ETH zürich

ETH Library

Das Schmelzprozessieren von massivem $Bi_2Sr_2CaCu_2Ox$ (Bi-2212)

Doctoral Thesis

Author(s):
Heeb, Basil

Publication date:
1993

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000916088

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 Nr. 10296

Das Schmelzprozessieren von massivem $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (Bi-2212)

ABHANDLUNG

ZUR ERLANGUNG DES TITELS

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

VORGELEGT VON

Basil Heeb

Dipl. Werkstoffing. ETH

geboren am 14.9.1964

von Altstätten SG

ANGENOMMEN AUF ANTRAG VON:

Prof. Dr. L.J. Gauckler, Referent

Dr. W. Paul, Korreferent

ZÜRICH 1993

I: Einführung

1. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erlauben erstmals verlässliche Aussagen über die Bildungsreaktionen der $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (Bi-2212) Phase während des Schmelzprozessierens zu machen. Ferner zeigen sie, dass mit Flüssigphasensintern und Zonenschmelzen massives Bi-2212 mit hoher kritischer Stromdichte hergestellt werden kann.

$Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ schmilzt inkongruent und gibt dabei Sauerstoff ab. Die Schmelze ist deshalb sauerstoffdefizitär gegenüber dem Ausgangsmaterial und enthält einen hohen Anteil an einwertigem Kupfer. Das Sauerstoffdefizit ist umso grösser, je höher die Maximaltemperatur und je tiefer der Sauerstoffpartialdruck ist. Die Sauerstoffaufnahme während der Erstarrung führt zur teilweisen Rück-Oxidation. Es existiert dabei eine sehr enge Beziehung zwischen dem Sauerstoffgehalt und der Gefügezusammensetzung des erstarrten Materials. Zusammen mit der Kationendiffusion ist die Sauerstoffaufnahme die Voraussetzung zur peritektischen Bildung von 2212.

Zweischichter wurde unter den untersuchten Bedingungen nie direkt aus der Schmelze ausgeschieden. Er wird bei der Abkühlung oder einer nachfolgenden Wärmebehandlung aus dem Einschichter durch flüssig/fest und anschliessender fest/fest Reaktion gebildet. Er bildet sich über defektreiche Übergangsstrukturen. Ein Modell, das auf Grund der Bewegung von Stapelfehlern die Diffusion über kurze Distanzen erlaubt, wird für diese Phasenumwandlung beschrieben. Mit diesem Modell können sowohl die Struktur der 2212 Körner während und nach der Wärmebehandlung als auch die Diffusion in c-Richtung erklärt werden.

Langsame Abkühlungsgeschwindigkeiten sind den diffusionskontrollierten Reaktionen förderlich und erhöhen deshalb den 2212 Phasenanteil. Da das Sauerstoff-defizit trotzdem nicht vollständig ausgeglichen wird, weisen alle Gefüge nach der Erstarrung einen hohen Anteil an Fremdphasen auf. Um den 2212 Phasenanteil und die supraleitenden Eigenschaften zu maximieren, ist deshalb eine nachfolgende Wärmebehandlung unerlässlich.

Flüssigphasensintern von stöchiometrischem und nicht-stöchiometrischem Bi-2212 auf einer Ag-Unterlage und Zonenschmelzen führen zu kritischen Temperaturen von 95 K, Irreversibilitätstemperaturen von über 90 K und kritischen Stromdichten von mehreren tausend A/cm^2 bei 77 K/0 T. Der limitierende Faktor der Stromdichte bei 77 K ist die schwache Flussverankerung; Granularität wird indessen in Bi-2212 nicht festgestellt. Die Strom-Spannungs-Charakeristik von Bi-2212 besitzt die Form eines Potenzgesetzes $E \propto j^{\alpha}$ über den Bereich von 10^{-10} bis 10^{-5} Vcm^{-1}.

Summary

This study gives reliable evidence for the formation reactions of the $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (Bi-2212) phase during melt processing. In addition, it is shown that liquid phase sintering and zone melting allow to produce bulk Bi-2212 with high critical current density.

$Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (Bi-2212) melts incongruently. Due to oxygen loss the melt is oxygen deficient compared with the starting material, thus containing a high amount of monovalent Cu. The oxygen deficiency is increased with increasing maximum heat treatment temperature and decreasing oxygen partial pressure. The solidification leads to partial re-oxidation. There exists a strong correlation between the oxygen content and the microstructure of the material. Oxygen uptake and cation diffusion are required for the peritectic formation of the 2212 phase.

Bi-2212 crystals did not precipitate directly from the melt. They are formed during solidification and post annealing by a solid/liquid and a subsequent solid/solid reaction of the one-layer compound. The 2201→2212 transformation proceeds via intermediate states of high defect density. We propose a model for the formation of 2212 grains with a low planar defect density, based on frequent stacking faults, that allows diffusion of Ca- and Cu-atoms over short distance. The model provides a schematic description of the transformation process and correlates it to the characteristic microstructural features of melt-processed Bi-2212.

Low cooling rates promote the diffusion controlled reactions and increase the 2212 volume fraction. However, the insufficient equilibration of the oxygen deficiency leads to multiphase microstructures. Therefore, a post solidification heat treatment is necessary to maximise the 2212 volume fraction and the superconducting properties.

Liquid phase sintering on Ag-substrates as well as zone melting of stoichiometric and non-stoichiometric Bi-2212 lead to critical temperatures of 95 K, irreversibility temperatures above 90 K and critical current densities of several thousand A/cm^2 at 77 K/0 T. Weak flux pinning is limiting the critical current density at 77 K, whereas granularity is at minimum in Bi-2212. The current-voltage-characteristic of Bi-2212 is described by the power law $E \propto j^{\alpha}$ over the range between 10^{-10} bis 10^{-5} Vcm^{-1}.