

Diss. ETH No. 14090

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Superconducting Thick Films on MgO Substrates

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Technical Science

presented by
Stefan Köbel
Dipl. Ing. TU

born on August 23, 1968
Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler, examiner
Prof. Dr. Nicholas D. Spencer, co-examiner
Dr. Claus Chr. Schüler, co-examiner
Dr. Makan Chen, co-examiner

Zürich, 2001

1 Bi-2212 Superconducting Thick Films on MgO Substrates

1.1 Summary

Bi-2212 superconductors prepared by partial melt-processing are known to have superior properties at 77 K for power applications compared to those processed by other methods. The presence of a liquid, however, requires substrates with specific properties: the material should be dense and chemical reactions between melt and substrate should not affect the properties of the superconducting sample. In this work several oxide ceramics are investigated with respect to their compatibility with Bi-2212 melt during partial melt-processing. We demonstrate the feasibility of processing large area superconducting thick films on MgO substrates that are compatible with the Bi-2212 melt. The same processing parameters as for melt-processing of thick films on silver substrates can be used and the same high critical current densities at 77 K are obtained.

Different polycrystalline oxide ceramics, like magnesium-, cerium- and aluminum-oxide and BaZrO₃, have been evaluated with respect to their possible use as substrate for partial melt-processing Bi-2212 thick films. Only single phase magnesium oxide (MgO) ceramics have proven to withstand the aggressive melt of Bi-2212 during processing.

A process has been developed to cast and sinter large area MgO substrates. These substrates show high densities of 96% of the theoretical density with a closed porosity and do not contain a second phase or sintering aid. Key parameters that lead to these high densities are high solids load in the slurry and sintering for a long time at high temperatures.

V₂O₅ was found to be a highly effective sintering aid for MgO, developing a liquid phase at 1200 °C that facilitates densification. The amount of this dopant

can be kept low (<1%) to avoid the formation of a percolating network that would react with Bi-2212 and destruct both the substrate, and the superconductor. Tapes prepared by the doctor-blade technique have been sintered at 1250 °C to 96% of the theoretical density and closed porosity, i.e. to the same high density as the undoped MgO that has to be sintered for many hours at 1600 °C.

High quality Bi-2212 superconducting thick films have been processed on single phase MgO ceramics. Powders containing silver(I)oxide (Ag_2O) additions of up to 8% by weight have been used. The maximum temperature, one of the processing parameters that most strongly effects the critical current density at 77 K, has been optimized for every composition. Highest critical current densities were found in samples with 4 wt% Ag_2O which were processed at a maximum temperature of 900 °C.

1.2 Zusammenfassung

Von supraleitenden Bi-2212 Keramiken die mit dem Verfahren des "partiellen Schmelzens" hergestellt werden ist bekannt, dass ihre supraleitenden Eigenschaften bei 77 K deutlich besser sind als die mittels anderer Verfahren hergestellten Keramiken. Insbesondere an die Form oder das Substrat welches zur Herstellung der Massivproben bzw. Dickfilme verwendet wird, stellt dieses Verfahren, wegen der korrosiven Eigenschaften der Kupratschmelze, hohe Anforderungen. Der Substratwerkstoff darf keine offenen Poren aufweisen und chemische Reaktionen mit der Schmelze, welche die Eigenschaften des Supraleiters beeinflussen, dürfen nicht auftreten. Polykristalline Oxidkeramiken, Aluminium-, Cer- und Magnesiumoxid sowie Bariumzirkonat wurden hinsichtlich ihrer Eignung als Substrat für das partielle Schmelzen von Bi-2212 Supraleitern untersucht. Einzig Magnesiumoxid (MgO), frei von Fremdphasen, hat sich als beständig gegenüber der aggressiven Kupratschmelze des Supraleiters erwiesen.

Die auf MgO hergestellten Bi-2212 Dickfilme haben gleich gute Eigenschaften wie solche auf Silber.

Für MgO wurde eine Technik entwickelt um grosse Platten giessen und sintern zu können. Diese Platten weisen keine offene Porosität auf, zeigen 96% der theoretischen

schen Dichte, und sind frei von Fremdphasen oder Sinterhilfsmitteln. Entscheidend für dieses Ergebnis sind ein hoher Feststoffgehalt des Schlickers vor dem Abguss sowie eine hinreichend lange Sinterzeit bei hohen Temperaturen.

In weiteren Versuchen wurde V_2O_5 als hochwirksame Dotierung gefunden um MgO bei tiefen Temperaturen mittels Flüssigphasensintern zu verdichten. Die verwendete Menge an V_2O_5 kann so niedrig gewählt werden, dass Reaktionen zwischen Substrat und Supraleiter, welche sowohl die Eigenschaften des Supraleiters wie des Substrats beeinflussen würden, ausgeschlossen werden können. Filme aus diesem Material, welche durch Foliengiessen hergestellt wurden, konnten bei 1250 °C zu 96% der theoretischen Dichte und geschlossener Porosität gesintert werden. Um die gleiche Dichte in undotierten Proben zu erreichen, müssen diese über viele Stunden bei 1600 °C gesintert werden.

Hochwertige Dickfilme aus supraleitendem Bi-2212 wurden auf einphasigem MgO hergestellt. Bis zu acht Gewichtsprozent des Bi-2212 wurde durch Silber(I)Oxid (Ag_2O) ersetzt und somit die Schmelztemperatur gesenkt. Für jede der Mischungen wurde die Prozesstemperatur bestimmt welche zur höchsten kritischen Stromdichte bei 77 K führt. Die höchsten kritischen Stromdichten wurde in Proben gemessen die vier Gewichtsprozent Ag_2O enthielten und bei einer Maximaltemperatur von 900 °C hergestellt wurden.