

# UMWANDLUNGEN GLASFÖRMIGER BSCCO-VORSTOFFE IN DEN KRISTALLINEN ZUSTAND

*J. Plewa, S Cherepov\*, D. Kohler, J. F. Löns\*\* und H. Altenburg*

FH Münster, FB Chemieingenieurwesen, Labor für Supraleitertechnologie und  
Kristalltechnik, D-48565 Steinfurt

\*Ukrainische Akademie der Wissenschaften, Institut für Metallphysik, 252680 Kiev

\*\*Universität Münster, Institut für Mineralogie, D-48161 Münster, Deutschland

(Eingegangen am August 30, 1994; in revidierter Form am Oktober 7, 1994)

## Abstract

The glassy precursors were fabricated by quenching the melted materials with copper plates. In the case of heating the properties of the quenched samples were changed, because as a result of solid-state reactions, formation of cuprate occurs. The amorphous samples were annealed in air and transformed to the crystalline state. This process can be seen by DTA and electric resistivity behaviours. The microscopic observation of the polished surfaces show the growth of the superconducting phase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (for composition Bi-2212) and  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  with  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  (for composition Bi-2223 and Bi-2234), respectively.

**Keywords:** BSCCO superconductor, DTA

## Einleitung

Massive supraleitende Materialien werden durch Aufschmelzen, Vergießen und weitere thermische Bearbeitung hergestellt. Die Erstarrung erfolgt entweder langsam in einer Kokille [1–2] (es entsteht ein kristalliner Vorstoff) oder sehr schnell auf Metall-Platten [3] sowie durch die Verdüsung [4]. In den beiden letzten Fällen entstehen glasartige Vorstoffe. Die innerhalb weniger Sekunden ablaufende schnelle Erstarrung durch Abschrecken breitet sich relativ gleichmäßig über den gesamten Querschnitt des festen Materials aus. Das Gefüge des Vorstoffes ist sehr homogen und fein ausgebildet, was auf eine gleichmäßige Elementverteilung hinweist. Diese Vorstoffe sind aber nicht kristallin, sondern weisen einen niedrigeren Ordnungsgrad ihrer Bestandteile auf. In mehreren Aufsätzen wurde bereits über Möglichkeiten, Bi-Cuprate aus glasartigen Precursoren zu erzeugen [3–6], berichtet. Dazu müssen die Bi-Gläser durch eine geeignete thermische Behandlung in massive Supraleiter umgewandelt werden. Die Aufbauprozesse laufen nacheinander schrittweise ab und können mittels unterschiedlicher Meßtechniken beobachtet werden. In

früheren Berichten [3–4] wurde die thermische Analyse (DTA) eingesetzt, um die Umwandlungen in den Temperatur-Bereichen glasförmig-kristallin und darüberhinaus den Cuprat-Aufbau zu ermitteln. Diese Arbeit gibt eine Ergänzung zu den beiden erwähnten Veröffentlichungen und zeigt, wie die genannten Umwandlungen durch Messung des elektrischen Widerstandes veranschaulicht werden können.

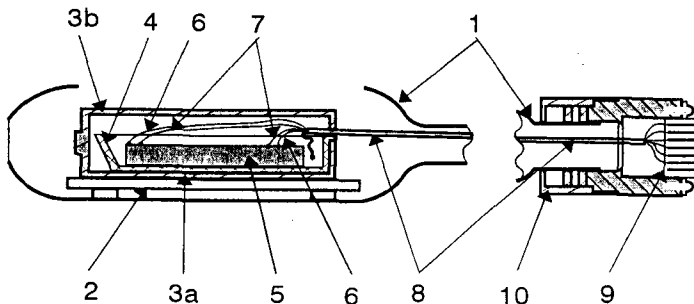
## Elektrische Eigenschaften der glasartigen Materialien

Es ist bekannt [7], daß glasartige Materialien, d. h. eingefrorene unterkühlte Flüssigkeiten, beim Aufheizen charakteristische Umwandlungen erfahren, wie Glasumwandlung (bei  $T_g$ ), Kristallisation (bei  $T_x$ ) und Schmelzen (bei  $T_f$ ). Nach Angaben des U. S. National Research Council: ist Glas "ein röntgenographisch amorphes Material, das eine Glasumwandlung aufweist, wobei dieses Phänomen in festen Zustand mit steigender Temperatur auftritt" [8].

Oberhalb der  $T_g$ -Temperatur kommt es zu Oxidationsprozessen, für Cuprate zwischen  $T_g$  und  $T_x$  [3–4] und für Polymere höher als  $T_f$  [7]. Bei der Glasumwandlungstemperatur  $T_g$  zeigen die spezifische Wärmekapazität und der Ausdehnungskoeffizient einen Sprung, wobei sich gleichzeitig der elektrische Widerstand ändert. Aus diesen Gründen ist eine Glasumwandlung der Phasenumwandlung zweiter Art ähnlich (sog. "Kauzmann-Paradoxon" [9]), obwohl es sich um die Umwandlungen zwischen metastabilen Phasen handelt, d. h. zwischen einem Glas und einer unterkühlten Flüssigkeit.

Bei der  $T_g$ -Temperatur erreicht die Viskosität von Glas den Wert einer flüssigen Phase – ca.  $10^{13,5}$  Poise [8].

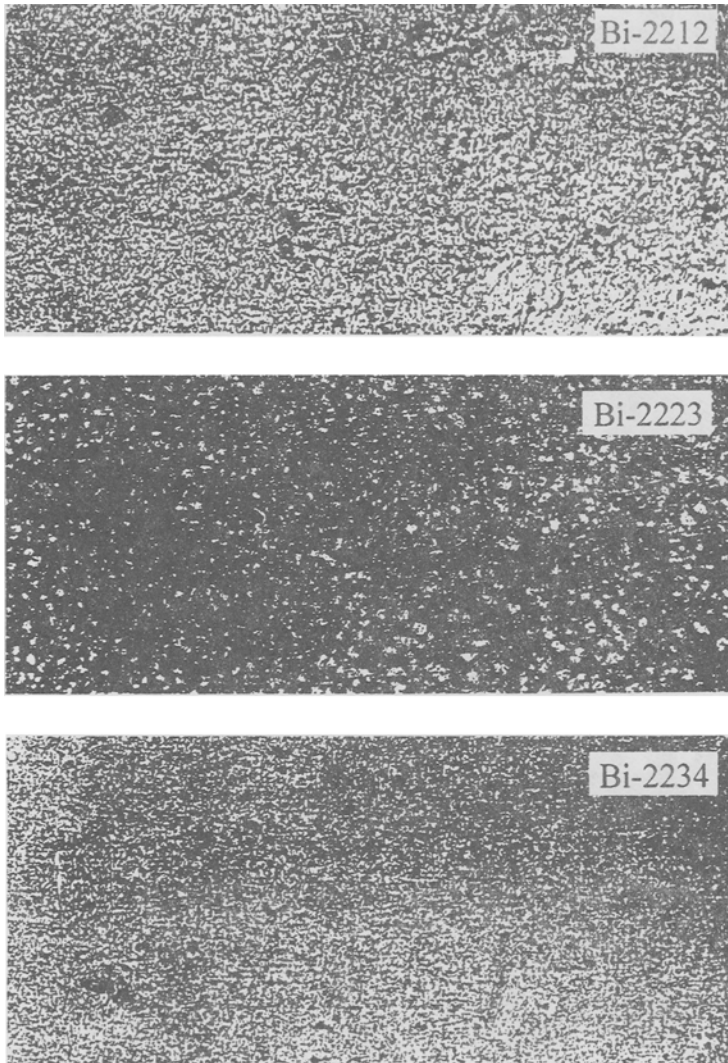
Während der Kristallisation kommt es zu einer Wärmeabgabe und bei der Temperatur  $T_x$  zeigt die Enthalpie eine sprunghafte Änderung (ähnlich wie bei der Phasenumwandlung erster Art). Die beiden charakteristischen Temperaturen haben einen kinetischen (nichtgleichgewichtigen) Charakter und sind zusätzlich stark von der "Probenbiographie" abhängig.



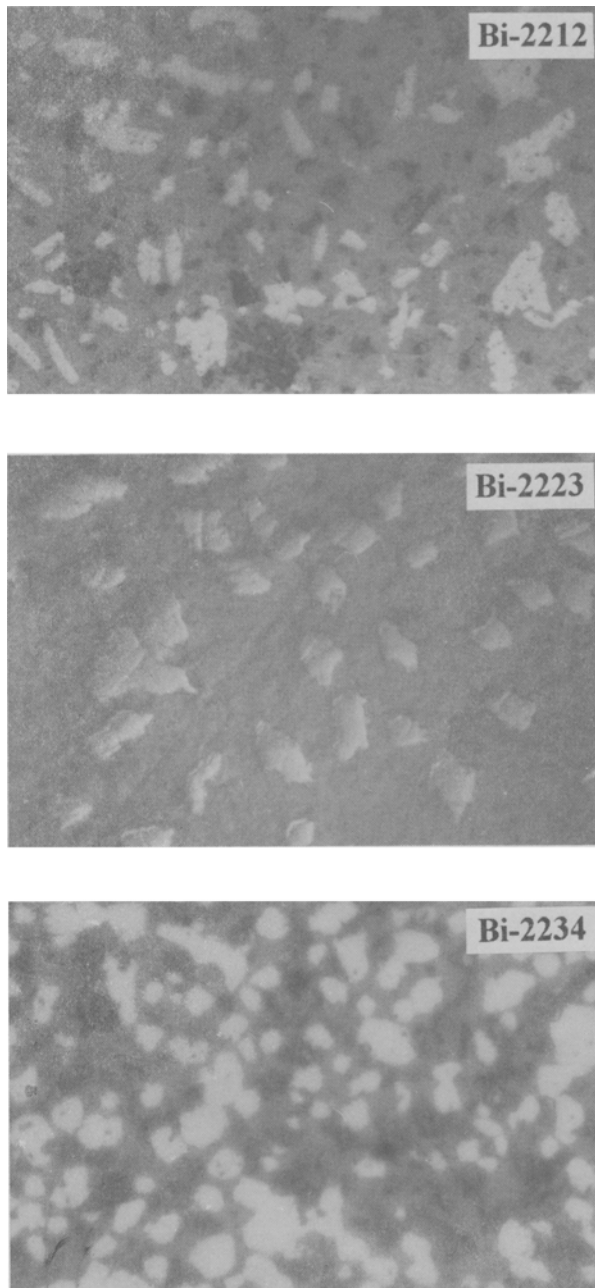
**Abb. 1** Meßkopf der Anlage für Messungen des elektrischen Widerstandes; 1 – Quarz-Ampulle, 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen, 3 – Metall-Thermostat, 4 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schiffchen, 5 – Probe, 6 – Stromdrähte, 7 – Spannungsdrähte, 8 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr, 9 – Anschluß, 10 – Gehäuse

Die abgeschreckten Cuprate treten relativ leicht im amorphen Zustand auf.

Mit steigender Temperatur ändern sich ihre Eigenschaften, was sehr deutlich am elektrischen Widerstand zu sehen ist. In vielen Zitaten der Fachliteratur wird bereits über Änderungen des Ohm-Widerstandes von Supraleitern bei hohen Temperaturen berichtet [10–15]. Mit Hilfe dieser Untersuchungen wird eine Aussage über Sauerstoffbeladung [13], über die Umwandlung orthorhombisch-tetragonal [14] und über Kristallisation von Gläser [15] gemacht.



**Abb. 2a** Lichtmikroskopische Aufnahmen der rohen Bi-Gläser



**Abb. 2b** Lichtmikroskopische Aufnahmen der behandelten Bi-Gläser

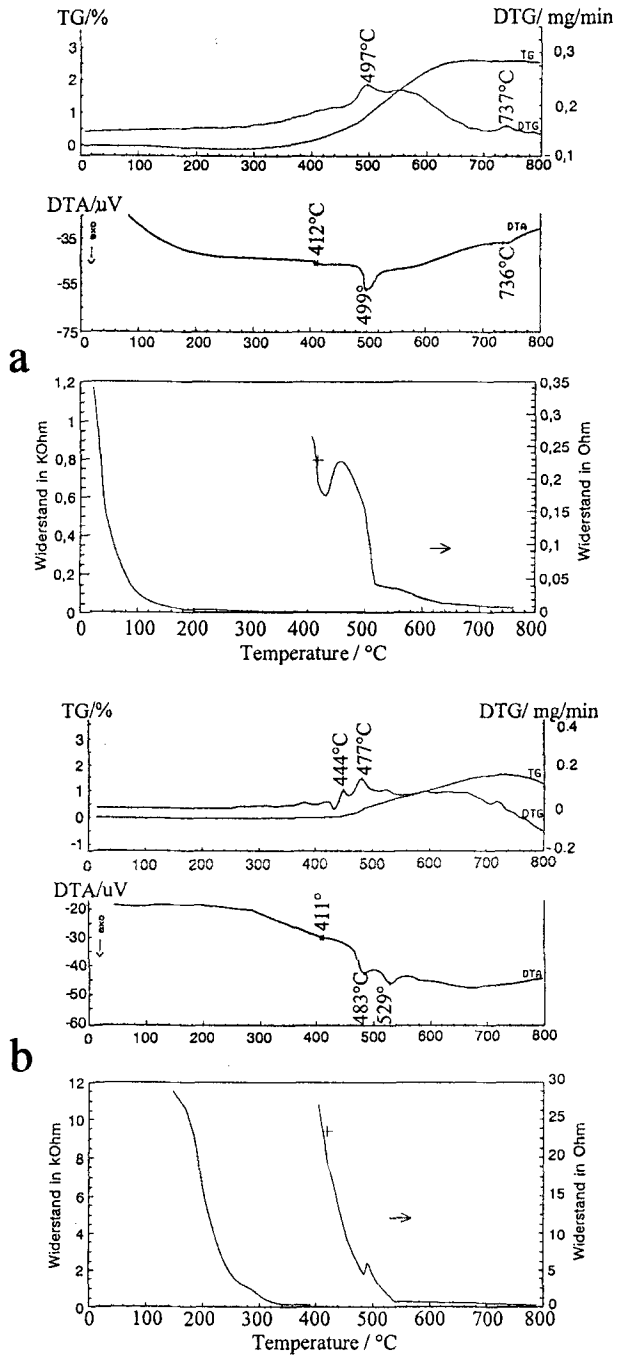


Abb. 3 Vergleich der Meßkurven von Bi-Gläser; TG und DTG, DTA sowie  $R(T)$ ;  
 a) Bi-2212, b) Bi-2223

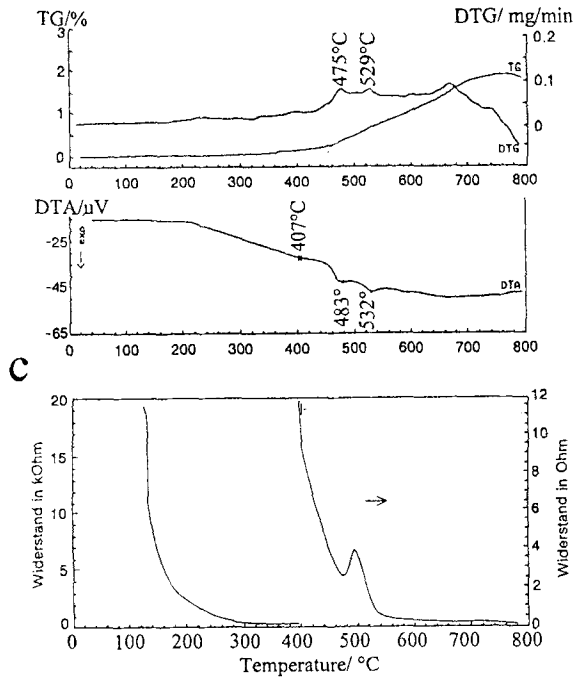


Abb. 3 Vergleich der Meßkurven von Bi-Gläser; TG und DTG, DTA sowie  $R(T)$ ; c) Bi-2234

## Experimentelles

Die glasartigen BSCCO Materialien wurden nach dem glaskeramischen Verfahren aufbereitet [3–4]. Die glänzenden, schwarzen, bis zu 2 mm dicken Plättchen wurden röntgenographisch (Philips-Pulverdiffraktometer), thermisch (Netzsch-Thermowaage), mikroskopisch (Olympus-Mikroskop) und elektrisch (Anlagen eigener Konstruktion) untersucht. Alle hergestellten Vorstoffe sind röntgenographisch amorph und erst nach der Behandlung kristallin, wobei die Phasenzusammensetzung von der Temperatur und Dauer der Behandlung abhängt [3–4].

Die Kristallisationsverhältnisse werden thermoanalytisch (DTA/DTG) untersucht und durch elektrische Widerstandsmessungen ergänzt. Es wurde ein Quarz-Meßkopf (Abb. 1) konstruiert, in dem der elektrische Widerstand der Proben nach der Vier-Punkt-Methode gemessen wurde. Dazu wurden aus glasartigen BSCCO-Plättchen 20x5x1 mm große Proben geschnitten und mit Pt-Drähte unter Zuhilfenahme von Ag-Paste kontaktiert. Die Probe wird in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schiffchen in einen Stahl-Thermrostaten geschoben, der sich in einer offenen Quarzampulle befindet. Die Quarzampulle kann durch keramische Rohre verschlossen werden, so daß die Möglichkeit besteht, in unterschiedlichen Gasatmosphären zu arbeiten.

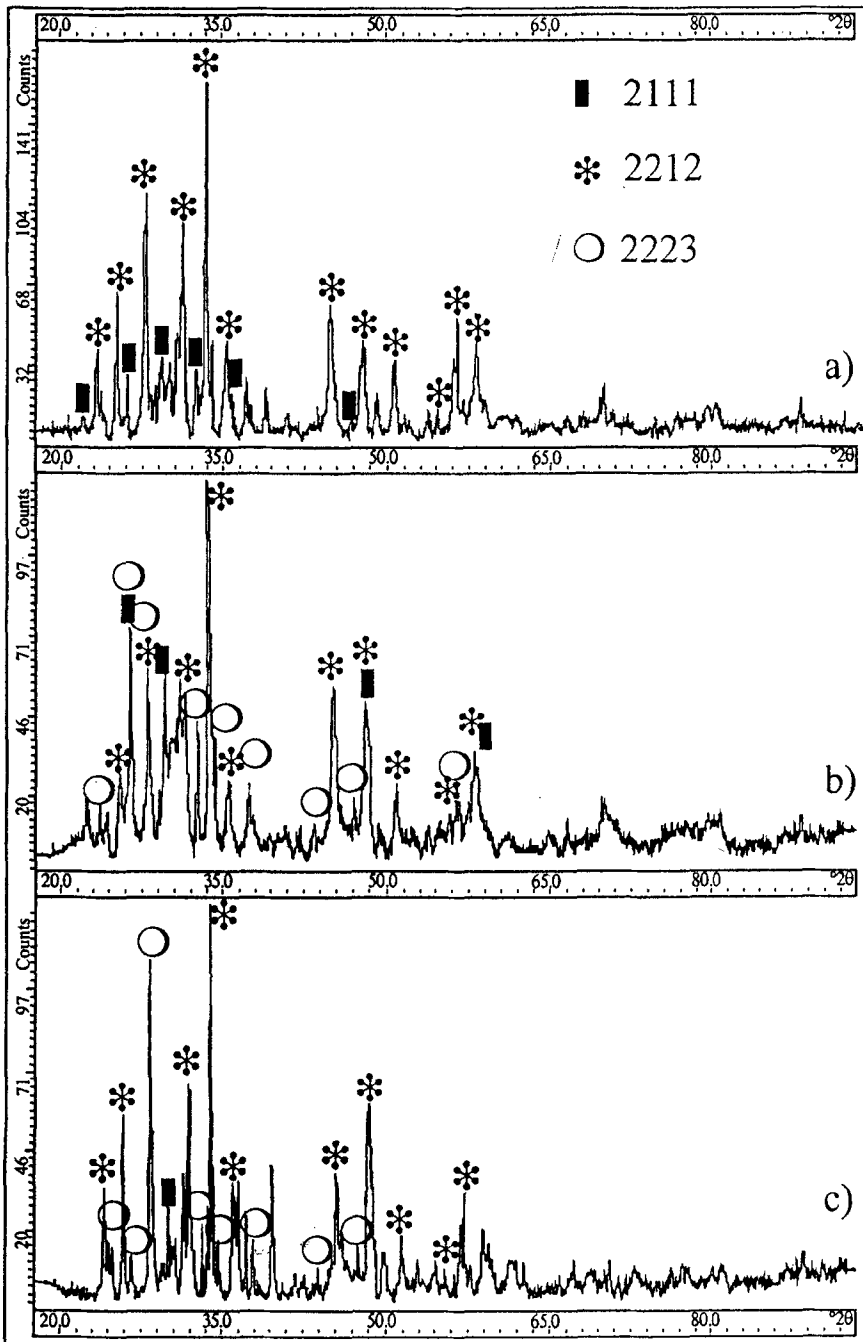


Abb. 4 Röntgenanalyse der behandelten Bi-Gläser; a) Bi-2212, b) Bi-2223, c) Bi-2234

## Ergebnisse

Die glasartigen Vorstoffe der Bi-Cuprate enthalten amorphe Phasen [3] und haben ein homogenes Gefüge (Abb. 2). Beim Aufheizen lassen die in DTA- und die Widerstands-Kurven ( $R(T)$ ) erkennbaren Wandlungen auf bestimmte thermische Vorgänge zurückführen. In Abb. 3. werden DTA- und  $R(T)$ -Kurven verglichen. In den Kurven treten charakteristische Änderungen auf, die dem Bereich der Glasumwandlung und Kristallisation entsprechen.

Um supraleitende Bi-Cuprate zu erhalten, werden die glasartigen Vorstoffe weiter bei Temperaturen von 800–850°C in Luft behandelt. Es ist gelungen, massive, bei 90 K supraleitende Präparate zu erzeugen. In Abb. 4. sind die Röntgenbeugungsaufnahmen der Behandlungsprodukte zu sehen. Diese massiven Bi-Supraleiter enthalten überwiegend die  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ -Phase. Bei Kupferreichen Proben tritt auch teilweise die  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ -Phase auf. Die  $T_c$ -Kurven stimmen mit diesen Feststellungen gut überein (Abb. 5).

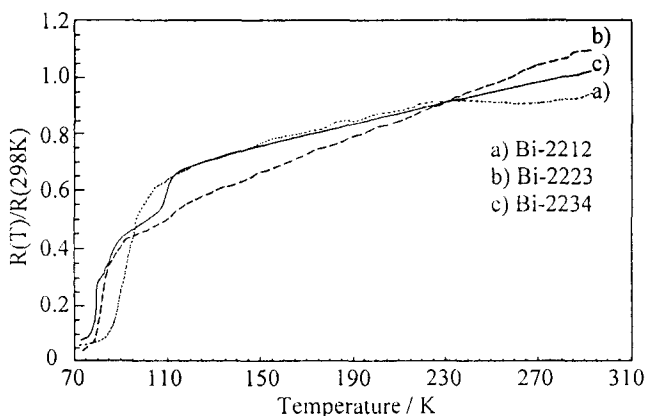


Abb. 5  $T_c$ -Kurven von behandelten Bi-Gläser

## Diskussion

Die glasartigen Bi-Vorstoffe gehören zu den Materialien, die eine gleichmäßige Elementverteilung zeigen. Dadurch eröffnet sich die Chance, homogene, supraleitende Stoffe zu erhalten, wenn die Elemente im festen Zustand vollständig durchreagieren. Die Bi-Vorstoffe sind sauerstoffarm, was durch die mittlere Kupferwertigkeit von ca. +1,8 belegt wird.

Dieser Wert hängt jedoch stark von zwei Faktoren ab: Zum einen von den Parametern des Schmelzprozesses und zum anderen von den eindiffundierten Verunreinigungen (hauptsächlich vom Tiegel-Material), die ganz entscheidend den Sauerstoffgehalt der Gläser beeinflussen. Beim Aufheizen oxidieren die Bi-Gläser, so daß eine starke Massenzunahme in der TG-Kurve und exotherme Effekte in der DTA-Kurve auftreten (Abb. 3). Es ist zu betonen daß Kristal-



lisationseffekte stärker als Oxidations-Effekte auf die DTA-Kurve einwirken [4]. Der Verlauf der DTA-Kurve hängt im wesentlichen vom Al-Gehalt ab [4] und ändert sich mit dem Sauerstoffgehalt [16].

Bi-Gläser zeigen einen sehr hohen elektrischen Widerstand von mehreren hundert kOhm (Abb. 3). Dank der Kristallisationsprozesse bei der Bildung der Cuprate sinkt der Widerstand sehr stark in den mOhm-Bereich. Die Kristallisationsprozesse, die in der DTA-Kurve deutlich exotherme Peaks verursachen, beeinflussen die  $R(T)$ -Kurve nur wenig. Eine lokale starke Änderung der Steigung in der  $R(T)$ -Kurve ist nach dem allgemeinen Kenntnisstand [7] der Temperatur der Glasumwandlung ( $T_g$ ) zu zuordnen.

\* \* \*

Die Arbeit wurde vom BMFT gefördert und durch DAAD unterschützt.

## References

- 1 J. Bock und S. Elschner, E. Preisler, Third International Symposium on Superconductivity, Nov. 6–9, 1990, Sendai.
- 2 Y. Abe, H. Hosono, W.-H. Lee, M. Hosoe, K. Nakamura und E. Inukai, *J. Mater. Res.*, 8 (1993) 1.
- 3 J. Plewa, H. Altenburg, J. Hauck und D. Trinschek, *Thermochim. Acta*, 216 (1993) 229.
- 4 J. Plewa, G. J. Schmitz, E. Preisler und H. Altenburg, *J. Thermal Anal.*, 39 (1993) 669.
- 5 T. Komatsu und K. Matushita, *Thermochim. Acta*, 174 (1991) 131.
- 6 M. De Guire, N. Bansal, D. Farrell, V. Finan, C. Kim, B. Hills und C. Allen, *Physica*, C 179 (1991) 336.
- 7 P. Murphy, *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, R. Mackenzie (Ed.), London 1972 p. 645.
- 8 A. E. Owen, *Amorphous Solids and the Liquid State*, N. H. March, R. A. Street, M. Tosi (Eds.), Plenum Press, New York 1986 p. 395.
- 9 E. Rössler, *J. Non-Crystall. Solids*, 131 (1991) 242.
- 10 F. Munakata, T. Kawano, A. Nozaki und H. Zamauchi, *J. Appl. Phys.*, 67 (1990) 4159.
- 11 L. Plomp, A. Booy, J. A. M. van Roosmalen und E. H. P. Cordfunke, *Rev. Sci. Instrum.*, 61 (1990) 1949.
- 12 H. Takagi, B. Batlogg, H. L. Kao, J. Kwo, R. J. Cava, J. J. Krajewski und W. F. Peck, Jr., *Phys. Rev. Lett.*, 69 (1992) 2975.
- 13 S. Elschner, W. Becker, H. Bestgen und M. Brand, *Physica C*, 202 (1992) 401.
- 14 T. Ohtani, T. Okudo, A. Tamaki und T. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L61.
- 15 Y.-X. Chen, J. Zhang und Z. Wu, *Supercond. Sci. Technol.*, 5 (1992) 427.
- 16 T. Komatsu, R. Sato, Y. Kuken und K. Matusita, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 2795.

**Zusammenfassung** — Glasartige Bi-Vorstoffe werden durch Abschrecken geschmolzener Materialien mit Cu-Platten hergestellt. Beim Aufheizen ändern sich die Eigenschaften der Gläser, da Reaktionen zum Cuprat-Aufbau stattfinden. Die Proben nehmen Sauerstoff auf und wandeln sich vom amorphen in den kristallinen Zustand um, was in den DTA- und Widerstands-Kurven erkennbar ist. Mikroskopische Beobachtungen veranschaulichen den Aufbau der supraleitenden Phasen  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (für die Zusammensetzung Bi-2212) und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  sowie  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  (für die Zusammensetzungen Bi-2234 und Bi-2223).