NRC·CNRC

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 1: Objectif du travail et approche expérimentale

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-23500-1350-G, 1992-06-26

NRC Publications Archive Record / Notice des Archives des publications du CNRC :
https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/object/?id=e12ecfed-5c15-43dd-8f08-126129f993e5
https://publications-cnrc.canada.ca/fra/voir/objet/?id=e12ecfed-5c15-43dd-8f08-126129f993e5

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. 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.

National Research Council Canada
Conseil national de recherches Canada

Canada

IMI92RT-23500-1350-G
CNRC 34367

Rapport technique

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

Partie 1: Objectif du travail et approche expérimentale.

Auteur: D. Dubé

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

26 Juin 1992

Table des matières

1 Introduction 1

2 Méthode expérimentale 4

2.1 Préparation de la poudre et des comprimés supraconducteurs 4

2.2 Choix des substrats céramiques 5

2.3 Mise en forme des substrats céramiques 8

2.4 Cycle de texturation 9

2.5 Caractérisation de T_c et de la microstructure après texturation 10

3 Description détaillée des résultats 10

Références 11

1 Introduction

De nombreux procédés ont jusqu'à maintenant été utilisés afin de mettre en forme les matériaux supraconducteurs céramiques à haute température RBaCuO de type 123. Parmi ces procédés, mentionnons les réactions à l'état solide (restauration, frittage et pressage à chaud)[1,2,3], et les réactions à l'état partiellement liquide (texturation ou cristallisation)[4,5]. Une voie explorée à l'IMI pour mettre en forme ces supraconducteurs est le procédé de texturation en phase partiellement liquide. Ce procédé prometteur implique la cristallisation directionnelle du supraconducteur sur un substrat[6] ou dans un creuset[7]. Toutefois des réactions se produisent entre la phase liquide présente au cours de la cristallisation et le creuset, ce qui pose de sérieux défis[1-3,6-8]: dissolution du substrat dans la phase liquide au cours de la cristallisation, apparition de nouveaux composés, déplacement des conditions d'équilibre et modification de la quantité de la phase supraconductrice obtenue, etc. Ces réactions sont généralement néfastes aux propriétés supraconductrices car elles entraînent une chute de la température de transition T_c et une réduction de la densité de courant critique J_c. De plus, le substrat peut aussi être endommagé par ces réactions ce qui se traduit, dans le cas des composites, par une perte d'adhérence entre le supraconducteur et le substrat ou encore par la désintégration plus ou moins prononcée du substrat[1-3,6-8]. Il y a donc un intérêt évident à mieux comprendre la nature de ces réactions.

Dans le cadre du projet original de fabrication d'un composite supraconducteur-métal, deux approches ont été initialement envisagées: la texturation de pièces supraconductrices massives et la texturation de revêtements déposés sur un substrat par projection au plasma ou par d'autres méthodes. Le nickel est le métal qui a retenu le plus d'attention pour la fabrication du composite en raison de ses propriétés particulières: excellente résistance à l'oxydation et résistance mécanique intéressante aux températures usuelles de cristallisation. De plus la ductilité de ce métal en facilite la mise en forme. Cependant des réactions indésirables se produisent entre le nickel et le supraconducteur partiellement fondu. Elles consistent essentiellement en une dissolution du nickel dans la phase liquide et en une substitution des atomes de cuivre par des atomes de nickel dans la phase supraconductrice au cours de la cristallisation. Ces réactions sont catastrophiques pour les revêtements obtenus en projection par plasma car ils sont relativement plus minces (100 à 200 μm) que les pièces massives (2 à 5 mm), ce qui accroît l'importance relative des produits de réaction formés à l'interface. Une conséquence de la substitution du cuivre par le nickel consiste en une réduction appréciable de la température critique de transition supraconductrice T_c [9-21].

Il importe cependant ici de souligner que le processus de cristallisation peut introduire une certaine purification[20-22] des grains de 123. Nous ne pouvons donc pas considérer uniquement le contenu global en contaminants d'un creuset; on se doit plutôt de mesurer la contamination intrinsèque des grains de 123. Ce phénomène de purification découle de la ségrégation naturelle des éléments contaminants

du liquide original. Le contenu des grains de 123 en éléments contaminants dépend de la réactivité du liquide avec le substrat (creuset), du coefficient de partage solide-liquide de cet élément et de la cinétique de cristallisation utilisée. En raison du peu de données disponibles actuellement dans la littérature et de la complexité des diagrammes de phase, il devient difficile de déterminer à priori le degré de dissolution d'un élément dans la phase liquide et sa répartition finale dans le composé 123 cristallisé; il faut procéder de façon expérimentale pour le déterminer et évaluer les conséquences de cette dissolution sur la température de transition du composé 123 cristallisé.

Malgré certaines réactions indésirables de contamination, il était important de conserver un substrat de nickel car aucun autre métal ou alliage n'a pu lui être substitué de façon satisfaisante. Dans le but de réduire l'ampleur des réactions entre le nickel et le supraconducteur partiellement fondu, nous avons décidé d'évaluer l'efficacité de divers matériaux qui pourraient être utilisés comme sous-couche i.e., placés entre le nickel et le supraconducteur afin de l'isoler chimiquement.

Au cours d'une première série d'essais, des matériaux métalliques ont fait l'objet de nos travaux. Suite à des résultats peu encourageants, ces matériaux furent délaissés, et nous avons concentré nos efforts sur des matériaux de nature céramique (oxydes, carbures, etc.). Nous présenterons dans ce rapport et les suivants, les résultats que nous avons obtenus avec les matériaux céramiques.

2 Méthode expérimentale

Les essais que nous avons effectués consistaient à placer des comprimés de poudre supraconductrice de type 123 directement sur les substrats céramiques étudiés et à les soumettre à un traitement thermique approprié. Chaque spécimen était par la suite caractérisé.

Nous décrivons tout d'abord la méthode de préparation de la poudre et des comprimés supraconducteurs. Par la suite nous présentons le choix des substrats qui ont été étudiés et nous décrivons les procédés de mise en forme ainsi que les cycles thermiques utilisés afin d'élaborer ces divers substrats. Nous décrivons ensuite le cycle thermique utilisé pour les essais de texturation ainsi que les méthodes de caractérisation des spécimens texturés.

2.1 Préparation de la poudre et des comprimés supraconducteurs

La poudre supraconductrice $ErBa_2Cu_3O_{7-x}$ que nous avons utilisée pour préparer les comprimés supraconducteurs a été fabriquée au laboratoire. Elle a été préparée par réaction à 930°C de pastilles obtenues par pressage de poudres de $BaCO_3$, de CuO et de Er_2O_3 mélangées en proportions appropriées. Après une synthèse qui durait 24 h à l'air ambiant, les pastilles frittées étaient broyées finement et repressées. Plusieurs cycles de synthèse-et-broyage ont été effectués afin de produire une poudre fine et homogène. La poudre supraconductrice ainsi produite a ensuite été pressée sous forme de parallélépipèdes de 3 x 6 x 25 mm pour les essais d'évaluation des substrats céramiques.

Mentionnons ici que le choix de l'erbium comme terre rare dans le composé 123, plutôt que l'yttrium, découle de l'avantage qu'il procure lors de l'analyse micrographique au microscope à balayage. La masse atomique élevée de l'erbium permet d'obtenir, en mode d'analyse des électrons rétrodiffusés, un bien meilleur contraste entre la phase 211 et la phase supraconductrice 123.

2.2 Choix des substrats céramiques

Nous avons cherché à étendre le plus possible l'éventail des substrats de nature céramique. Les premiers travaux ont surtout porté sur l'étude de composés de chrome. Ces composés ont été étudiés après que des résultats préliminaires intéressants eurent été obtenus avec un substrat de chrome métallique pur. Un composé interfacial, le chromate de barium, s'était alors formé et la contamination du composé 123 était de moins de 0,5%at. Cr. Ces observations nous ont naturellement conduit à évaluer la performance de quelques-uns des sous-produits de réactions interfaciales détectés: des chromates et chromites de barium, de cuivre et/ou d'erbium. Certains oxydes cités dans la littérature ont aussi fait l'objet d'essais: oxydes de zirconium, magnésium et de terres rares. Les carbures de titane et de silicium, récemment mentionnés dans la littérature, ont aussi été évalués. La liste de tous les substrats étudiés est présentée au tableau 1.

Tableau 1. Liste des substrats utilisés au cours du travail et traitements thermiques.

#	Composition	Type de traitement thermique*
1	$Ba_1Cr_{0.2}Cu_{0.8}O_x$	synthèse: T.1, T.2
2	$Ba_1Cr_{0.5}Cu_{0.5}O_x$	synthèse: T.1, T.2
3	$Ba_1Cr_{0.8}Cu_{0.2}O_x$	synthèse: T.1, T.3, T.5
4	$Ba_1Cr_{0.9}Cu_{0.1}O_x$	synthèse: T.1, T.3, T.5
5	$Ba_1Cr_{0.9}Er_{0.1}O_x$	synthèse: T.1, T.3, T.5
6	$Ba_1Cr_{0.5}Er_{0.5}O_x$	synthèse: T.1, T.3, T.5
7	$Ba_1Cr_{0.8}Cu_{0.1}Er_{0.1}O_x$	synthèse: T.1, T.3, T.5
8	$Ba_3Cr_2O_8$	synthèse: T.1, T.3, T.5
9	$BaCr_2O_4$	synthèse: T.1, T.3, T.5
10	$SrTiO_3$	synthèse: T.1, T.3, T.4
11	$BaTiO_3$	synthèse: T.1, T.3, T.4
12	Y_2BaCuO_5	synthèse: T.3, T.5
13	Nd_2BaCuO_5	synthèse: T.3, T.5
14	TiO_2	frittage: T.4
15	MgO	frittage: T.4
16	ZrO_2(7,5%MgO+7,5%CaO)	frittage: T.4
17	ZrO_2(7%Y_2O_3)	frittage: T.4
18	SiC (disque)	- -
19	ZrO_2(3%MgO) (disque)	- -
20	NiO/Ni (oxydation)	oxydation: T.6
21	$Ba_1CrCu_{0.16}O_x$/Ni	oxydation et synthèse: T.6
22	$BaCrO_4$	synthèse: T.3

#	Composition	Types de traitements thermiques
23	$BaCrCu_{0.16}O_x$	synthèse: T.3
24	$BaCrCu_{0.32}O_x$	synthèse: T.3
25	$ZrO_2(7\%Y_2O_3)$	frittage: T.7
26	$ZrO_2(24\%MgO)$	frittage: T.7
27	$ZrO_2(30\%CaO)$	frittage: T.7
28	TiO_2	frittage: T.8, T.10
29	MgO	frittage: T.8, T.10
30	$MgTi_2O_5$	synthèse: T.8, T.9
31	$MgTiO_3$	synthèse: T.8, T.9
32	Mg_2TiO_4	synthèse: T.8, T.9
33	TiC	frittage: T.8, T.9
34	ZrO_2-$7Y_2O_3$-$5TiO_2$	synthèse: T.8, T.9, T.10
35	Ta_2O_5	frittage: T.10
36	MgO-$3SiO_2$	synthèse: T.11
37	$BaZrO_3$	synthèse: T.12, T.12, T.13
38	$BaSnO_3$	synthèse: T.14
39	$MgNiO_2$	synthèse: T.14
40	$BaTiO_3$	synthèse: T.12, T.12, T.13

---

*Liste des traitements thermiques:

T.1	890°C/12h/air	T.8	1500°C/12h/air
T.2	1050°C/12h/air	T.9	1550°C/12h/air
T.3	1100°C/12h/air	T.10	1560°C/12h/air
T.4	1400°C/72h/air	T.11	1700°C/12h/air
T.5	1150°C/48h/air	T.12	1200°C/12h/air
T.6	1350°C/0,5h/air	T.13	1300°C/12h/air
T.7	1750°C/2h/air	T.14	1700°C/4h/air

2.3 Mise en forme des substrats céramiques

Les matériaux céramiques soumis à l'étude ont été évalués directement comme substrat, c'est-à-dire sans reposer sur du nickel. Cette façon de faire était plus simple et plus rapide que d'essayer de les fabriquer tout de suite sous forme de sous-couches.

Les céramiques qui se présentaient sous forme de poudre ont d'abord été frittées à haute température de façon à les densifier au maximum. Ces substrats céramiques ont été préparés par pressage de poudres sous forme de disques de 25 mm dia. x 3 mm d'épaisseur ou de parallélépipèdes de 3 x 6 x 25 mm. Ils ont été frittés suivant les cycles thermiques indiqués au tableau 1, et ils ont été utilisés après la dernière étape du frittage. Les cycles thermiques auxquels ont été soumis les substrats sont identifiés à la fin du tableau 1.

Dans le cas des matériaux que nous avons fabriqués à partir de poudres élémentaires, plusieurs cycles de synthèse et broyage ont été requis afin d'obtenir une homogénéité complète du substrat. Les cycles de synthèse sont aussi indiqués au tableau 1.

Certains substrats étaient disponibles sous forme massive: carbure de silicium, oxyde de zirconium stabilisé à la magnésie (MgO-PSZ). Ceux-ci ont été utilisés directement. Un substrat de carbure de titane était disponible sous forme de revêtement déposé par plasma.

Un substrat (#21) a été préparé d'une façon particulière: il a été obtenu par pressage d'une mince couche de poudre de $BaCrCu_{0,16}O_x$

sur une lame de nickel légèrement oxydée. Ce composite a été ensuite recuit à 1350°C à l'air ambiant pendant 30 min.

2.4 Cycle de texturation

Les échantillons (chacun constitué d'un comprimé de poudre supraconductrice placé sur un substrat céramique) ont été introduits au four et soumis à un cycle thermique semblable aux cycles utilisés pour les traitements habituels de texturation (Fig. 1). Les essais ont été effectués dans un four Lindbergh à 3 zones chauffantes à l'air ambiant.

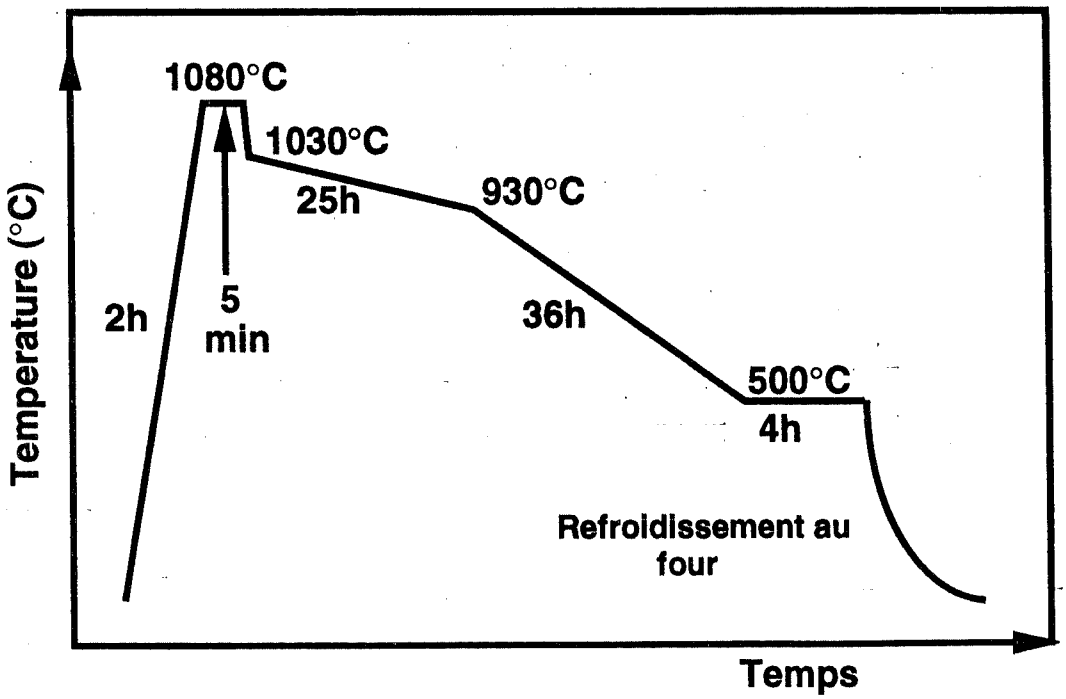

Fig. 1 Cycle thermique de texturation.

2.5 Caractérisation de T_c et de la microstructure après texturation

Nous avons d'abord mesuré la température critique de transition du supraconducteur cristallisé sur ces substrats céramiques. Nous avons utilisé un susceptomètre permettant d'enregistrer le signal sur un intervalle de temperature compris entre 20 et 120 K (courant AC de 1 mA et 27 Hz, produisant un champs de 32 mT; champs DC nul; "zero-field-cooled"). Cette étude a fourni de précieuses indications quant à la contamination de la phase supraconductrice par dissolution du substrat. Les produits de réaction à l'interface entre le substrat et le revêtement cristallisé ont aussi été examinés et analysés par microscopie à balayage avec EDX. Enfin, l'interface a été examinée afin d'évaluer qualitativement l'adhérence des supraconducteurs cristallisés sur ces substrats.

3 Description détaillée des résultats

Nous présenterons dans les rapports suivants, la description détaillée des résultats en conservant les numéros qui ont été attribués aux divers substrats et qui se rapportent à l'ordre avec lequel ils ont été étudiés. Dans chacun de ces rapports, nous avons regroupé les substrats en considérant les caractéristiques chimiques semblables. Une synthèse des résultats sera présentée dans chaque rapport et une conclusion générale sur le travail sera présentée dans le rapport final.

Références

1. Champagne B, Parent L et Moreau C 1989 Supercond. Sci. Technol. **2** 25

2. Moreau C, Parent L, Champagne B et Dallaire S 1989 Thin Solid Films **181** 181

3. Gélinas C et Champagne B 1990 Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **169** 369

4. Jin S, Tiefel T H, Sherwood R C, Davis M E, Van Dover R B, Kammlott G M, Fastnach R A et Keith H D 1988 Appl. Phys. Lett. **53** 2074

5. Murakami M, Morita M, Doi K et Miyamoto K 1989 Jpn. J. Appl. Phys. **28** 1189

6. Dubé D, Lambert P, Arsenault B et Champagne B 1990 Thin Solid Films **193-194** 847

7. Lambert P, Arsenault B et Champagne B 1992 J. Manuf. Mater. and Processes **7** 271.

8. Dubé D, Lambert P et Champagne B 1992 J. Mater. Sci. (accepté pour publication).

9. Xiao G, Streitz F H, Gavrin A, Du Y W et Chien C L 1987 Phys. Rev. B **35** 8782

10. Tarascon J M, Greene L H, Barboux P, McKinnon W R, Hull G W, Orlando T P, Delin K A, Foner S et McNiff Jr E J 1987 Phys. Rev. B **36** 8393

11. Maeno Y, Nojima T, Aoki Y, Kato M, Hoshino K, Minami A et Fujita T 1987 Jpn. J. Appl. Phys. **26** L774

12. He Z H, Chen Z Y, Xia J S, Pan G Q, Qian Y T et Zhang Q R 1988 J. Appl. Phys. **64** 3589

13. Bringley J F, Chen T-M, Averill B A, Wong K M et Poon S J 1988 Phys. Rev. B **38** 2432

14. Tarascon J M, Barboux P, Greene L H, Hull G W et Bagley B G 1988 Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **99** 523

15. Xu Y, Moodenbaugh A R, Wang Y L, Suenaga M et Sabatini R L 1990 Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **169** 221

16. Lin C, Liu Z X et Lan J 1990 Phys. Rev. B **42** 2554

17. Kammlott G W, Tiefel T H, Fastnach R A et Jin S 1991 Mater. Sci. Eng. **B8** L1

18. Peng N, Yuan J, Zheng D et Liang W Y 1991 Supercond. Sci. Technol. **4** S313

19. Qian M, Stern E A, Ma Y, Ingalls R, Sarikaya M, Thiel B, Kurosky R, Han C, Hutter L et Aksay I 1989 Phys. Rev. B **39** 9192

20. 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

21. Kammlott G W, Tiefel T H et Jin S 1990 Appl. Phys. Lett. **56** 2459

22. Tiefel T H, Jin S, Kammlott G W, Plewes J T et Fastnach R A, 1990 Physica C **166** 408