



Doctoral Thesis

## Transmission electron microscopic study of $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ silver-sheathed tapes

**Author(s):**

Grindatto, Denis Pierre

**Publication Date:**

1997

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001852494> →

**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](#).

**Transmission Electron Microscopic  
Study of  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$   
Silver-Sheathed Tapes**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZURICH

for the degree of  
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

**Denis Pierre Grindatto**

Dipl. Phys. ETH Zürich

born May 8, 1967  
citizen of Saint-Martin (VS)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. H.-U. Nissen, examiner  
Prof. Dr. R. Flükiger, co-examiner  
Prof. Dr. G. Blatter, co-examiner  
Dr. B. Hensel, co-examiner

## ABSTRACT

In the present work  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Bi/Pb(2223)) silver-sheathed tapes were analyzed by means of **transmission electron microscopy** (TEM). Emphasis was put on the phase formation of the Bi/Pb(2223) phase inside the silver sheath, on the microstructure of the superconducting oxide core, and on the effects induced by deformations at high temperatures. These three issues are of particular interest regarding the production of Bi/Pb(2223) tapes with high critical transport current densities,  $j_c$ .

The **phase formation** of the Bi/Pb(2223) phase inside the silver sheath was investigated by analyzing several tapes which had undergone different heat treatment periods. Only extremely few spatial transitions from Bi(2212) layers to Bi/Pb(2223) layers along the basal plane inside Bi(2212) grains were observed, and these transitions were always accompanied by considerable lattice distortions. It is concluded that a layer-by-layer intercalation of extra Ca/CuO<sub>2</sub> planes into the Bi(2212) parent crystal must be slow, provided this process really takes place. Amorphous regions corresponding to a liquid phase present during the heat treatment were observed in the TEM samples, especially at early stages of the transformation. These regions contained a small excess of Bi and Pb compared to Bi(2212). This finding is in contradiction to the hypothesis that the intercalation mechanism mainly generates the Bi/Pb(2223) phase, in which case a Cu and/or Ca excess would be expected. A stacking-sequence analysis provides additional evidence that the main mechanism responsible for the Bi/Pb(2223) phase formation is a nucleation-and-growth process, which is orientation-controlled by the unreacted Bi(2212) grains serving as a substrate for the growing Bi/Pb(2223) phase. Solid-state type transformations such as layer exchange or intercalation may also occur but must be considered as side reactions.

The **microstructure** of the superconducting oxide core in high- $j_c$  tapes was found to consist of plate-like stacks of grains with a common  $c$ -axis, termed colonies, which are connected by clean small-angle boundaries and which form a three-dimensional network structure. The basic microstructural element of the "brick-wall" model, namely the pure  $c$ -axis twist boundary connecting two colonies, has not

been observed in the present tapes. Therefore, this model cannot be applied to the present tapes, in contrast to the alternative "railway-switch" model, which provides a realistic framework for the description of the superconducting transport current in Bi/Pb(2223) silver-sheathed tapes. The thin amorphous layers at the colony boundaries observed by other authors are probably due to an incomplete reaction of the liquid phase which occurs during the phase transformation. Thus an adequate heat treatment, as applied to the present tapes, can eliminate detrimental amorphous regions between the grains. The rotation angles of twist boundaries take several definite values corresponding to cusps in the grain-boundary energy.

The **hot deformation** at 835–840°C with a constant uniaxial pressure of 7 MPa densifies the oxide core, causes a large number of grains to bend, and raises the dislocation density by roughly one order of magnitude. The hot-deformation induced **dislocations** provide additional flux pinning. This is shown by the  $j_c(H)$  dependencies for the two field orientations  $H \perp$  tape and  $H \parallel$  tape. Short-time deformation yields a higher dislocation density than long-time deformation and therefore leads to better in-field performance of the tapes. Three dislocation types have been observed in tapes deformed at high temperatures: screw dislocations in the basal plane, which have Burgers vectors  $\mathbf{b} = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ ,  $[100]$ , or  $[010]$ , edge dislocations in the basal plane with  $\mathbf{b} \parallel [001]$ , and edge dislocations in the basal plane with  $\mathbf{b} \perp [001]$ . The latter type accommodates the stress which is due to the bending caused by the hot deformation.

## ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  („Bi/Pb(2223)“)-Bänder, die von einem Silbermantel umgeben sind, mittels **Transmissions-Elektronenmikroskopie** („TEM“) untersucht. Die Schwerpunkte dieser Analyse wurden auf die Phasenformation der  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Phase innerhalb des Silbermantels, auf die Mikrostruktur der supraleitenden Bi/Pb(2223)-Filamente sowie auf deren Veränderungen durch Heissverformung bei 835–840°C gelegt. Die genannten Punkte sind für die Herstellung von Bi/Pb(2223)-Bändern mit hohen kritischen Transportstromdichten  $j_c$  von herausragender Bedeutung.

Um die möglichen Mechanismen der **Phasenformation** der Bi/Pb(2223)-Phase zu studieren, wurden Proben mit verschiedenen Wärmebehandlungszeiten untersucht. In den Körnern wurden nur äusserst wenige Übergänge zwischen Bi(2212)- und Bi/Pb(2223)-Schichten entlang der *a-b*-Ebene beobachtet. Solche Übergänge bewirken eine massive Verzerrung des umliegenden Kristallgitters. Daraus wurde geschlossen, dass ein Einfügen („intercalation“) zusätzlicher Ca/CuO<sub>2</sub>-Schichten, welches einer direkten Umwandlung von Bi(2212) in Bi/Pb(2223) gleichkommt, ein langsamer Prozess sein muss, sofern dieser überhaupt stattfindet. In den TEM-Proben wurden amorphe Regionen entdeckt, die einer Flüssigkeit während der Wärmebehandlung entsprechen. Diese amorphen Zonen sind besonders in denjenigen Proben vorhanden, die nur für kurze Zeit thermisch behandelt wurden und sie weisen im Vergleich zu den Bi(2212)-Körnern einen leichten Bi- und Pb-Überschuss auf. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu der Annahme, dass der hauptsächliche Entstehungsmechanismus der Bi/Pb(2223)-Phase das Einfügen von Ca/CuO<sub>2</sub>-Schichten ist, denn in diesem Falle müsste ein Ca- und Cu-Überschuss vorhanden sein. Eine umfassende Stapelsequenz-Analyse weist ebenfalls darauf hin, dass der hauptsächliche Entstehungsmechanismus der Bi/Pb(2223)-Phase einem Keimbildungs- und Wachstumsprozess („nucleation and growth“) entspricht. Festkörper-Umwandlungen, wie der Austausch von Schichten durch Stapelfehlerbewegungen oder das Einfügen von Ca/CuO<sub>2</sub>-Schichten, kommen möglicherweise auch vor, müssen allerdings als Nebenreaktionen betrachtet werden.

Die **Mikrostruktur** der supraleitenden Bi/Pb(2223)-Filamente stellte sich als dreidimensionales Netzwerk von plättchenförmigen „Kolonien“ heraus, die jeweils aus mehreren Bi/Pb(2223)-Körnern bestehen, welche um ihre gemeinsame  $c$ -Achse gegeneinander verdreht sind. Die Kolonien in den untersuchten Bändern sind durch Kleinwinkel-Korngrenzen verbunden, die weder Fremdphasen noch amorphe Regionen enthalten. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Unregelmässigkeiten an den Korngrenzen, die von anderen Autoren in verschiedenen Bändern beobachtet wurden, durch eine optimale Wärmebehandlung vermieden werden können. Die vorliegende Untersuchung zeigt überdies, dass die Drehwinkel um die  $c$ -Achse zwischen den Körnern innerhalb einer Kolonie nur bestimmte Werte annehmen können, welche Minima der Korngrenzen-Energie entsprechen. Der Korngrenzentyp, welcher dem „brick wall“-Modell zugrunde liegt, nämlich die Verbindung zweier Kolonien über deren breite Seiten mit einer Verdrehung um die gemeinsame  $c$ -Achse, wurde in den vorliegenden Bändern nicht gefunden. Demzufolge kann das „brick wall“-Modell nicht auf diese Bänder angewendet werden, im Gegensatz zum „railway switch“-Modell, welches ein realistisches Gerüst zur Beschreibung des Transportstromes in supraleitenden Bi/Pb(2223)-Bändern darstellt.

Die **Heissverformung** von Bändern bei einer Temperatur von 835–840°C und einem Druck von 7 MPa bewirkt eine Verdichtung der Filamente, eine Verbiegung zahlreicher Körner und die Zunahme der Versetzungsdichte um eine Grössenordnung. Die Abhängigkeit der kritischen Transportstromdichte  $j_c$  von der Stärke des äusseren magnetischen Feldes  $H$  zeigt, dass die Heissverformung **Versetzungen** einführt, die zusätzliche Flussverankerungszentren für das in die Probe eindringende Magnetfeld darstellen. Kurzzeitige Heissverformung verursacht eine höhere Versetzungsdichte als langzeitige Heissverformung und führt deshalb zu höheren  $j_c$ -Werten in äusseren Magnetfeldern. Drei Versetzungstypen wurden in den heissverformten Proben beobachtet: Schraubenversetzungen in der  $a$ - $b$ -Ebene, mit Burgers-Vektoren  $\mathbf{b} = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ ,  $[100]$ , oder  $[010]$ , Stufenversetzungen in der  $a$ - $b$ -Ebene mit  $\mathbf{b} \parallel [001]$  sowie Stufenversetzungen in der  $a$ - $b$ -Ebene mit  $\mathbf{b} \perp [001]$ . Der letztgenannte Typ fängt die Verzerrungsenergie auf, die durch die Verbiegung der Körner bei der Heissverformung entsteht.