



Doctoral Thesis

## Microstructures and critical current densities of melt-processed $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ superconductor

**Author(s):**

Lang, Thomas

**Publication Date:**

1997

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001793718> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 12144

# Microstructures and Critical Current Densities of Melt-Processed $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Superconductor

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZURICH  
for the degree of  
Doctor of Technical Science

presented by

**Thomas Lang**

Dipl. Werkstoffing. ETH

born on December 20, 1967  
citizen of Wangen-Brüttisellen ZH

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. L.J. Gauckler, examiner  
Prof. Dr. N.D. Spencer, co-examiner  
Dr. W. Paul, co-examiner

Zürich 1997

# I

## Microstructures and Critical Current Densities of Melt-Processed $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Superconductor

### 1 Summary

The best method to prepare high-temperature superconducting devices of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  (Bi-2212), able to carry large transport currents at 77 K is the partial melt-processing. During this heat-treatment the cuprate is melted and subsequently crystallized upon controlled cooling. Almost all involved processing parameters have to be controlled within narrow limits in order to get good superconducting properties in the fully processed sample. This work investigates the influence of the processing conditions on the microstructure and the superconducting properties of Bi-2212 thick films and bulk components covering the thickness range from 10 to 1000  $\mu\text{m}$ .

In section IV the melting behavior of Bi-2212 in various atmospheres and with silver additions (0 to 16 wt%) is described. Thick films were submitted to an optimized partial melt-processing and the microstructural evolution from the porous green-body to the dense and aligned microstructure in the fully processed samples was studied in section V. The influence of processing parameters on the microstructure and the superconducting properties of fully processed thick films and bulk components was examined in section VI.

The melting behavior of Bi-2212 is strongly determined by the oxygen partial pressure of the surrounding atmosphere and the silver content of the ceramic powder. The solidus temperature of the pure Bi-2212 powder is decreased from 893°C in oxygen ( $p\text{O}_2=1$  atm) to 834°C if melted at  $p\text{O}_2=0.001$  atm. The addition of silver to Bi-2212 further decreases  $T_{\text{solidus}}$  by up to 25 K if melted in oxygen.

During thermal decomposition, Bi-2212 releases oxygen into the atmosphere, resulting in a weight loss of the sample. The oxygen loss is strongest at low oxygen partial pressures of the atmosphere and is reduced from 1.6 wt% at  $p_{O_2}=0.001$  atm to 1.1 wt% in pure oxygen atmosphere. The extra addition of silver further reduces the oxygen loss upon melting by increasing the oxygen solubility of the melt. The corrosion of the silver substrate is reduced because less silver is dissolved.

During melt processing the Bi-2212 compound decomposes peritectically forming several solid and liquid phases. For the first time quantitative data showing the phase contents and the grain sizes of all phases during an optimized heat treatment are presented. The conditions for the direct growth of Bi-2212 from the melt are discussed.

After processing Bi-2212 thick films with a thickness of 60  $\mu\text{m}$  show a well aligned microstructure with the crystallographic c-axes of all grains perpendicular to the substrate. The microstructural mechanisms leading to the texture were analyzed and models based on the observations are proposed.

A factor of major importance during partial melt processing is the maximum processing temperature  $T_{\text{max}}$ . Small deviations of  $\pm 2$  K from the optimum  $T_{\text{max}}$  can decrease the critical current density  $j_c$  to 80% of the maximum value in 10  $\mu\text{m}$  thick films. Bulk samples are less sensitive but a temperature control better than  $\pm 8$  K is still required for optimum processing. The reasons for the strong influence of  $T_{\text{max}}$  on  $j_c$  are found in the inhomogeneous nucleation of the Bi-2212 platelets during solidification.

Several sets of samples were processed under optimized conditions. The influence of sample size and processing parameters on the critical current density at 77 K was investigated. Thinner samples show higher  $j_c$  values but their absolute current-carrying capacity is still lower than in bulk samples. The critical current density of bulk samples can be increased by up to 50%, if silver is added to the Bi-2212 raw powder prior to processing. At the same time the optimum  $T_{\text{max}}$  is reduced by 9 K in 500  $\mu\text{m}$  samples and by 19 K in 1000  $\mu\text{m}$  specimens due to silver additions.

## 2 Zusammenfassung

Die beste Methode, um hochtemperatursupraleitende Bauteile aus  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  (Bi-2212) herzustellen, welche bei 77 K hohe Ströme transportieren können, ist das partielle Schmelzprozessieren. Dabei wird das Kuprat aufgeschmolzen und während des kontrollierten Abkühlens wiedergebildet. Die meisten involvierten Prozessparameter müssen in engen Grenzen kontrolliert werden um gute supraleitende Eigenschaften zu erhalten. Diese Arbeit beschreibt den Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Mikrostruktur und die supraleitenden Eigenschaften von Bi-2212 Dickfilmen und Massivproben im Dickenbereich von 10 bis 1000  $\mu\text{m}$ .

Das Schmelzverhalten von Bi-2212 in diversen Atmosphären mit Beimischungen von Silber (0-16 wt%) wird in Kapitel IV beschrieben. Dickfilme wurden in Kapitel V einem optimierten partiellen Schmelzprozess unterworfen. Dabei wurde die mikrostrukturelle Gefügeentwicklung vom porösen Grünkörper bis hin zum dichten und texturierten Bauteil analysiert. Schliesslich wurde in Kapitel VI der Einfluss der wichtigsten Herstellungsparameter auf die supraleitenden Eigenschaften und die Mikrostruktur von schmelzprozessierten Bi-2212 Dickfilmen und Massivbauteilen untersucht.

Das Schmelzverhalten von Bi-2212 wird sehr stark vom Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre und vom Silbergehalt des Supraleiterpulvers beeinflusst. Die Solidustemperatur  $T_{\text{solidus}}$  des reinen Bi-2212 Pulvers sinkt von 893°C auf 834°C wenn der  $p\text{O}_2$  von 1 atm auf 0.001 atm erniedrigt wird. Die Zugabe von Silber zu Bi-2212 senkt  $T_{\text{solidus}}$  um bis zu 25 K, wenn das Aufschmelzen in Sauerstoff erfolgt.

Während des Aufschmelzens gibt Bi-2212 Sauerstoff an die Atmosphäre ab, was über eine Gewichtsabnahme verfolgt werden kann. Der Sauerstoffverlust ist bei tiefem  $p\text{O}_2$  am ausgeprägtesten und beträgt 1.6 Gew% bei  $p\text{O}_2=0.001$  atm. Erfolgt das Aufschmelzen in Sauerstoff, verliert Bi-2212 1.1 Gew%. Die Zugabe von Silber senkt den Sauerstoffverlust indem die Sauerstofflöslichkeit der Schmelze erhöht wird. Die Silberzugabe zum Bi-2212 Pulver hat eine weitere positive Eigenschaft. Die Kupratschmelze löst während des Hochtemperaturprozesses das Silbersubstrat weniger an und die Korngrenzenkorrosion des Substrates während des partiellen Schmelzprozesses wird dabei wesentlich reduziert.

Während des Schmelzprozesses zersetzt sich Bi-2212 peritektisch unter Bildung

von diversen festen und flüssigen Phasen. Erstmals werden in dieser Arbeit quantitative Angaben über die Menge der involvierten Phasen und deren Korngrößen veröffentlicht. Zudem werden die Bedingungen für das direkte Wachstum von Bi-2212 aus der Schmelze ermittelt und abgegrenzt.

Vollständig prozessierte, 60  $\mu\text{m}$  dicke Bi-2212 Dickfilme haben eine texturierte Mikrostruktur mit den kristallographischen c-Achsen der einzelnen Körnern senkrecht zum Substrat. Die Mechanismen, welche zur Ausbildung dieser Textur führen, wurden untersucht und mit Modellen verglichen.

Als einer der wichtigsten Parameter beim partiellen Schmelzprozessieren von Bi-2212 hat sich die Maximaltemperatur  $T_{\text{max}}$  der Wärmebehandlung herausgestellt. Schon geringe Abweichungen von  $\pm 2$  K von der optimalen Temperatur senken die kritische Stromdichte von 10  $\mu\text{m}$ -Dickfilmen auf 80% des Maximalwertes. In massiven Proben ist der Einfluss von  $T_{\text{max}}$  nicht ganz so kritisch. Dennoch muss auch hier die Maximaltemperatur mit einer Genauigkeit von  $\pm 8$  K eingehalten werden. Die extreme Abhängigkeit der kritischen Stromdichte von  $T_{\text{max}}$  ist auf die Ausbildung inhomogener Gefüge zurückzuführen, verursacht durch eine Verminderung der Keimdichte durch die zu hohe Prozesstemperatur.

Mehrere Probensätze wurden unter optimierten Bedingungen hergestellt, um den Einfluss von Proben- und Herstellparametern auf die kritische Stromdichte von schmelzprozessierten Bi-2212 Dickfilmen und Massivproben aufzuzeigen. Dünne Proben haben ein höheres  $j_c$  als Dicke. Dennoch ist die absolute Stromtragfähigkeit - das Produkt aus kritischer Stromdichte und Probendicke - in dünnen Proben kleiner. Durch die Zugabe von Silber zu Bi-2212 vor dem Prozessieren kann  $j_c$  um bis zu 50% erhöht werden. Gleichzeitig sinkt die optimierte maximale Prozesstemperatur um 9 K in 500  $\mu\text{m}$  Proben und um 19 K in 1000  $\mu\text{m}$  Proben.