

## NRC Publications Archive Archives des publications du CNRC

**Étude systématique des interactions entre divers substrats et un supraconducteur Er-Ba-Cu-O au cours de la cristallisation. Partie 4: Substrats  $ZrO_2(MxOy)$ , (M=Y et/ou Ca et/ou Ti et/ou Mg)**  
Dubé, D.; Arsenault, B.; Gélinas, C.; Lambert, P.; Champagne, B.

### **Publisher's version / Version de l'éditeur:**

*Rapport technique (Institut des matériaux industriels (Series)); no. IMI92RT-23500-1353-G, 1992-06-29*

**NRC Publications Archive Record / Notice des Archives des publications du CNRC :**  
<https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/object/?id=55d633a8-67b6-48d9-b98a-19e869f96414>  
<https://publications-cnrc.canada.ca/fra/voir/objet/?id=55d633a8-67b6-48d9-b98a-19e869f96414>

Access and use of this website and the material on it are subject to the Terms and Conditions set forth at <https://nrc-publications.canada.ca/eng/copyright>

READ THESE TERMS AND CONDITIONS CAREFULLY BEFORE USING THIS WEBSITE.

L'accès à ce site Web et l'utilisation de son contenu sont assujettis aux conditions présentées dans le site <https://publications-cnrc.canada.ca/fra/droits>

LISEZ CES CONDITIONS ATTENTIVEMENT AVANT D'UTILISER CE SITE WEB.

**Questions?** Contact the NRC Publications Archive team at [PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca](mailto:PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca). If you wish to email the authors directly, please see the first page of the publication for their contact information.

**Vous avez des questions?** Nous pouvons vous aider. Pour communiquer directement avec un auteur, consultez la première page de la revue dans laquelle son article a été publié afin de trouver ses coordonnées. Si vous n'arrivez pas à les repérer, communiquez avec nous à [PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca](mailto:PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca).

## Rapport technique

**Titre:** Etude systématique des interactions entre divers substrats et un supraconducteur Er-Ba-Cu-O au cours de la cristallisation.

**Partie 4:** Substrats  $ZrO_2(M_xO_y)$ , (M=Y et/ou Ca et/ou Ti et/ou Mg)

**Auteur:** D. Dubé

**Co-auteurs:** B. Arsenault, C. Gélinas, P. Lambert et B. Champagne

29 juin 1992

## Table des matières

1	Introduction.....	1
2	Méthode expérimentale.....	1
3	Description détaillée des résultats.....	1
	Substrat #16 - $ZrO_2(7,5\%MgO+7,5\%Ca)$ -fritté.....	2
	Substrat #17 - $ZrO_2(7\%Y_2O_3)$ -fritté.....	4
	Substrat #19 - $ZrO(3\%MgO)$ -dense.....	6
	Substrat #25 - $ZrO_2(7\%Y_2O_3)$ -fritté.....	8
	Substrat #26 - $ZrO_2(24\%MgO)$ -fritté.....	11
	Substrat #27 - $ZrO_2(30\%CaO)$ -fritté.....	14
	Substrat #34 - $ZrO_2-7Y_2O_3-5TiO_2$ -fritté.....	17
4	Synthèse des résultats et conclusion.....	19
	Références.....	20
	Tableau 1. Remarques relatives à l'adhérence.....	21
	Tableau 2. Températures de transition.....	22

## 1. Introduction

Les résultats qui sont présentés dans ce rapport se rapportent aux substrats constitués essentiellement d'oxyde de zirconium stabilisé avec divers oxydes: calcium, magnésium, titane et yttrium.

## 2. Méthode expérimentale

Les méthodes de mise en forme ainsi que les cycles thermiques utilisés pour élaborer les substrats ont été décrits au tableau 1 du premier rapport (Partie1).

## 3. Description détaillée des résultats

Les résultats présentés dans les pages qui suivent concernent les substrats suivants:  $ZrO_2(7,5\%MgO+7,5\%Ca)$ -(#16),  $ZrO_2(7\%Y_2O_2)$ -(#17 et #25),  $ZrO_2(3\%MgO)$ -(#19),  $ZrO_2(24\%MgO)$ -(#26),  $ZrO_2(30\%CaO)$ -(#27) et de  $ZrO_2(7\%Y_2O_2+5\%TiO_2)$ -(#34).

## Substrat #16 - $ZrO_2(7,5\% MgO+7,5\% Ca)$ -fritté

### Métallographie

Il n'y a aucune adhérence entre le substrat et le comprimé. Le comprimé supraconducteur est constituée de petits grains de 123 apparemment exempts de Ca ou Zr. Il y a une grande proportion de 211 dans le comprimé (Fig. 1a), ce qui suggère qu'une importante quantité de liquide a été perdue au cours du traitement thermique.

Le substrat a subi une infiltration par la phase liquide Ba-Cu-O et certains produits de réaction ont été observés.

### Interface

Nous avons observé un gonflement du substrat à l'interface. Ce soulèvement a été causé par une réaction entre la phase liquide qui a infiltré le substrat et les grains de  $Zr(Mg,Ca)O_x$  (Fig. 1b). Cette réaction consiste en une transformation chimique des grains du substrat en  $Ba_{0,43}Zr_{0,44}Ca_{0,05}Cu_{0,08}O_x$  : le produit de réaction éloigne les grains les uns des autres et entraîne un gonflement de la zone de réaction. Un peu de CuO (contenant 4%at. Mg) a été observé autour des grains du substrat.

### Susceptibilité

Les températures  $T_C(100\%)$ ,  $T_C(30\%)$  et  $T_C(10\%)$  sont respectivement de 90,8 , 85 et 77 K. Comme mentionné à la partie #3 de cette série de rapport, la présence de magnésium est suspectée dans les grains de 123 même si elle n'est pas détectée. On remarquera que les températures  $T_C(30\%)$  et  $T_C(10\%)$  sont sensiblement plus basses lorsque les substrats contiennent du magnésium.

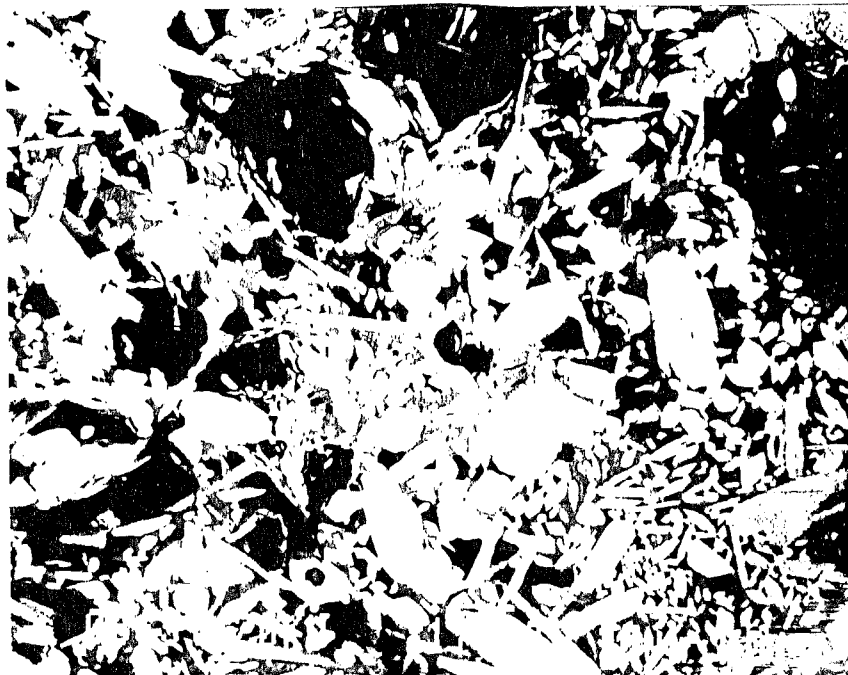


Fig. 1a. Microstructure du 123 cristallisé sur le substrat #16.

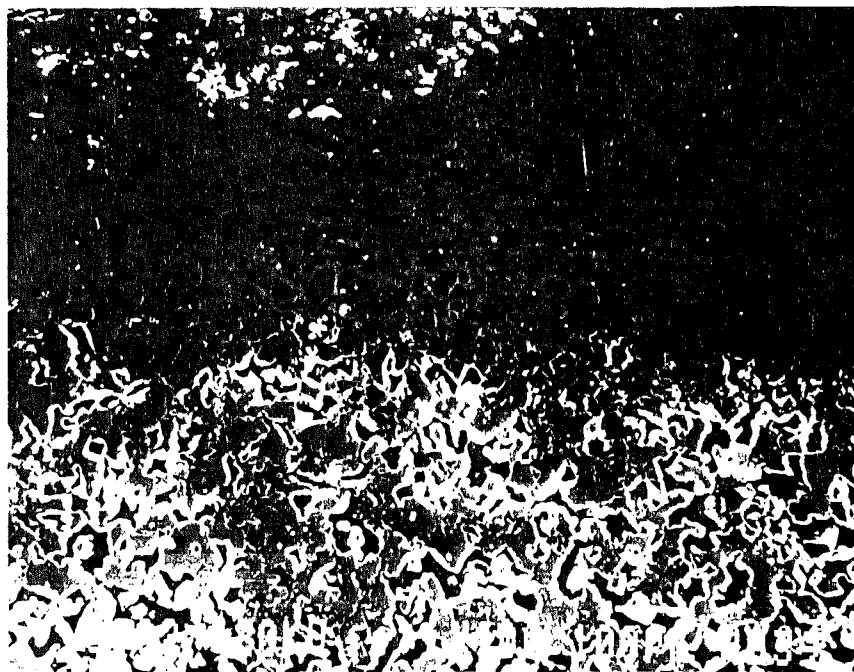


Fig. 1b. Microstructure du substrat #16 après cristallisation.

## Substrat #17 - $ZrO_2(7\% Y_2O_3)$ -fritté

### Métallographie

Il n'existe aucune adhérence entre le substrat et le comprimé. Ce dernier est constitué de petits grains de 123 équiaxes et exempt de Y ou Zr. Comme pour le substrat précédent, une grande proportion de 211 a été observée dans le comprimé ce qui indique qu'une quantité importante de liquide a été perdue (Fig. 2a). Le substrat est constitué de petites sphères creuses dont la composition est  $Zr(14\%at. Y)O_x$ .

### Interface

Il y a eu un gonflement du substrat à l'interface aux points de contact avec le comprimé, là où la phase liquide Ba-Cu-O a pénétré (Fig. 2b). La cause de ce soulèvement est la même que celle décrite précédemment (voir le #16). Cette réaction consiste en une transformation des grains du substrat en  $Ba_{0,46}Zr_{0,45}Y_{0,04}Cu_{0,05}O_x$ : le produit de réaction éloigne les grains les uns des autres et entraîne un gonflement de la zone de réaction. Un peu de CuO et de 123 ( $Y_{0,14}Er_{0,05}Ba_{0,34}Cu_{0,46}O_x$ ) est présent autour des grains du substrat.

### Susceptibilité

Les températures  $T_C(100\%)$ ,  $T_C(30\%)$  et  $T_C(10\%)$  qui sont respectivement de 94,5 , 91,5 et 89K montrent bien la propreté du supraconducteur.



Fig. 2a. Microstructure du 123 cristallisé sur le substrat #17.

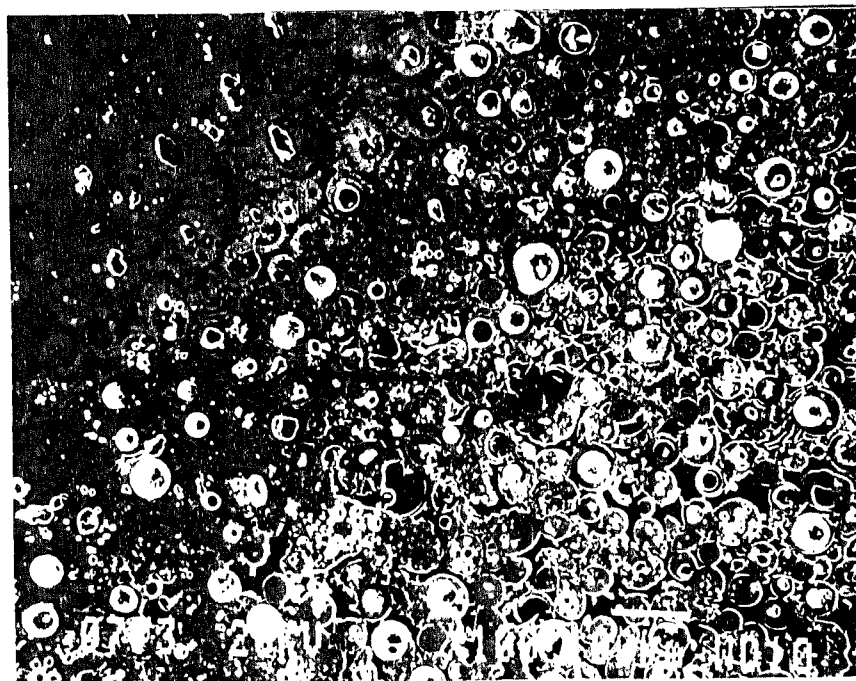


Fig. 2b. Microstructure du substrat #17 après cristallisation.

## Substrat #19 - ZrO (3%MgO)-dense

### Métallographie

Il existe une bonne adhérence entre le substrat et le comprimé supraconducteur. Le comprimé montre une haute densité et de longs grains de 123 orientés par domaines (Fig. 3a). Ces grains de 123 contiennent aussi des petits grains de 211 bien répartis. Les grains de 123 et de 211 ne sont contaminés ni par le zirconium ni par le magnésium. La zone d'interface est contaminée par divers produits de réactions.

### Interface

Il y a eu formation de nombreux produits de réaction à l'interface mais la couche de réaction reste adhérente à la fois avec le substrat et avec le comprimé supraconducteur (Fig. 3b). Cette couche est disposée selon une bande très dense constituée de  $Ba_{0,47}Zr_{0,41}Cu_{0,12}O_x$ , de  $Ba_{0,54}Cu_{0,46}O_x$  et de  $Cu_{0,90}Mg_{0,1}O_x$ .

### Susceptibilité

Les températures  $T_C(100\%)$ ,  $T_C(30\%)$  et  $T_C(10\%)$  sont respectivement de 92,8, 84,1 et 82K. Elles montrent que les propriétés supraconductrices du comprimé sont relativement bien conservées lors d'un traitement sur ce type de substrat. La haute densité du substrat, la faible concentration en magnésium du substrat et la formation d'une bande de réaction interfaciale ont réduit la quantité de magnésium qui a migré du substrat vers le comprimé de 123. Cela se reflète sur la température de transition qui est moins abaissée que pour le substrat #16.



Fig. 3a. Microstructure du 123 cristallisé sur le substrat #19.



Fig. 3b. Interface 123/substrat #19 après cristallisation.

## Substrat #25 - $ZrO_2(7\% Y_2O_3)$ -fritté

### Métallographie

Il n'y a aucune adhérence entre le comprimé supraconducteur et le substrat qui présente un gonflement aux points de contact avec le supraconducteur (Fig. 4a). La pastille supraconductrice est relativement dense et elle est formée de petits grains de 123 (non contaminés) plutôt allongés mais orientés de façon aléatoire (Fig. 4b). Il y a une grande quantité de grains de 211 (non contaminés). Il y a très peu de  $CuO$  ou de  $BaCuO_2$  présent dans le supraconducteur. Cependant le substrat est constitué surtout de grains frittés et il possède donc une grande porosité intrinsèque.

### Interface

Il a eu une forte infiltration de la phase liquide dans le substrat et la coloration plus foncée du substrat près de l'interface confirme qu'il y a eu diffusion d'éléments dans le substrat. Le substrat montre, au point de contact avec le supraconducteur (zone d'apparence gonflée), une très faible porosité. La réaction du substrat avec la phase liquide  $BaCuO_2-CuO$  à haute température a donné lieu à la formation de produits de réaction comme le  $Ba_{0,47}Zr_{0,48}Y_{0,03}Cu_{0,02}O_x$  autour des grains de  $ZrO_2(7\% Y_2O_3)$  ce qui a laissé un film de  $CuO$  entre les grains (Fig. 4c). La partie supérieure de la zone gonflée (interface) présente une matrice dont la composition moyenne est  $Ba_{0,46}Zr_{0,44}Y_{0,04}Cu_{0,05}O_x$  dans laquelle se trouvent des inclusions de  $Cu_{0,51}Ba_{0,23}Zr_{0,22}Y_{0,01}Er_{0,02}O_x$ .

### Susceptibilité

Les températures  $T_C(100\%)$ ,  $T_C(30\%)$  et  $T_C(10\%)$  sont respectivement de 94,2, 91,5 et 90,2K. La température critique du supraconducteur est très peu affectée par un traitement sur ce type de substrat tout comme pour le substrat #17.

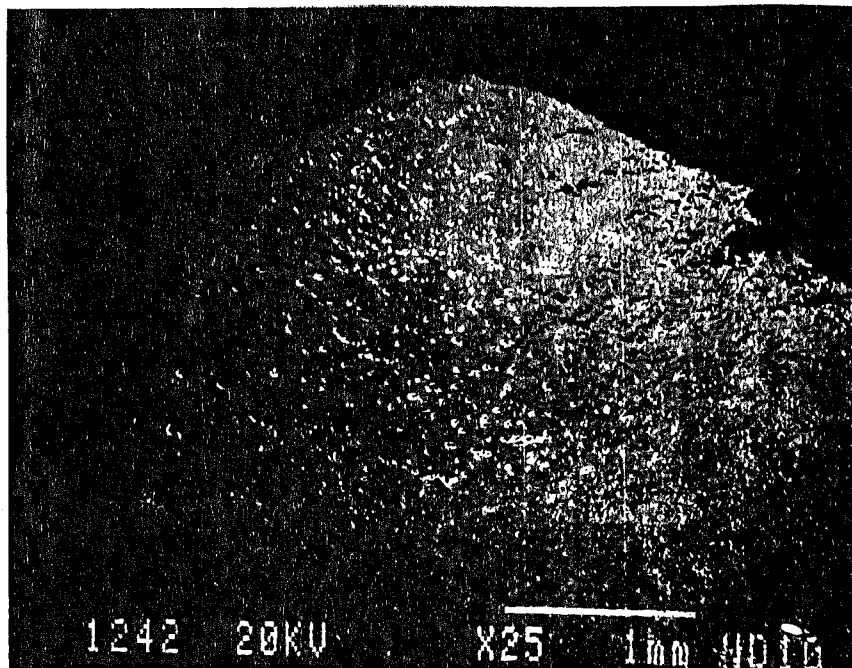


Fig. 4a. Microstructure du substrat #25 après cristallisation.



Fig. 4b. Microstructure du comprimé de 123 après cristallisation.



Fig. 4c. Infiltration du liquide entre les grains du substrat #25.

## Substrat #26 - $ZrO_2(24\% MgO)$ -fritté

### Métallographie

Comme pour le substrat précédent, il n'y a aucune adhérence entre le comprimé supraconducteur et le substrat qui présente aussi un gonflement aux points de contact avec le supraconducteur (Fig. 5a). La pastille supraconductrice est très poreuse et contient très peu de grains de 123 (non-contaminés en apparence) (Fig. 5b). Il y a une grande quantité de grains de 211 (non contaminés) en forme de plaquettes mais très peu de  $CuO$  ou de  $BaCuO_2$ . Le substrat est constitué surtout de grains de  $ZrO_2$  et de grains de  $MgO$  frittés et donc une grande porosité intrinsèque. Il y a un certain résidu provenant d'une synthèse incomplète. Ce résidu est constitué de  $MgO$  en inclusion dans les grains du substrat.

### Interface

La porosité du supraconducteur provient essentiellement du mouillage du substrat par la phase liquide ce qui est confirmé par la coloration plus foncée du substrat près de l'interface. Il y a un gonflement au point de contact avec le supraconducteur et une faible porosité. La porosité augmente au fur et à mesure que l'on se dirige vers le coeur du substrat. La phase liquide  $BaCuO_2-CuO$  a réagi avec le substrat à haute température ce qui a produit une couche de  $Ba_{0,48}Zr_{0,50}Er_{0,01}Cu_{0,01}O_x$  autour des grains de  $ZrO_2(24\% MgO)$ . L'interface présente une matrice dont la composition moyenne est  $Ba_{0,46}Zr_{0,44}Y_{0,04}Cu_{0,05}O_x$  et dans laquelle se trouvent des inclusions de  $Cu_{0,51}Ba_{0,23}Zr_{0,22}Y_{0,01}Er_{0,02}O_x$ , de  $Mg_{0,31}Cu_{0,69}O_x$  et de  $Mg_{0,85}Cu_{0,15}O_x$ .

### Susceptibilité

Les températures  $T_C(100\%)$ ,  $T_C(30\%)$  et  $T_C(10\%)$  sont respectivement de 90, 38,4 et 25,8K. On peut suspecter aussi dans le cas de ce substrat, une contamination du 123 par le magnésium en raison de la présence très importante de magnésium dans le substrat.

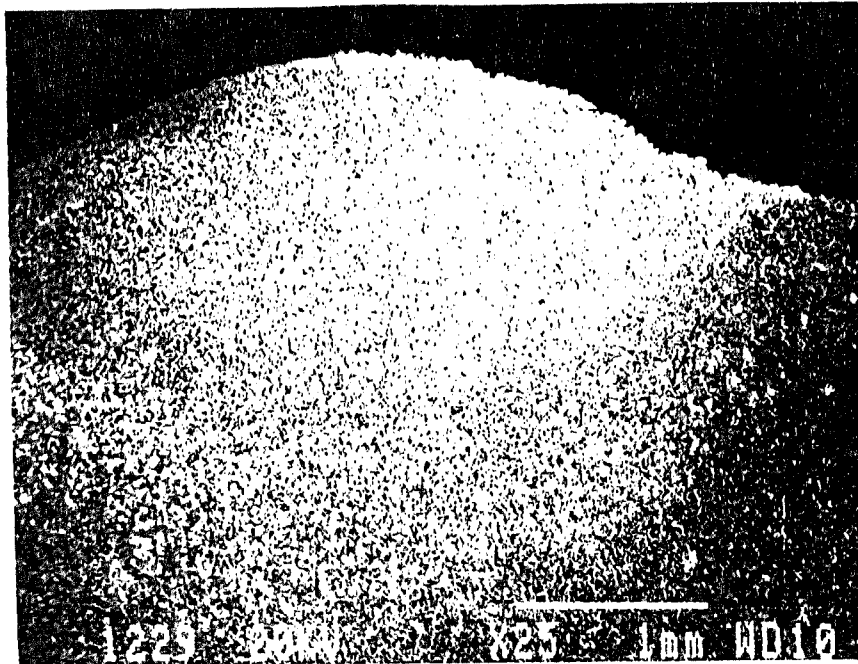


Fig. 5a. Gonflement du substrat #26 après cristallisation.

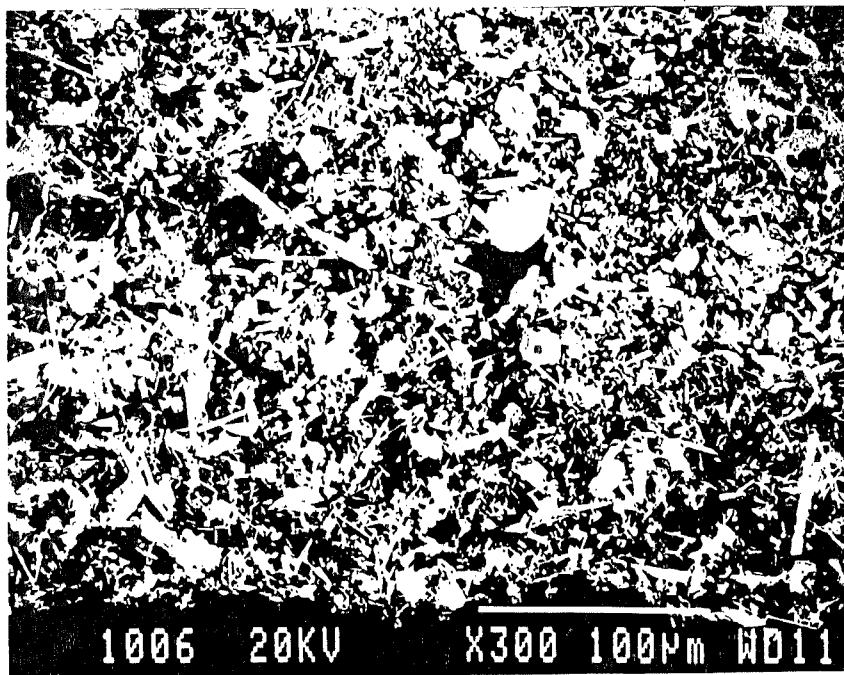


Fig. 5b. Microstructure du 123 cristallisé sur le substrat #26.

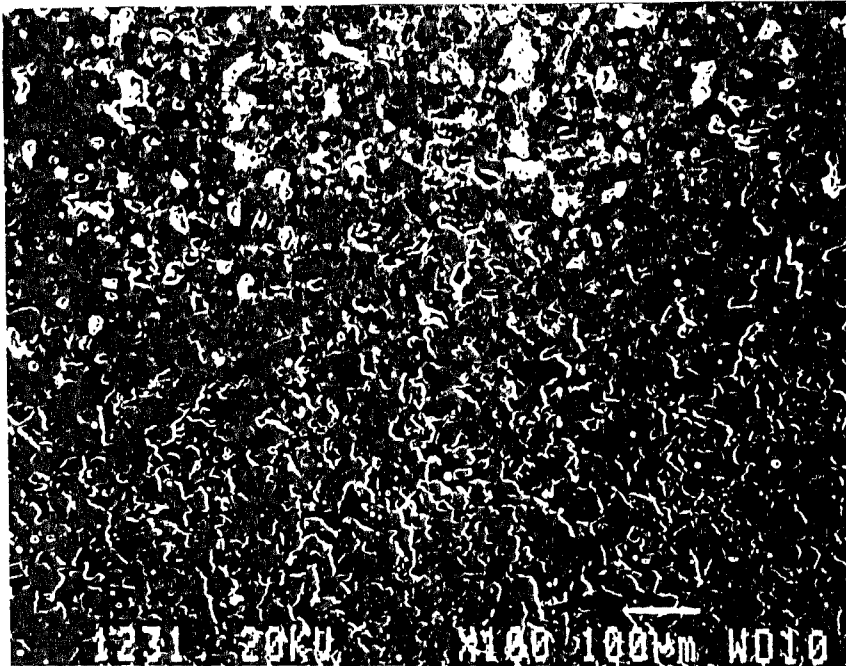


Fig. 5c. Vue détaillée du substrat #26.

## Substrat #27 - $ZrO_2(30\% CaO)$ -fritté

### Métallographie

Il n'y a aucune adhérence entre le comprimé supraconducteur et le substrat est légèrement gonflé aux points de contact avec le supraconducteur (Fig. 6a). Le supraconducteur montre une certaine porosité fermée et il contient à peu près autant de grains de 123 (non-contaminés) que de grains de 211 (non contaminés) (Fig.6b). Il y a toutefois très peu de  $CuO$  ou de  $BaCuO_2$ . Le substrat est constitué de grains de  $Ca_{0,52}Zr_{0,48}O_x$  frittés et présente une grande porosité.

### Interface

Le supraconducteur est relativement poreux surtout près de l'interface car il a perdu beaucoup de liquide qui s'est infiltré dans le substrat lors de la cristallisation. Cependant, par comparaison avec le substrat précédent, il y a un gonflement réduit du substrat. La phase liquide  $BaCuO_2-CuO$  a réagi avec le substrat pour former une couche de  $Ba_{0,46}Zr_{0,50}Ca_{0,02}Cu_{0,02}O_x$  et  $Ba_{0,38}Zr_{0,42}Ca_{0,08}Cu_{0,11}O_x$  autour des grains de  $Ca_{0,52}Zr_{0,48}O_x$ . Il y a aussi un film de composition  $CuO(3\%CaO)$  entre les grains de substrat (Fig. 6c).

### Susceptibilité

Les températures  $T_{C(100\%)}$ ,  $T_{C(30\%)}$  et  $T_{C(10\%)}$  sont respectivement de 91,0, 83,2 et 78,2K. Il y a possiblement une certaine quantité de calcium (non détectable) dans les grains de 123, ce qui pourrait contribuer à expliquer la températures  $T_{C(30\%)}$  et  $T_{C(10\%)}$  plus basses.

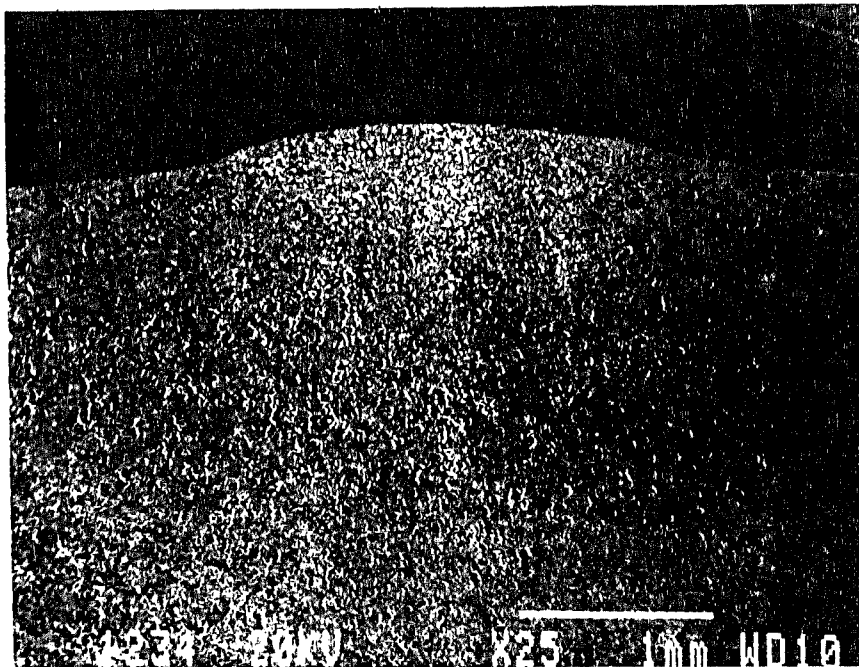


Fig. 6a. Gonflement du substrat #27 après cristallisation.

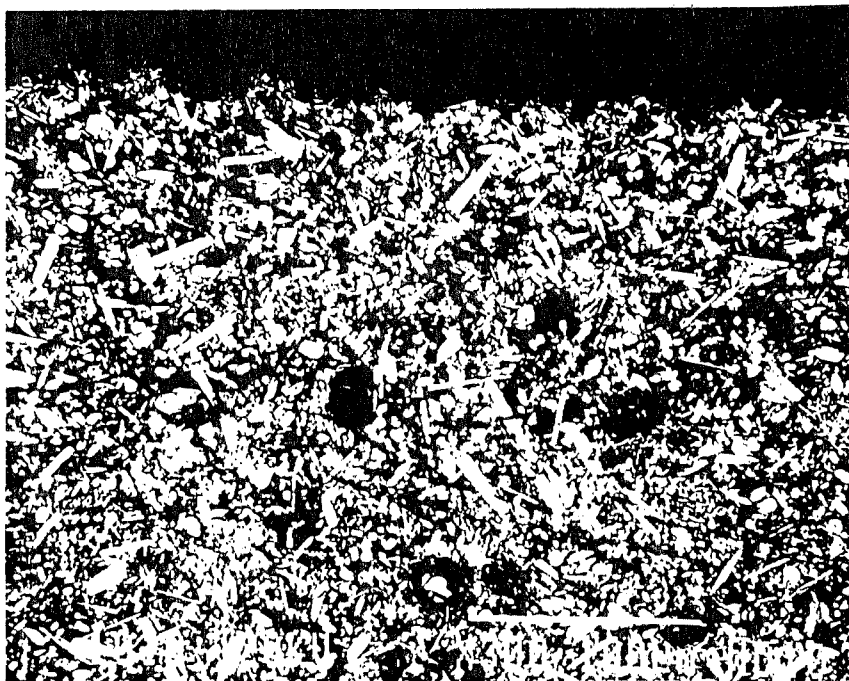


Fig. 6b. Microstructure du 123 cristallisé sur le substrat #27.

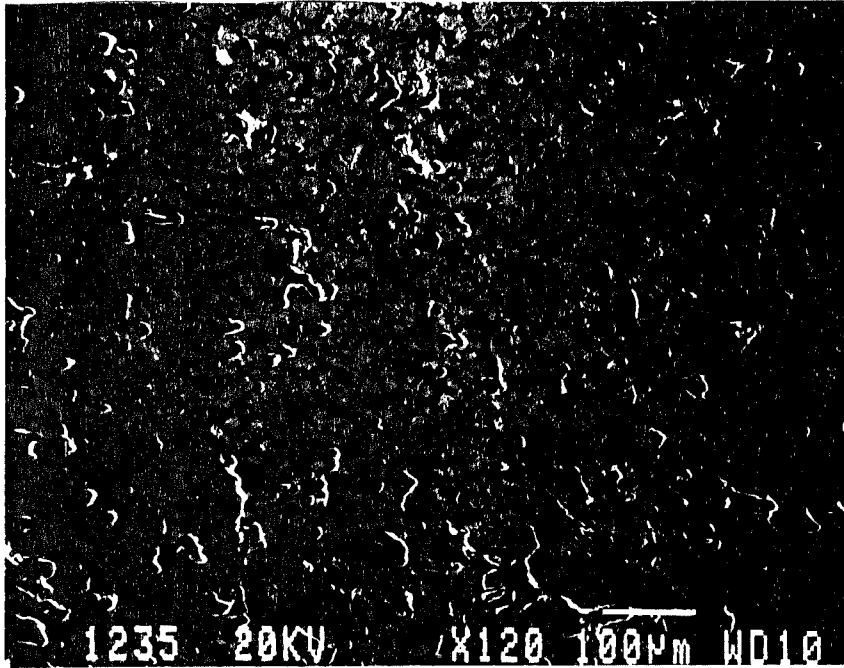


Fig. 6c. Vue détaillée du substrat #27.

## Substrat #34 - $ZrO_2-7Y_2O_3-5TiO_2$ -fritté

### Métallographie

Il n'y a aucune d'adhérence entre le comprimé supraconducteur et le substrat de  $ZrO_2-7Y_2O_3-5TiO_2$ -fritté qui a subi un gonflement au point de contact avec le supraconducteur (Fig. 7a). Le comprimé supraconducteur montre une densité élevée. Il est constitué d'un enchevêtrement de grains de 123 et de 211 non contaminés ainsi que d'un peu de  $CuO$  (Fig. 7b). Il y a une forte proportion de 211. Le substrat a subi une abondante infiltration par la phase liquide lors du cycle thermique.

### Interface

À l'interface, la zone de renflement est formée de grains de substrat qui semblent avoir pris de l'expansion au cours des réactions avec la phase liquide. Dans la zone supérieure on retrouve une structure délaminée mais de composition relativement homogène constituée essentiellement de  $Ba_{0,47}Zr_{0,41}Er_{0,03}Y_{0,05}Cu_{0,02}O_x$ . Le coeur de la zone de renflement est constituée de grains du substrat ( $Zr_{0,77}Ti_{0,08}Y_{0,15}O_x$ ) qui sont entourés de  $CuO_x$  et de  $Ba_{0,47}Zr_{0,41}Er_{0,03}Y_{0,05}Cu_{0,02}O_x$ . En s'éloignant de l'interface vers le substrat, il y a de moins en moins de cette phase autour des grains du substrat et l'expansion est moins importante.

### Susceptibilité

Les températures  $T_C(100\%)$ ,  $T_C(30\%)$  et  $T_C(10\%)$  sont respectivement de 93,9, 88,0 et 82,6 K.

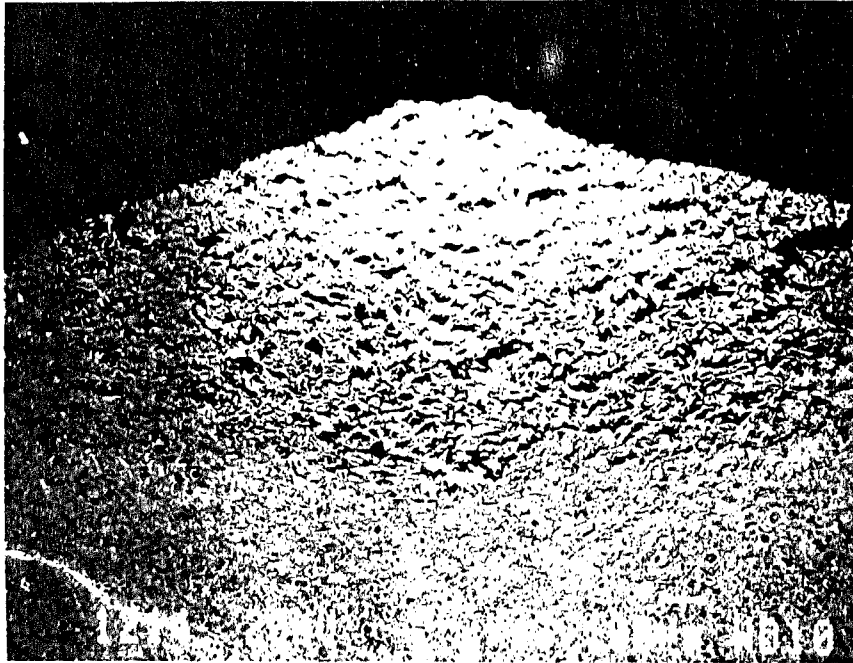


Fig. 7a. Gonflement du substrat #34 après cristallisation.

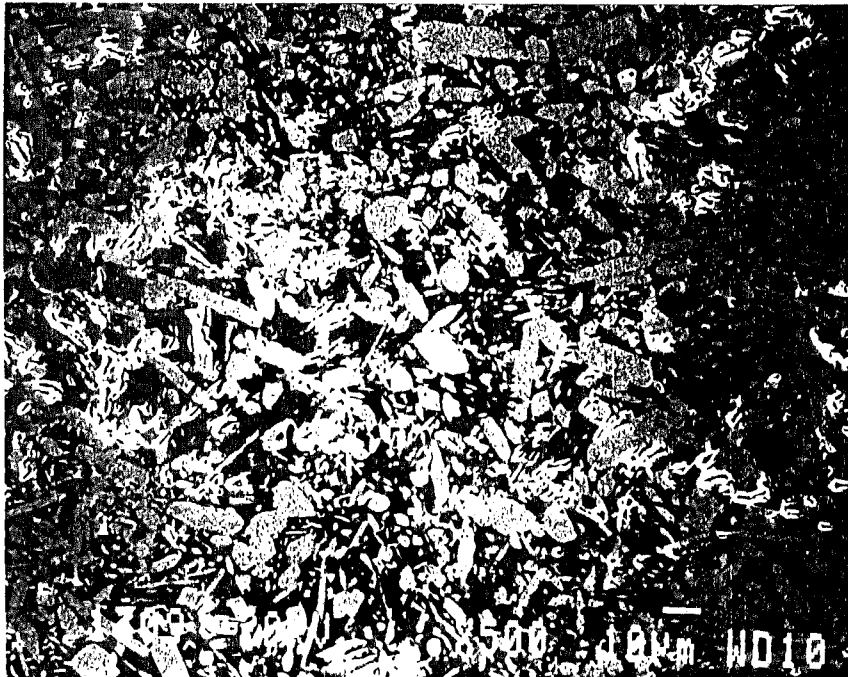


Fig. 7b. Microstructure du 123 cristallisé sur le substrat #34.

## 4 Synthèse des résultats et conclusion

### Métallographie et composition des phases

La forme des grains de 123 qui ont été cristallisés sur tous les substrats de  $ZrO_2$  frittés était généralement équiaxe. Les grains de 123 cristallisés sur le substrat dense ( $ZrO_2(3\%MgO)$ -#19) étaient allongés et orientés par larges domaines. Le 211 présent dans les grains de 123 résulte de la perte en liquides riches en barium et en cuivre pendant la solidification. Cette constatation a été faite surtout pour les substrats poreux.

Nous n'avons pas détecté de titane, de magnésium ou de calcium dans les grains de 123 après cristallisation. Cependant les températures de transition, plus faibles dans certains cas, suggèrent qu'il y a probablement du magnésium, du calcium et/ou du titane en faible quantité dans les grains de 123. Il ne se produit probablement pas de purification de ce type d'impureté<sup>(1-3)</sup>.

### Interface et adhérence

L'adhérence du composé supraconducteur était bonne uniquement sur le substrat dense de  $ZrO_2(3\%MgO)$ -(#19): elle était nulle dans le cas des autres substrats. C'est probablement la réaction entre le barium provenant de la phase liquide et les grains de  $ZrO_2$  qui est à l'origine de ce gonflement. La formation de zirconate de barium  $BaZrO_3$  autour des grains de  $ZrO_2$  pourrait expliquer l'expansion observée aux points de contact entre le supraconducteur et le substrat.

### Susceptibilité

Il semble exister une forte corrélation entre la chute des températures critiques  $T(30\%$  ou  $10\%)$  et la cristallisation sur les substrats contenant du magnésium. Dans un cas particulier (#26), nous avons pu constater une chute plus importante car dans ce cas précis il y avait beaucoup de magnésium dans le substrat au départ. Cette observation est confirmée par des données récentes de la littérature<sup>(4-6)</sup>.

**Références**

1. Sherwood R C, Jin S, Tiefel T H, VanDover R B, Fastnach R A, Yan M F et Rhodes W W 1988 Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **99** 503
2. Kammlott G W, Tiefel T H et Jin S 1990 Appl. Phys. Lett. **56** 2459
3. Tiefel T H, Jin S, Kammlott G W, Plewes J T et Fastnach R A, 1990 Physica C **166** 408
4. Tiernan W M, Hallock R B, Chien J C and Gong B M 1991 Phys. Rev. B **44** 4661
5. Fartash A, Schuller I K and Pearson J 1990 J. Appl. Phys. **67** 2524
6. Mazumder S, Rajagopal H, Sequeira A, Singh J, Rajarajan AK, Gupta L C and Vijayaraghavan R 1989 Phase Transition, **19** 97

Tableau 1. Remarques relatives à l'adhérence.

<u>#</u>	<u>Composition</u>	<u>Adhérence</u>
16	ZrO <sub>2</sub> (7,5%MgO+7,5%CaO)	aucune
17	ZrO <sub>2</sub> (7%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	aucune
19	ZrO <sub>2</sub> (3%MgO) (disque)	<b>excellente</b>
25	ZrO <sub>2</sub> (7%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	aucune
26	ZrO <sub>2</sub> (24%MgO)	aucune
27	ZrO <sub>2</sub> (30%CaO)	aucune
34	ZrO <sub>2</sub> -7Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5TiO <sub>2</sub>	aucune

Tableau 2. Températures de transition\* .

#	Composition	$T_c(100\%)$	$T_c(30\%)$	$T_c(10\%)$
16	ZrO <sub>2</sub> (7,5%MgO+7,5%CaO)	90.8	85	77
17	ZrO <sub>2</sub> (7%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	94.5	91.5	89
19	ZrO <sub>2</sub> (3%MgO) (disque)	92.8	84.1	82
25	ZrO <sub>2</sub> (7%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	94.2	91.5	90.2
26	ZrO <sub>2</sub> (24%MgO)**	90	38.4	25.8
27	ZrO <sub>2</sub> (30%CaO)	91.0	83.2	78.2
34	ZrO <sub>2</sub> -7Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5TiO <sub>2</sub>	93.9	88.0	82.6

\* Le  $T_c(100\%)$  correspond à  $T_c$  "onset",  $T_c(30\%)$  correspond à celle pour laquelle il y a 70% de signal supraconducteur et  $T_c(10\%)$  à celle pour laquelle il y a 90% de signal supraconducteur.

\*\* Le pallier inférieur de la courbe n'a pas été atteint: pour les calculs, le minimum à été posé 15K.