aceste valori sunt relevante pentru aplicații considerându-se că este necesar un câmp înmagazinat minim de 3 T. Câmpurile înmagazinate atinse de peste 5 T sunt de aproximativ 10 ori mai mari decât câmpul înmagazinat de un magnet permanent Nd-Fe-B.

#### 1.2. Benzi în teacă metalică

Au fost obținute benzi în teacă de Fe și Ti cu miez de  $MgB_2$  pur și aditivat cu  $B_4C$ . Pentru a diminua interdifuzia între teaca de Fe și  $MgB_2$  a fost necesară scăderea temperaturii de tratament termic final prin SPS de la valoarea optimă stabilită pentru obținerea corpurilor solide de 1150 °C la 1050 °C. Utilizarea tecii de Ti nu a necesitat modificarea temperaturii optime de procesare SPS. Datorită celor prezentate, parametrii supraconductori pentru banda cu teacă de Ti au fost superiori celor pentru banda cu teacă de Fe.

#### 2. Straturi subțiri convertoare optice pentru celule solare de siliciu

Au fost obținute straturi subțiri prin PLD pe bază de CeO<sub>2</sub> aditivat cu oxizi de Yb și Er. Straturile au fost depuse pe substraturi de Si (001) și pe celule solare din Si. S-a studiat influența fluenței asupra proprietăților optice. Pentru fluența optimă (2,3 J/cm<sup>2</sup>) s-a obținut un transfer stoichiometric bun între țintă și strat, rugozitatea este mică și uniformitatea este bună cu morfologia particulelor sferică. Acest strat subțire depus pe o celulă solară a îmbunătățit

Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice

eficiența de conversie *PCE* cu 12,1 % și 39,2 % în condiții standard de iluminare solară (1 Soare) și iluminare concentrată de 2,1 sori. Un maxim în eficiența cuantică relativă EQE de 8,2 % a fost obținut sub iluminarea cu lumină infraroșie la 980 nm. S-a demonstrat că folosirea straturilor subțiri poate fi o soluție pentru creșterea eficienței celulelor solare pe bază de Si.

3. Corpuri solide în sistemul Al-B-C

Au fost obținute discuri sinterizate compozite pe bază de Al-B-C din amestecuri de diferite compoziții ale pulberilor de  $B_4C$ ,  $\alpha$ -Al $B_{12}$  și B (amorf și cristalin). În probe pentru a obține faza majoritară Al $B_{24}C_4$  raportul amestecului de pulberi este  $r = B_4C/\alpha$ -Al $B_{12} = 1,3$ . Au fost confirmate proprietățile mecanice dinamice superioare ale acestei probe (r = 1,3) și s-au confirmat parțial previziunile teoretice în care se sugerează că această fază are rezistența la impact cea mai ridicată dintre toate fazele din sistemul Al-B-C.

#### CONTRIBUȚII PERSONALE - ORIGINALITATE

Rezultatele obținute sunt prezentate în **Capitolul 3** al prezentei teze de doctorat, contribuțiile studentului doctorand sunt după cum urmează:

#### 1. Dezvoltarea supraconductorilor pe bază de MgB2

#### 1.1. Corp masiv sinterizat

Au fost obținute corpuri masive sinterizate prin SPS de MgB<sub>2</sub> cu diferite adaosuri. Adaosurile introduse cu scopul îmbunătățirii și controlului proprietăților supraconductoare și mecanice au fost:  $C_{15}H_{21}InO_6$ ,  $C_{15}H_{21}GaO_6$  (secțiunea 3.1.1.A),  $Ho_2O_3$  și Te metal (secțiunea 3.1.1.B), SiC și Te metal (secțiunea 3.1.1.C),  $Ge_2C_6H_{10}O_7$  (secțiunea 3.1.2.A), Te și BN-cubic (secțiunea 3.1.2.B).

De asemenea, au fost obținute pentru prima dată corpuri solide sinterizate și texturate din MgB<sub>2</sub> (secțiunea 3.1.5.A) și MgB<sub>2</sub> aditivat cu B<sub>4</sub>C și BNc (secțiunea 3.1.5.B).

S-au obținut corpuri masive prelucrabile mecanic în formă de cilindru găurit și cilindru cu capac din  $MgB_2$  cu adaos de BNh (secțiunea 3.1.4.A și 3.1.4.B).

Probele au fost caracterizate structural, microstructural, magnetic și mecanic. S-au evidențiat corelațiile dintre procesele tehnologice, structură, microstructură și proprietăți funcționale. În unele cazuri testele au urmărit stabilirea potențialului noilor materiale pentru aplicații specifice precum magneți supraconductori și scuturi magnetice.

#### 1.2. Benzi în teacă metalică

Au fost obținute benzi din Fe (secțiunea 3.1.3.A) și Ti (secțiunea 3.1.3.B) cu miez de MgB<sub>2</sub>. În cazul benzii cu teacă de Ti s-a adaugat B<sub>4</sub>C.

Benzile au fost caracterizate structural, microstructural, magnetic și electric. S-a urmărit stabilirea corelațiilor între procesare, structură, microstructură și proprietăți supraconductoare.

#### 2. Dezvoltarea straturilor subțiri convertoare optice pentru celule solare de siliciu

Au fost obținute prin ablație laser straturi subtiri de  $CeO_2$  dopate cu oxizi de Yb și Er. Straturile au fost depuse pe substrat monocristalin Si (001) cât și pe celule solare comerciale (diode p<sup>+</sup>n-n<sup>+</sup>) (secțiunea 3.2.1.A).

Straturile subțiri au fost caracterizate structural, microstructural și optic. S-a demonstrat conversia optică care în cazul celulelor solare a condus la îmbunătățirea eficienței acestora.

#### 3. Dezvoltarea corpurilor solide în sistemul Al-B-C pentru aplicații structurale

S-a urmărit obținerea unor corpuri masive compozite cu diferite concentrații ale fazei  $AlB_{12}C_2$  ca o alternativă la B<sub>4</sub>C pentru evitarea neajunsurilor acestei faze la impact mecanic (secțiunea 3.3.1.A).

Noile materiale au fost caracterizate structural, microstructural și mecanic (dinamic). S-a demonstrat că în compozitele unde faza  $AlB_{12}C_2$  este majoritară proprietățile mecanice de impact sunt cele mai performante.

#### Contribuții la *cunoașterea științifică de ultimă oră* cu implicarea studentului:

S-au introdus și studiat în premieră adaosuri de C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>InO<sub>6</sub>, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>GaO<sub>6</sub> (secțiunea 3.1.1.A) în MgB<sub>2</sub>. S-a demonstrat controlul proprietăților supraconductoare prin varierea raportului concentrațiilor adaosurilor de Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Te metal (secțiunea 3.1.1.B) în MgB<sub>2</sub>. S-a efectuat pentru prima oară un studiu al proprietăților mecanice dinamice pe probe masive din MgB<sub>2</sub> și MgB<sub>2</sub> cu adaosuri de SiC și Te metal (secțiunea 3.1.1.C). S-a demonstrat pentru prima oară posibilitatea obținerii unor câmpuri magnetice înmagazinate mari (peste 5 T) pentru un magnet supraconductor compus din 6 discuri sinterizate din MgB<sub>2</sub> cu adaos de Ge<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> (sectiunea 3.1.2.A). Au fost obținute și caracterizate în premieră corpuri masive texturate din MgB<sub>2</sub> (secțiunea 3.1.5.A) și MgB<sub>2</sub> aditivat cu B<sub>4</sub>C și BNc (secțiunea 3.1.5.B). Materialul MgB<sub>2</sub> cu adaos de BNh (secțiunea 3.1.4.A și 3.1.4.B) a fost prelucrat mecanic prin așchiere pentru a obtine tuburi sau tuburi cu capac care au fost demonstrate ca posibile scuturi magnetice cu factori de ecranare record. S-au obtinut benzi scurte de MgB<sub>2</sub> cu adaos de B<sub>4</sub>C în teaca de Ti (secțiunea 3.1.3.B) prin deformare plastică la rece și SPS. În premieră s-au acoperit celule solare de siliciu cu straturi de CeO<sub>2</sub> dopat cu oxizi de Yb și Er (secțiunea 3.2.1.A) și s-a demonstrat creșterea eficienței datorită conversiei optice a celulei. Au fost obținute compozite cu cantitate ridicată de fază AlB<sub>12</sub>C<sub>2</sub> și au fost studiate din punct de vedere mecanic (dinamic) arătându-se validitatea predicțiilor teoretice și posibilitatea aplicării acestora. (secțiunea 3.3.1.A).

Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice

#### DISEMINAREA REZULTATELOR ȘTIINȚIFICE

A1. Enhanced critical current density at high magnetic fields in MgB<sub>2</sub> with Ga/In acetylacetonate processed by spark plasma sintering, D. Batalu, G. Aldica, M. Burdusel, **M. Grigoroscuta**, I. Pasuk, A. Kuncser, A.M. Ionescu, P. Badica, Journal of Materials Research and Technology 9 (2020) 3724-3733. (https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.109).

A2. Ch. 11 Control of the Critical Current Density Through Microstructural Design by Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Te Co-addition into MgB<sub>2</sub> Processed by Ex Situ Spark Plasma Sintering, P. Badica, G. Aldica, M. Burdusel, **M. Grigoroscuta**, A. M. Ionescu, V. Sandu, S. Popa, M. Enculescu, I. Pasuk, A. Kuncser, in Superconductivity, From Materials Science to Practical Applications, (Eds. Mele P. et al.), (2020) 303-324. ISBN 978-3-030-23302-0. (https://doi.org/10.1007/978-3-030-23303-7).

A3. Compressive properties of pristine and SiC-Te-added MgB<sub>2</sub> powders, green compacts and spark-plasma-sintered bulks, P. Badica, D. Batalu, M. Burdusel, **M.A. Grigoroscuta**, Gh.V. Aldica, M. Enculescu, R.A. Gabor, Z. Wang, R. Huang, P. Li, Ceramics International 44 (2018) 10181-10191. (https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.008).

A4. Reproducibility of small  $Ge_2C_6H_{10}O_7$ -added MgB<sub>2</sub> bulks fabricated by ex situ Spark Plasma Sintering used in compound bulk magnets with a trapped magnetic field above 5 T, P. Badica, G. Aldica, **M. A. Grigoroscuta**, M. Burdusel, I. Pasuk, D. Batalu, K. Berger, A. Koblischka-Veneva, M. R. Koblischka, Scientific Reports 10 (2020) 10538. (https://doi.org/10.1038/s41598-020-67463-y).

A5. Microwave investigation of pinning in Te- and cubic-BN- added MgB<sub>2</sub>, A. Alimenti, K. Torokhtii, **M. Grigoroscuta**, P. Badica, A. Crisan, E. Silva, N. Pompeo, Journal of Physics: Conference Series 1559 (2020) 012039. (<u>https://doi.org/10.1088/1742-6596/1559/1/012039</u>).

A6. Powder-in-tube tapes of MgB<sub>2</sub> in Fe-sheath processed by ex-situ Spark Plasma Sintering, M. Burdusel, A.M. Ionescu, **M. Grigoroscuta**, D. Batalu, M. Enculescu, S. Popa, V. Mihalache, G. Aldica, P. Badica, UPB Scientific Bulletin Series C-Electrical Engineering and Computer Science 79 (2017) 155-172. (ISSN 1454-2331).

A7. Passive magnetic shielding by machinable MgB<sub>2</sub> bulks: measurements and numerical simulations, L. Gozzelino, R. Gerbaldo, G. Ghigo, F. Laviano, D. Torsello, V. Bonino, M. Truccato, D. Batalu, **M. Grigoroscuta**, M. Burdusel, G. Aldica, P. Badica, Superconductor Science and Technology 32 (2019) 034004-9pp. (https://doi.org/10.1088/1361-6668/aaf99e).

A8. High magnetic shielding properties of an MgB<sub>2</sub> cup obtained by machining a sparkplasma-sintered bulk cylinder, L. Gozzelino, R. Gerbaldo, G. Ghigo, D. Torsello, V. Bonino, M. Truccato, **M. A. Grigoroscuta**, M. Burdusel, Gh. V. Aldica, V. Sandu, I. Pasuk and P. Badica, Supercond. Sci. Technol. 33 (2020) 044018. (<u>https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab7846</u>).

Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice

A9. Superconducting MgB<sub>2</sub> textured bulk obtained by ex-situ Spark Plasma Sintering from green compacts processed by slip casting under 12 T magnetic field, **M. A. Grigoroscuta**, V. Sandu, A. Kuncser, I. Pasuk, G. Aldica, T. Suzuki, O. Vasylkiv, P. Badica, Superconductor Science and Technology 32 (2019) 125001. (https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab4620).

A10. Partially oriented MgB<sub>2</sub> superconducting bulks with addition of B<sub>4</sub>C and cubic BN obtained by slip casting under high magnetic field and spark plasma sintering, **M. Grigoroscuta**, Gh. Aldica, I. Pasuk, M. Burdusel, V. Sandu, A. Kuncser, T. Suzuki, O. Vasylkiv, P. Badica, Materials Research Bulletin 134 (2021) 111103. (https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111103).

A11. Enhanced near-infrared response of a silicon solar cell by using an up-conversion phosphor film of Yb/Er – co-doped CeO<sub>2</sub>, **M. Grigoroscuta**, M. Secu, L. Trupina, M. Enculescu, C. Besleaga, I. Pintilie, P. Badica, Solar Energy vol. 171, pp. 40–46 (2018). (https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.06.057).

A12. Bulks of Al-B-C obtained by reactively spark plasma sintering and impact properties by Split Hopkinson Pressure Bar", O. Vasylkiv, H. Borodianska, D. Demirskyi, P. Li, T. S. Suzuki, **M. A. Grigoroscuta**, I. Pasuk, A. Kuncser and P. Badica, Scientific Reports 9 (2019) 19484. (https://doi.org/10.1038/s41598-019-55888-z).

#### *Cerere brevet (OSIM)*:

B1. Processing superconductor strip or wire comprising magnesium diboride-based core, involves performing plastic deformation and intense electric field-assisted sintering, immersing strip/wire under vacuum and heating strip/wire, **M. A. Grigoroscuta**, M. Burdusel, G. V. Aldica, P. Badica, RO133106-A2 (2017).

Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice

#### BIBLIOGRAFIE

[1] *T.M. Letcher*, Chapter 1 - Introduction with a Focus on Atmospheric Carbon Dioxide and Climate Change, Future Energy (**Second Edition**): Improved, Sustainable and Clean Options for our Planet, Elsevier, 2014, pp. 3-16. (<u>https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099424-6.00001-6</u>).

[4] *G. Bhardwaj, M. Allen, O. Sarmad*, Hitting 1.5°C: The Stark Climate Choices for Governments, INTERVIEW on Paris Agreement, 2018. https://www.chathamhouse.org/expert/comment/hitting-1.5-c-stark-climate-choices-governments?gclid=Cj0KCQjwhZr1BRCLARIsALjRVQOrqOgUd4\_pZbtqFz3Kma18RQY8 kSndP50\_o-E8urXpFjyQS6xoboYaAk94EALw\_wcB# Accesat la 21.02.2021).

[8] *SOLARGIS*, Solar resource maps of Europe: Global Horizontal Irradiance Map of Europe, 2019. (https://solargis.com/maps-and-gis-data/download/europe. Accesat la 21.02.2021).

[10] *A. Betz*, Introduction to the Theory of Flow Machines **1st Edition**, 1966, (D. G. Randall, Trans.) Oxford: Pergamon Press., Elsevier (<u>https://doi.org/10.1016/C2013-0-05426-6</u>).

[12] *A. Botterud*, *T. Levin*, *V. Koritarov*, Pumped storage hydropower: Benefits for grid reliability and integration of variable renewable energy. Technical Report ANL/DIS-14/10 106380, 2014. (<u>https://doi.org/10.2172/1165460</u>).

[14] *NIST Center for Neutron Research*, Neutron Scattering Lengths and Cross Sections, (<u>http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/</u>. Accesat la 21.02.2021).

[23] D. Dew-Hughes, Flux pinning mechanisms in type II superconductors, Philos. Mag. vol.
30, 1974, 293-305. (https://doi.org/10.1080/14786439808206556).

[24] *M. Eisterer*, Magnetic properties and critical currents of MgB<sub>2</sub>, Supercond. Sci. Technol. **vol. 20**, 2007, R47-73. (https://doi.org/10.1088/0953-2048/20/12/R01).

[40] *F. Vetrone*, *J.-C. Boyer*, *J.A. Capobianco*, *A. Speghini*, *M. Bettinelli*, Effect of Yb<sup>3+</sup> Codoping on the Upconversion Emission in Nanocrystalline  $Y_2O_3$ :Er<sup>3+</sup>, *J. Phys. Chem.* **B vol. 107**, 2003, 1107-1112. (<u>https://doi.org/10.1021/jp0218692</u>).

[55] *A. Koroglu, D.T. Thomson*, In vacuo production of  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub>, Ca<sub>4</sub>AlB<sub>24</sub>, AlB<sub>12</sub>C<sub>2</sub> and Al<sub>3</sub>B<sub>48</sub>C<sub>2</sub> powders, J. Eur. Ceram. Soc. **vol. 32**, 2012, 3501–3507. (https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.032).

[83] G. Aldica, D. Batalu, S. Popa, I. Ivan, P. Nita, Y. Sakka, O. Vasylkiv, L. Miu, I. Pasuk, P. Badica, Spark plasma sintering of MgB<sub>2</sub> in the two-temperature route, Physica C, vol. 477, 2012, pp. 43-50. (<u>https://doi.org/10.1016/j.physc.2012.01.023</u>).

Materiale pe bază de boruri și pământuri rare pentru aplicații energetice

[122] *H. Wang, K.T. Ramesh*, Dynamic strength and fragmentation of hot-pressed silicon carbide under uniaxial compression, Acta Mater. **vol. 52**, 2004, pp. 355. (https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.09.036).

[131] L.A. Glenn, A. Chudnovsky, Strain-energy effects on dynamic fragmentation, J. Appl. Phys. vol. 59, 1986, pp. 1379. (https://doi.org/10.1063/1.336532).

[154] A. Alimenti, N. Pompeo, K. Torokhtii, T. Spina, R. Flukiger, L. Muzzi, E. Silva, Surface Impedance Measurements on Nb<sub>3</sub>Sn in High Magnetic Fields, IEEE Trans. Appl. Supercond. **vol. 29**, 2019, pp. 1-4. (https://doi.org/10.1109/TASC.2019.2892584).