

# PERITEKTISCHE ZERSETZUNG VON $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

J. Plewa, H. Altenburg und J. Opfermann<sup>1</sup>

FH Münster, Chemieingenieurwesen, Supraleitertechnologie und Kristalltechnik,  
D-48565 Steinfurt

<sup>1</sup>NETZSCH Gerätebau GmbH, D-95100 Selb, Deutschland

## Abstract

During the heating of YBCO a peritectic reaction takes place at 1020°C, which can be described by:



where  $L = 3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO}$  is a fluid with limited amount of yttrium.

It has been reported, that many parameters can influence the reaction. From one side not only the starting size of grains but also the heating rate have an influence on the resulting  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ -phase. From the other side, there is a change of the peritectical temperature caused by changing of the partial pressure of  $\text{O}_2$  and the presence of parasitic phase.

From general kinetic consideration one can draw the conclusion, that different mechanisms (nucleation, phase-boundary reaction and diffusion) can control the reaction.

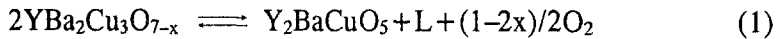
Using DTA/TG measurements, the peritectic reaction has been examined. Classical kinetic methods (Kissinger and Friedman) has been used. The Friedman method has given the dependence of the activation energy from reaction degree. This suggests many steps reactions. The dependence of the DTA-peaks from the heat rate suggest a parallel steps of reaction. This assumption can be motivated by evaluation of free  $\text{O}_2$ , one solid and liquid phase formation. Amount of this phases depends on the heating rate. Additionally X-ray and microscopic methods has been used. In this way was shown, that the perovskit structure is stable up to peritectical temperature and than is dramatically destroyed. From microscopic observations has been got information about shape and size of solid phase and it's creation as a function of temperature, time and starting grain size.

**Keywords:** DTA/TG,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,

## Einleitung

Die supraleitende Keramik wird durch Pulver-Verdichten und thermische Bearbeitung der Rohlinge hergestellt. In den beiden technischen Schritten sind einzelne Prozesse (wie z.B.: Umwandlungen und Reaktionen) zu finden, die stark materialabhängig sind. Bei der Verdichtung und Verformung von Pulver, die durch das Pressen erfolgen, sind die Pulver-Parameter (Korngröße, Korngestalt, Härte, Elastizitätsmodul usw.), die auftretenden Phänomene (plas-

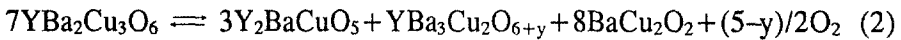
tische und viskoses Fließen, Oberflächeverringern) und die Konstruktion einer Matrice von entscheidender Bedeutung. Die thermische Behandlung (hierdurch werden chemisch-physikalischen Prozesse wie Adhäsion der Teilchen, Diffusion der Elementen in Gang gesetzt), die die schwach gekoppelten Pulver-Teilchen der Presslinge oder auch das gegossene Material in die supraleitende Keramik überführen sollen, werden möglichst bei so hohen Temperaturen durchgeführt, daß eine flüssige Phase auftreten kann. Die sog. Schmelztexturierung wird durch eine sehr langsame Durchführung umgekehrter Prozesse (mit Temperaturgradient) erreicht. Beim Aufheizen von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  wird bei einer Temperatur von ca.  $1020^\circ\text{C}$  der Schmelzprozeß verwirklicht, der als eine peritektische Reaktion zu beschreiben ist.



$\text{L} = 3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO}$  ist eine Flüssigkeit mit geringen Mengen von Yttrium.

Die entsprechende Rückreaktion liegt dem Schmelztexturierungsprozeß zugrunde. In zahlreichen Arbeiten wurden darauf bezogene Prozesse erörtert, die in den folgenden Punkten zusammengefaßt werden können.

1. Die Zersetzung von YBCO hängt vom Sauerstoffpartialdruck ab [1, 2]. Bei kleinem  $p(\text{O}_2)$  wird die peritektische Temperatur niedriger, z.B.  $1040^\circ\text{C}$  für reinen Sauerstoff,  $1020^\circ\text{C}$  für Luft und  $965^\circ\text{C}$  für Argon. Bei einem Sauerstoffpartialdruck kleiner als  $p(\text{O}_2) = 4 \cdot 10^{-5}$  MPa bilden sich bei der Zersetzung von YBCO andere feste Produkte als die Reaktion (1) zeigt:



Dies bedeutet, daß bei kleinen  $p(\text{O}_2)$ -Werten (z.B. inerte Gasatmosphäre) mehrere feste Phasen auftreten können.

2. Bereits kleine Mengen an fremden Phasen (z.B.  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaCuO}_2$  u.a.) setzen die Zersetzungstemperatur herab, was durch eine starke Veränderung der thermischen Charakteristik durch verunreinigtes YBCO sichtbar ist [3]. Die Anwesenheit von  $\text{CuO}$  oder Zuschüsse von  $2\text{BaCuO}_2\text{-CuO}$ -Lösung erniedrigen die peritektische Temperatur von ca.  $1020$  auf ca.  $950^\circ\text{C}$ .

3. Der Aufheizprozeß beeinflusst die Größe und die Gestalt der  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ -Teilchen (Reaktion (1)). Beim schnellen Aufheizen bilden sich kleine  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ -Teilchen [4], die aber mit der Zeit wachsen [5].

4. Eine starke Überhitzung (Differenz zwischen der aktuellen Temperatur und der peritektischen Temperatur) beschleunigt das Wachstum von  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ -Teilchen [5, 6].

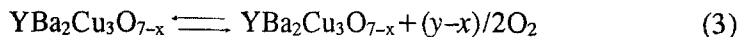
5. Oberhalb der peritektischen Temperatur läuft der Zersetzungsprozeß von YBCO dramatisch schnell ab [7], wobei vorhandene Struktur-Defekte die Zersetzung erleichtern [4].

Mit Hilfe hochauflösender Elektronenmikroskopie (HREM) wurde festgestellt, daß sich die Oberfläche der YBCO-Kristallen bei Temperaturen über 150°C zersetzt, wobei die Schichtdicke der Zersetzungsprodukte mehrere nm beträgt [8].

6. Bei den kinetischen Betrachtungen wurde auf zwei bis drei Arten der Prozeß-Kontrolle hingewiesen. Die Untersuchungen im Bereich der peritektischen Temperatur führen zu dem Schluß, daß Keimbildungs- und Wachstumsprozesse geschwindigkeitskontrolliert sind [9]. Bei hohen Temperaturen wurde die Kontrolle durch eine Diffusion in flüssiger Phase und eine Reaktion auf den Phasengrenzen als möglich angenommen [6]. Vorhandene Mikrorisse entscheiden über den chemischen Akt der Zersetzung. Im Laufe der Reaktion (1) kommt es zu einer Formänderung von  $Y_2BaCuO_5$ -Teilchen – aus nichtregelmäßigen am Anfang bis zu den pfeifenartigen (block-like) im weiteren Zersetzungsablauf [9]. Dies kann bedeuten, daß das Wachstum von  $Y_2BaCuO_5$ -Teilchen in der flüssigen Phase stattfindet.

Das Volumen von  $Y_2BaCuO_5$ -Teilchen, die bei der Zersetzung bei konstanter Temperatur entstehen, steigt mit der Zeit nach der kubischen Art (Diffusionskontrolle [6]). Für das Auftreten vom partiellen Schmelzen wird soeben eine diffuse Kontrolle vermutet [10].

Vor der peritektischen Reaktion von YBCO laufen noch zwei Prozesse ab. Erster ist eine Sauerstoff-enspaltung ab ca. 400°C:



Während dieser Reaktion kommt es zu dem zweiten Prozeß – einer orthorhombisch-tetragonalen Phasenumwandlung. Es wurde festgestellt, daß die Sauerstoffatome O(1) in den Cu(1)-O-Ketten instabil sind und es bei den bestimmten Bedingungen zur Befreiung von O(1)-Positionen kommt [11]. Die zahlreichen Untersuchungen der Kinetik der Reaktion (3) führen zu dem Schluß, daß es sich um eine diffuse Kontrolle handeln muß. Auf die zweidimensionale Diffusion, die mit der Hypothese über eine "Zigzagdiffusion" in den ab-Ebenen übereinstimmt [12] und eine Aktivierungsenergie von 125 kJ mol<sup>-1</sup> (mit der Gleichung erster Ordnung) benötigt, wurde hingewiesen [13, 14]. Eine Kontrolle durch eine dreidimensionale Diffusion mit dem  $E_a$ -Wert von 104 kJ mol<sup>-1</sup> [15] oder sogar eine gemischte Kontrolle durch eine Diffusion und eine Reaktion auf den Phasengrenzen [16] wurden auch vorgeschlagen. Aus diesen Untersuchungen wurde eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Sauerstoffpartialdruck gefunden [16], was mit dem Einfluß des Sauerstoffgehaltes bzw. der Besetzung der O(1)-Plätzen zu tun haben könnte [17].

Der Schmelzprozeß von  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  bringt eine Mischung der festen und der flüssigen Phasen, mit Rückwirkung auf deren Zusammensetzung und Eigenschaften beim Erstarrungsprozeß. Es ist daher wichtig, die Zersetzung

von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  theoretisch (Reaktionsmechanismus) und praktisch (Erschmelzen) erklären zu können.

Dazu wurden in dieser Arbeit eigene Ergebnisse gegenübergestellt und die Kinetik der peritektischen Reaktion durch mikroskopische Untersuchungen sowie durch thermogravimetrische Analysen und durch kinetische Auswertungen ermittelt.

## Experimentelles

Bei polythermen Bedingungen wurden mit Hilfe einer Thermowaage kinetische Untersuchungen durchgeführt, die dann nach den unterschiedlichen Verfahren ausgewertet wurden. Die pulverartigen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Präparate (Einwaage 100 mg) wurden bei den Heizraten 1, 2.5, 5, 10 und 20  $\text{kJ min}^{-1}$  behandelt. Eine  $\text{CO}_2$ -freie Gasatmosphäre wurde als synthetische Luft (Durchfluß 150  $\text{ml min}^{-1}$ ) gewählt.

Einen weiteren Beitrag zur Prozeßerklärung sollen röntgenographische (Pulverdiffraktogramme) und mikroskopische (optischer Mikroskop und REM) Untersuchungen bringen.

## Ergebnisse

### *Mikroskopische Beobachtungen*

Der Aufbau des festen Produktes in Reaktion (1) wurde auf licht- und rasterelektronenmikroskopischem Wege untersucht. Das Probenmaterial wurde nach einer Behandlung bei 1030°C abgeschreckt und direkt, ohne zu schleifen, zu Beobachtungen gebracht. Auf diese Weise wurden auf der Probenoberfläche mit Hilfe von Mikroskopen balkenartige Kristalle gefunden. Abbildung 1 zeigt die typische Oberfläche der Proben, die bei unterschiedliche Zeitlang behandelt wurden. Anhand der Proben-Vergleiche, die verschiedene Ausgangskorngröße aufweisen, wurden die folgenden Tatsachen festgestellt: Das balkenförmige feste Produkt hat Abmessungen, die kleiner als als das Ausgangspulver sind, wobei festzustellen ist, daß die balkenartigen Kristalle um so größer dicke sind, je größer die YBCO-Körner sind. Die Kristall-Dicke nimmt mit der Behandlungszeit zu (Tab. 1). Für kurze Behandlungszeiten und für feines Ausgangspulver sind hauptsächlich in der Flüssigkeit schwebende balkenartige Kristalle gefunden worden, während in unteren Probenteilen keine Kristallite erkennbar waren. Wenn aber die Kristallite dick werden, dann tauchen sie in der flüssigen Phase auf und sind auch auf der Probenrückseite zu finden.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen ermöglichen es, Probenoberflächen besser räumlich zu erkennen (Abb. 2). Mit Hilfe der Mikroanalyse EDAX wurde bewiesen, daß die balkenartigen Kristalle die "grüne Phase" sind und die erstarrte Schmelze Yttrium-arm ist.

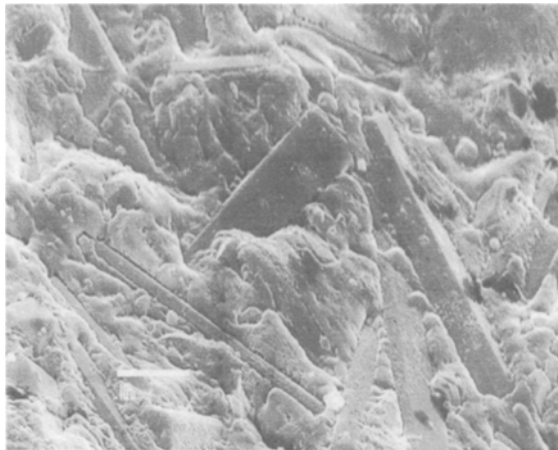


**Abb. 1** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen von zersetzten YBCO-Proben; 1030°C für 15, 60 und 180 min, Vergrößerung 1000x

**Tabelle 1** Halbquantitative (subjective) Analyse des festen Produktes der Reaktion (1)

| YBCO-<br>Ausgangspulver | maximale balkenartige Kristalle nach der Reaktion bei 1030°C |                            |               |
|-------------------------|--|----------------------------|---------------|
|                         | 15 min   | 60 min                     | 180 min       |
| 32–63 µm                | 24 µm lang<br>2–3 µm dick                                    | 34 µm lang<br>2–5 µm dick  | 5–10 µm dick  |
| 63–125 µm               | 40 µm lang<br>3–4 µm dick                                    | 50 µm lang<br>5–10 µm dick | 10–15 µm dick |
| 125–250 µm              | 20 µm lang*<br>5–8 µm dick                                   | 30 µm lang<br>15 µm dick   | 25 µm dick    |

\* stark unregelmäßig

**Abb. 2** REM-Aufnahme der Oberfläche einer zersetzten YBCO-Probe, Vergößerung 2500x

### Röntgenographische Phasenanalyse

Mit Hilfe der Röntgen-Analyse wurde bewiesen, daß reine YBCO-Proben bis zur peritektischen Temperatur ihre Perovskit-Gitter behalten, wobei es über etwa 600°C zu einer orthorhombisch-tetragonalen Umwandlung kommt (Abb. 3). Die Umwandlungstemperatur hängt vom Sauerstoffpartialdruck ab wobei die orthorhombische Phase sauerstoffreich und die tetragonale Phase sauerstoffarm ist. Röntgenaufnahmen zeigen charakteristische Peak-Konstellationen: Im Bereich  $35^\circ < 2\Theta (\text{NiK}\alpha) < 40^\circ$  gibt es z.B. für die orthorhombische Phase die starke Linie von (110+103) und die schwache Linie von (013) während dies für die tetragonale Phase genau umgekehrt ist. Die Linie von (013) ist stärker ausgebildet als die Linie von (110). Zwischen den Produkten

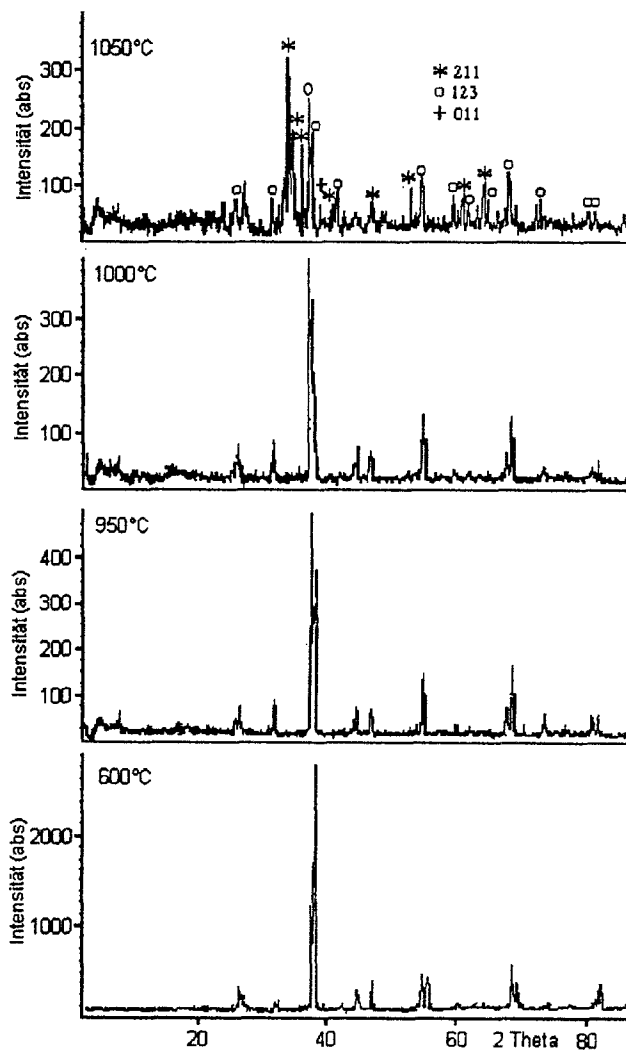


Abb. 3 Röntgenaufnahmen von YBCO-Proben nach Behandlung bei 600, 950, 1000 und 1050°C

der teilweise zersetzten YBCO-Probe wurde  $Y_2BaCuO_5$  und  $BaCuO_2$  gefunden. Leider sind keine Linien von  $CuO$  zu erkennen, obwohl diese Phase (feinkristallin oder teilweise amorph) vorliegen soll.

#### Thermische Charakteristik von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Abbildung 4 stellt eine thermische Charakteristik von YBCO dar. Es ist zu erkennen, daß das hoch mit Sauerstoffbeladene Präparat ( $x \approx 0.1$ ) bis ca. 400°C keine Massenänderung zeigt und dann mit steigender Temperatur an

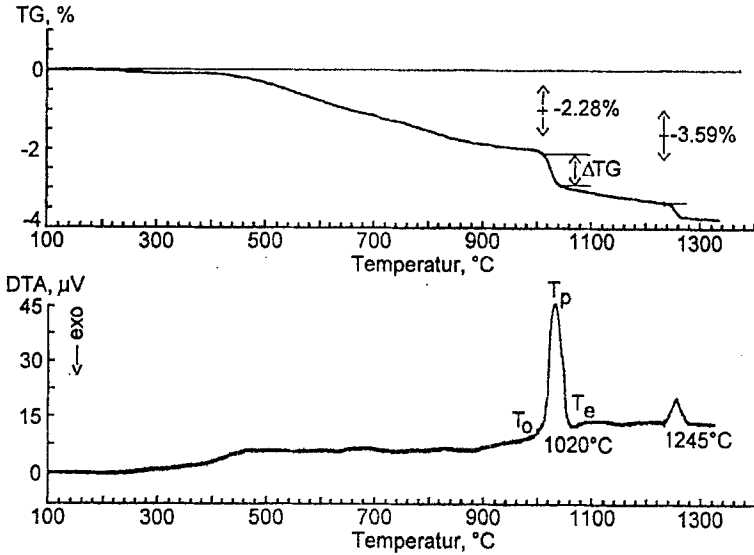


Abb. 4 Thermische Charakteristik von reinem YBCO

Masse verliert (bis etwa 4% bei 1400°C). Es gibt dabei zwei charakteristische Massenverluste: erste ist eine sprunghafte Änderung bei ca. 1020°C und zweite erfolgt bei ca. 1245°C. Es kommt weiterhin zu peritektischen Zersetzungen: bei ca. 1020°C zu der von  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  und bei ca. 1245°C zu der von  $Y_2BaCuO_5$ . Die beiden Reaktionen sind durch endotherme Effekte begleitet.

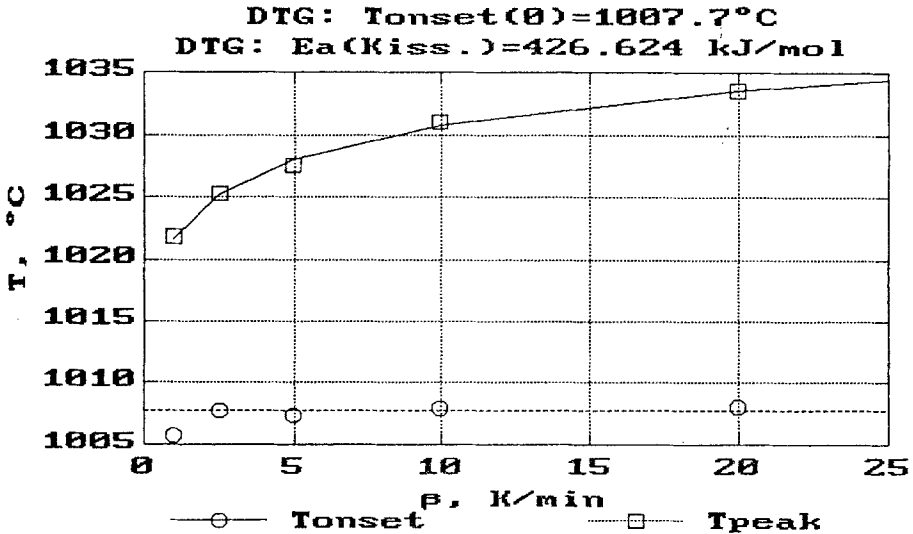


Abb. 5 Einfluß der Heizrate auf die extrapolierte Peakonset- und Peak-Temperatur (aus DTG-Kurven)



*Einfluß der Heizrate*

Es ist bekannt, daß bei dynamischen Messungen stets Temperaturdifferenzen zwischen dem Ort der Temperaturmessung und der Probe auftreten, die nur bei der Heizrate null verschwinden. Andererseits sind Differenzen auf TG- und DTA-Kurven unter anderen mit der Kinetik der Reaktion verbunden. In Abb. 5

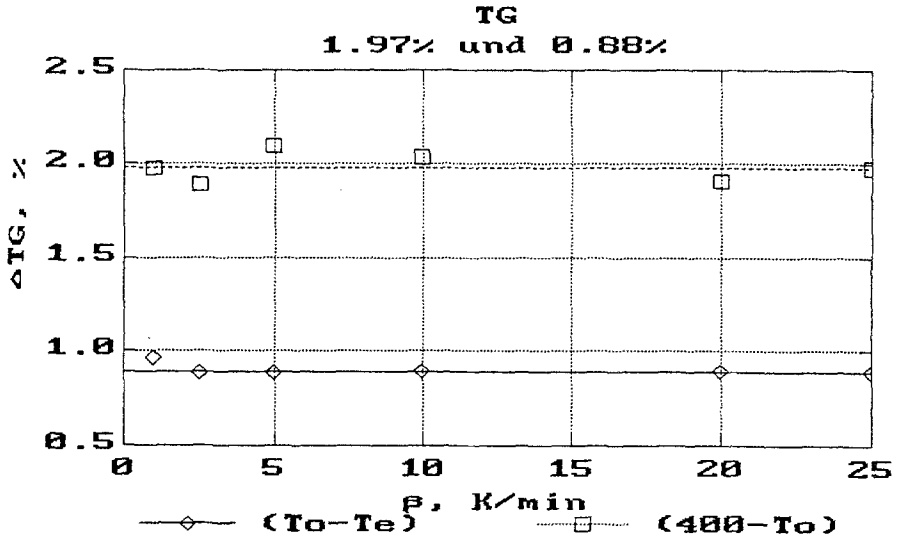


Abb. 6 a) Einfluß der Heizrate auf die Massenverluste in den Temperaturbereichen: 400°C-extrapolierte Peakonset-Temperatur, und extrapolierte Peakonset-Temperatur - extrapolierte Peakend-Temperatur (aus den DTG-Peaks)

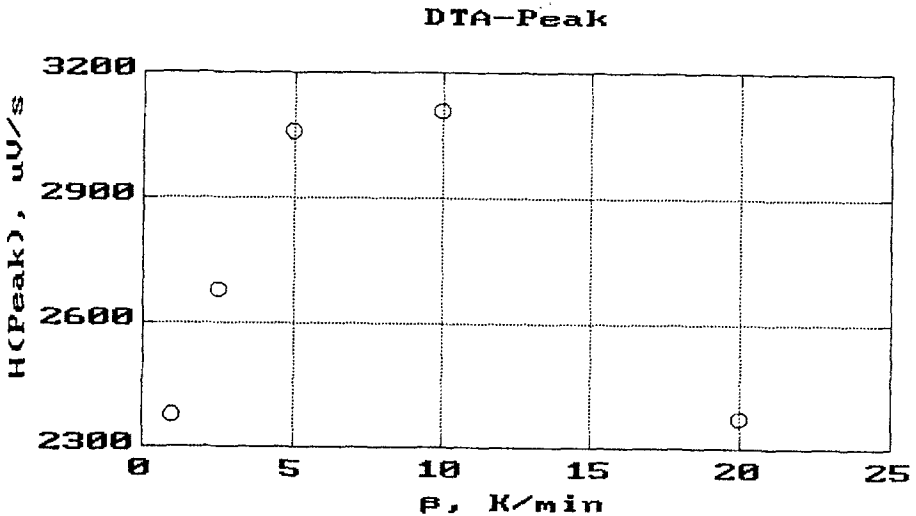


Abb. 6 b) DTA-Peakfläche in Abhängigkeit von der Heizrate

wurde der Einfluß der Heizrate auf extrapolierte Peakonset-Temperatur von DTA- und DTG-Kurven gezeigt. Mit steigender Heizrate kommt es kaum zur Verschiebung der Peakonset-Temperatur nach oben. Dagegen wurde die Peak-Temperatur deutlich erhöht (Abb. 5.). Wie der relative Massenverlust und die DTA-Peakfläche von der Heizrate abhängig ist, wurde in Abb. 6a und 6b gezeigt. Man kann erkennen, daß die Heizrate den Massenverlust kaum und die DTA-Peakfläche deutlich beeinflusst. Dieses Erscheinung bringt einen Hinweis auf das Auftreten von konkurrierenden Reaktionen [18].

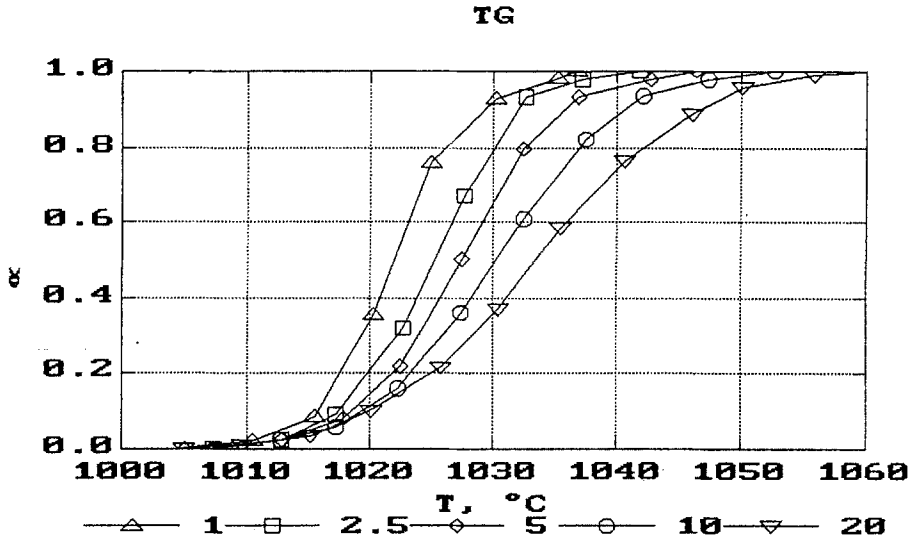


Abb. 7 Umsatzgrad als Funktion der Temperatur (aus TG-Kurven)

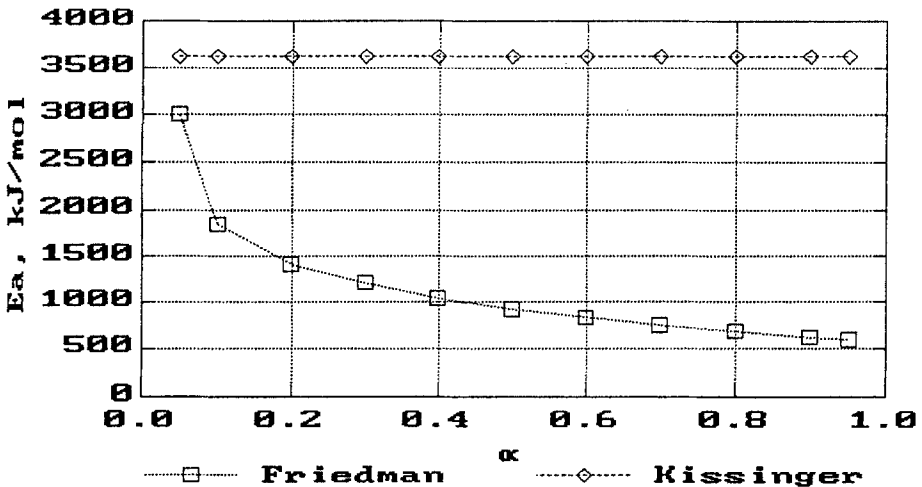


Abb. 8 Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie vom Umsatzgrad

Beim ersten Versuch der kinetischen Auswertung wurde die Kissinger-Methode eingesetzt. Obwohl das nur für eine einstufige Reaktion gültig ist, wurde routinemäßig eine Abhängigkeit zwischen der DTG-Peaktemperatur und der Heizrate nach Kissinger berechnet. Die scheinbare Aktivierungsenergie liegt bei ca.  $3600 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### *Einfluß des Umsatzgrades*

Für den Einsatz der Friedmann-Methode wurde der Umsatzgrad  $\alpha$ , (aus der TG-Kurve) wie folgt definiert.

$$\alpha = \frac{(TG)_T}{(TG)_e}$$

Der Index  $T$  bedeutet eine Temperatur aus dem Bereich der Umwandlung, und der Index  $e$  kennzeichnet den Endpunkt.

Auf diese Art und Weise wurden die experimentellen TG-Kurven in kinetische Kurven umgewandelt (Abb. 7). Dann wurden die  $d\alpha/dT$ -Werte berechnet und nach der Friedmann-Methode weiter die  $E_a$ -Werte für die  $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 0.95$  rechnerisch ermittelt. Die  $E_a$ -Werte sind stark von den  $\alpha$ -Werten abhängig (Abb. 8), was auf einen mehrstufigen Prozeß hinweist [18].

### **Diskussion und Ausblick**

Es wurde oben deutlich gezeigt, daß es sich um eine komplexe Reaktion handelt. Der Einsatz der linearen Methoden (die für einstufige Reaktionen gültig sind) ist für die kinetische Auswertung in diesem Fall nicht korrekt. Bei der Prozeß-Modellierung werden weitere sowie die bisher gewonnenen Ergebnisse über physikalisch-chemische Phänomene der YBCO-Zersetzung als auch Erfahrungen bei der Anwendung der "MultiScan" Software von Netzsch [18] eingesetzt. Schematisch wird das vorgeschlagene Modell in Abb. 9 dargestellt

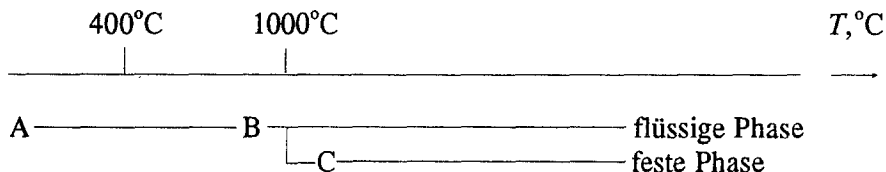


Abb. 9 Modell des Prozesses

Auf dem Weg "A-B-flüssige Phase" tritt aufgrund der Sauerstoffabspaltung ein Massenverlust auf, für das Entstehen der festen Phase aber ist Sauerstoff nötig (der Weg "A-B-C-feste Phase"). Auf dem Weg "B-C-feste Phase" ist kein

Massenverlust zu erwarten. Die Bildung der flüssigen Phase ist mit einem endothermen Effekt verbunden. Dagegen ist das Auskristallisieren der festen Phase ein exothermer Prozeß. Diese Betrachtungen müssen aber noch unter Berücksichtigung physikalischer Fakten und kinetischer Berechnungen nachgeprüft werden.

## Schlußbemerkungen

Die peritektische Zersetzung von YBCO kann man den Reaktionen mit den mehrstufigen und den verzweigten Verlauf zuordnen. Eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie (Friedman-Methode) vom Umsatzgrad sowie ein Einfluß der Heizrate auf die DTA-Peak-Fläche weisen deutlich darauf hin, daß keine einstufige Reaktion zur Prozeß-Beschreibung ausreicht. Das Entstehen dreiphasiger Produkte (gasförmiger Sauerstoff, feste  $Y_2BaCuO_5$ -Phase und flüssige  $BaO-CuO_x$  Phase) ist stark von Zeit und Temperatur abhängig. Das Wachstum von  $Y_2BaCuO_5$ -Kristallen wird auch durch die Korngröße des Ausgangsmaterials beeinflusst. Da diese Untersuchungen keine eindeutige Beschreibung des Reaktionsmechanismus gebracht haben, werden weitere kinetische Untersuchungen [20] unter streng kontrollierten Versuchsbedingungen vorgenommen.

\* \* \*

Die Arbeit wurde BMBF gefördert und durch Land NRW unterschützt.

## Literatur

- 1 S. Kimura, R. Shimpo und Y. Nakamura, *Jpn. J. Inst. Metals*, 56 (1992) 1145.
- 2 Y. Idemoto und K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29 (1990) 2729.
- 3 J. Plewa, H. Altenburg und J. Hauck, *Thermochim. Acta*, 255 (1995) 177.
- 4 C.-J. Kim, K.-B. Kim und G.-W. Hong, *Mater. Letters*, 21 (1994) 9.
- 5 N. Sakai, S. I. Yoo und M. Murakami, *J. Mater. Res.*, 10 (1995) 1611.
- 6 M. L. Griffith, R. T. Huffman und J. W. Halloran, *J. Mater. Res.*, 9 (1994) 1633.
- 7 R. L. Snyder, M. A. Rodriguez, B. J. Chen und D.P. Matheis, *Adv. in X-ray Analysis* (eds. C.S. Barrett et al.), Vol. 35 (1992) 623.
- 8 H. W. Zandbergen, R. Gronsky und G. Thomas, *Phys. Stat. Sol.*, 105 (1988) 207.
- 9 C.-J. Kim, K.-B. Kim und G.-W. Hong, *Physica C*, 243 (1995) 366.
- 10 A. M. Gadalla und T. Hegg, *Thermochim. Acta*, 145 (1989) 149.
- 11 A. Santaro, F. Reich, M. Marezio und R. J. Cava, *Physica C* 156 (1988) 693.
- 12 M. S. Islam und R. C. Bactzold, *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 299.
- 13 T. B. Tang und W. Lo, *Physica C*, 174 (1991) 463.
- 14 X. P. Jiang, J. S. Zhang, J. G. Huang, M. Jiang, G. W. Qiao, Z. Q. Hu und C. X. Shi, *Mater. Lett.*, 7 (1988) 250.
- 15 J. Šestak und N. Koga, *Thermochim. Acta*, 203 (1992) 321.
- 16 Z.-G. Fan, Y.-X. Zhuang, G. Yang, R. Shao und G.-F. Zhang, *J. Alloys Comp.*, 200 (1993) 33.
- 17 T. Umemura, K. Egawa, M. Wakata und K. Yoshizaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 (1989) L1945.
- 18 J. Opfermann, *Thermokinetic Analysis MultipleScan*, Netzsch, Selb 1993.
- 19 C.-J. Kim, K.-B. Kim und G.-W. Hong, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 1605.
- 20 J. Plewa, H. Altenburg und J. Opfermann, *J. Thermal Analysis* (in Vorbereitung).