

## Kristallisation der supraleitenden Bismut-Cupraten aus den Bismut-Gläser

J. Plewa <sup>a,\*</sup>, H. Altenburg <sup>a</sup>, J. Hauck <sup>b</sup> und D. Trinschek <sup>c</sup>

<sup>a</sup> *FH Münster, FB Chemieingenieurwesen, 4430-Steinfurt (Deutschland)*

<sup>b</sup> *Institut für Festkörperforschung, KFA Forschungszentrum Jülich, 5170-Jülich (Deutschland)*

<sup>c</sup> *Universität Bonn, Institut für Anorganische Chemie, 5300-Bonn (Deutschland)*

(Eingegangen am 10 Juni 1992)

### Zusammenfassung

Die massiven Proben von Bi-Supraleitern kann man nach der schmelzkeramischen Methode präparieren. Durch sehr schnelles Abschrecken auf Metall-Platten werden glasartige Plättchen hergestellt, wobei nur für  $n = 2-4$  der homologen Reihe  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$  völlig amorphe Präparate entstehen.

Die Umwandlungen, die während des Aufheizens auftreten, werden mit Hilfe der DTA/TG-Analyse untersucht. Das Verhalten aller Gläser ist sehr ähnlich und die Glasumwandlungs-Temperatur beträgt ca. 419°C. Die nachfolgende Kristallisations-Temperatur liegt im Bereich 440–490°C. Bei der Anwendung des Kissinger-Verfahrens wird die Kristallisations-Kinetik bestimmt, und die Aktivierungsenergie liegt im Bereich von 400–900 kJ mol<sup>-1</sup>.

Für die Cuprate mit  $n > 1$ , die bei 820°C nachbehandelt wurden, sind mit Hilfe elektrischer Messungen  $T_c$ -Werte von 80–90 K bestimmt worden. Die Bildung der Hoch-Temperatur-Phase mit  $T_c$  von 110 K läßt sich für die Probe mit  $n = 4$  nach der Behandlung bei 860–870°C feststellen. Die mehrphasigen Proben werden röntgenographisch untersucht. Die Reaktions-Sequenz, die zum Cuprat-Umsatz führt, wird gefunden. Als erstes kristallisiert die  $\text{Sr}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ -Phase, dann  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$  und/oder  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_{6+x}$  aus. Schon bei ca. 600°C bildet sich leicht  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ . Im Gegensatz dazu ist es schwer  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  herzustellen.

## Crystallisation of superconducting bismuth cuprates from bismuth glasses

### Abstract

Bulk samples of superconducting cuprates containing bismuth can be prepared using the melt-quenching method. Rapid quenching on metal plates resulted in the formation of glass

*Korrespondent:* J. Plewa, FH Münster, FB Chemieingenieurwesen, 4430-Steinfurt, Deutschland.

slab, but pure glass was obtained only for the  $n = 2-4$  members of the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$  family.

Transformations during heating of the glass specimens were studied by DTA/TG analysis. Glasses of all these materials show similar behaviour, with a single glass transition temperature  $T_g$  around  $419^\circ\text{C}$ . This is followed by a crystallization transition temperature  $T_{c1}$  in the range  $440-490^\circ\text{C}$ . Using the Kissinger procedure the kinetic parameters were determined. The activation energy ranged from 400 to  $900 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Critical temperatures ( $T_c$ ) of  $80-90 \text{ K}$  were confirmed by resistivity measurements on samples with  $n > 1$ , which had been formed by heat treatment at about  $820^\circ\text{C}$ . The formation of the high- $T_c$  phase ( $110 \text{ K}$ ) was detected in the sample for  $n = 4$  annealed at  $860-870^\circ\text{C}$ . Samples contained several phases which could be identified by X-ray diffraction. The reaction sequence to form cuprates was found to consist of the initial formation of the Bi glasses and the subsequent crystallization of the  $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_9$  phase, followed by  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$  and/or  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_{6+x}$ . At about  $600^\circ\text{C}$  the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+x}$  phase is readily formed. Preparation of the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  phase is difficult.

## EINLEITUNG

Die Präparationswege der keramischen Supraleiter führen durch die metallurgischen Verfahren, die sowohl pulverkeramisch wie auch schmelzkeramisch sind.

Pulverkeramische Verfahren gestatten, supraleitende Cuprate befriedigend gut umzusetzen. Leider bestehen die Pulver-Präparate aus einer Sammlung individueller Körner, die nur schlecht kontaktieren können. Die schwach leitenden Plätze, die auf den Korngrenzen auftreten, sind für die Verluste der elektrischen Leitfähigkeit von Pulver-Präparaten verantwortlich. Sie werden als "weak links" bezeichnet. Um diese negativen Einflüsse der Korngrenzen zu vermeiden, werden die schmelzkeramischen Verfahren entwickelt. Auf diesem Weg werden die schon umgesetzten Präparate geschmolzen und dann in Stäben, Röhren oder Platten geformt. Die Geschwindigkeit der Erstarrung entscheidet über den entstehenden festen Aggregatzustand, der kristallisch oder amorph sein kann. Während der freien (langsamen) Erstarrung an Luft kristallisieren meist verschieden einfache Phasen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen aus, die später weiter zum gewünschten Cuprat durchreagieren müssen.

Die Segregation in verschiedene zum Teil nichtsupraleitende Phasen und die Bildung der großen supraleitenden Kristalliten (einer Art von "weak links") führen zur Inhomogenität und auch zum Verlust der Leitfähigkeit. Die Arbeiten von Bock und Preisler [1, 2] zeigen die wesentlichen Vorteile dieses Guß-Verfahrens auf. Leider stören die einzeln ablaufenden Prozesse die Qualität der geformten Stücke.

Die sehr schnellerstarten Schmelzen sind glasartig. Die Gläser haben also keine Kristallstruktur, sondern einen niedrigen Grad an Ordnung ihrer Elemente. Als besonderer Vorteil weisen sie eine gleichmäßige Verteilung der Komponenten auf. Das porenfreie, homogene, massive, aber amorphe Material besteht aus einem Vorstoff (Precursor), der sich durch geeignete

Endbehandlung in gut umgesetzte Supraleiter unwandeln kann. Der ganze Prozess läuft nacheinander schrittweise ab. Mit Hilfe der DTA kann man die einzelnen Schritte beobachten und dank der Röntgenbeugungsanalyse identifizieren. In mehreren Aufsätzen ist über die Kristallisation aus den Bi–Sr–Ca–Cu–O Gläsern berichtet worden [3–9].

Diese Arbeit gibt einen Beitrag zum Verständnis von in festem Zustand ablaufenden Prozessen, die zu den supraleitenden Bismut-Cupraten führen.

#### GLASUMWANDLUNG UND KRISTALLISATION

Es ist bekannt, daß die Gläser bei erhöhter Temperatur besondere Umwandlungen erfahren. Die ablaufenden Prozesse bedeuten Übergänge von amorphen zum kristallinen Zustand und sind mit einer Wärmeabgabe verbunden. Diese Übergänge erfolgen von einer metastabilen Phase (Glas) zu einem anderen metastabilen Zustand (unterkühlte Flüssigkeit), d.h. eine Glasumwandlung und weiter zu der stabilen kristallinen Phase, d.h. die Kristallisation. Die Umwandlungstemperaturen sind anschauliche Maße dieser Vorgänge, die kinetischen Charakter besitzen (sie sind von der Heizrate und von der "Probenbiographie" abhängig). Aber bei der Glasumwandlungstemperatur  $T_g$  erfährt die spezifische Wärmekapazität (sowie der Ausdehnungskoeffizient) einen Sprung. Aus diesem Grund wird die Glasumwandlung als "eine kinetische Umwandlung der zweiten Art" [10] betrachtet. In dem Grenzfall nimmt das  $T_g$  einen Wert  $T_0$  an, der schon einen thermodynamischen Charakter (mit  $T_0 < T_g$ ) besitzt [11].

Die spezifische Wärmekapazität von glasartigen Phasen bzw. von den glasartigen Bismut-Cupraten wurden im einzelnen gemessen [12, 13]. In Anlehnung an die Literaturdaten [12–15] wird in der Abb. 1 der Verlauf der spezifischen Wärmekapazität  $C_p$  gegen die Temperatur  $T$  dargestellt. Für das Glas weist das  $C_p$  immer die höchsten Werte auf. In der Abb. 2 werden die Enthalpie-Verläufe dargestellt, die den metastabilen Zuständen (Glas und unterkühlte Flüssigkeit) und dem stabilen Zustand (kristalline Phase) gelten. Bei der Glastemperatur  $T_g$  weist die Enthalpie-Kurve einen Knick auf. Andere Eigenschaften wie z.B. das spezifische Volumen oder der elektrische Widerstand erfahren bei  $T_g$  auch einen Knick.

Bei der Kristallisationstemperatur  $T_x$  erfährt die Enthalpie eine sprunghafte Änderung. Der Kristallisations-Effekt ist klar meßbar, und die Kinetik der Kristallisation kann mit Hilfe der DTA-Methode bestimmt werden.

#### HOMOLOGENE REIHE VON BISMUT-CUPRATEN

Bismut-Cuprate wurden erst 1987 durch die Gruppe von Michel und Raveau [16] präpariert. Aber über die supraleitenden Eigenschaften von Bismut-Cupraten (mit  $T_c$  über 100 K) haben erst Wissenschaftler der

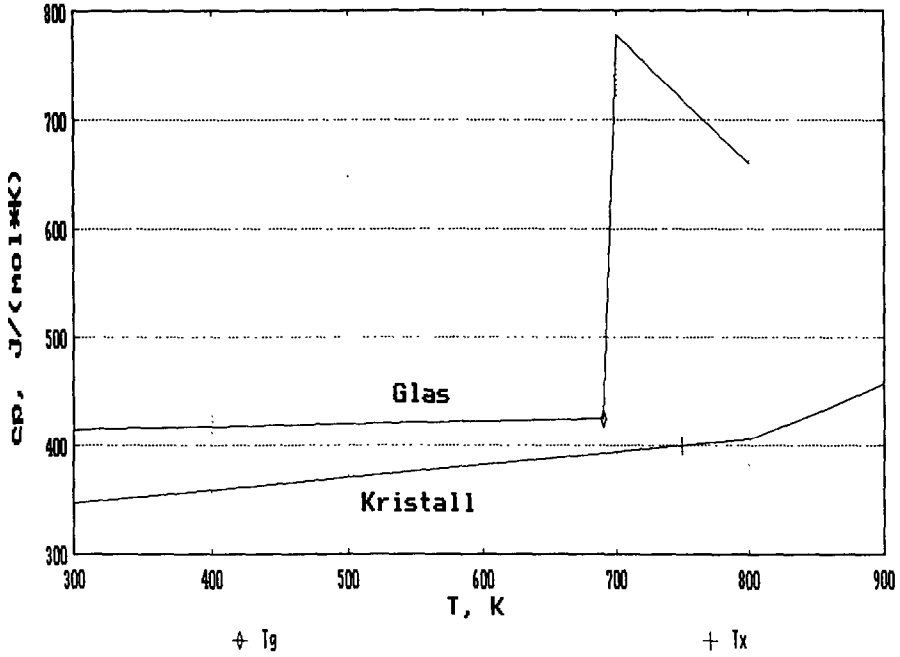


Abb. 1. Spezifische Wärmekapazität gegen Temperatur der 2212-Phase.

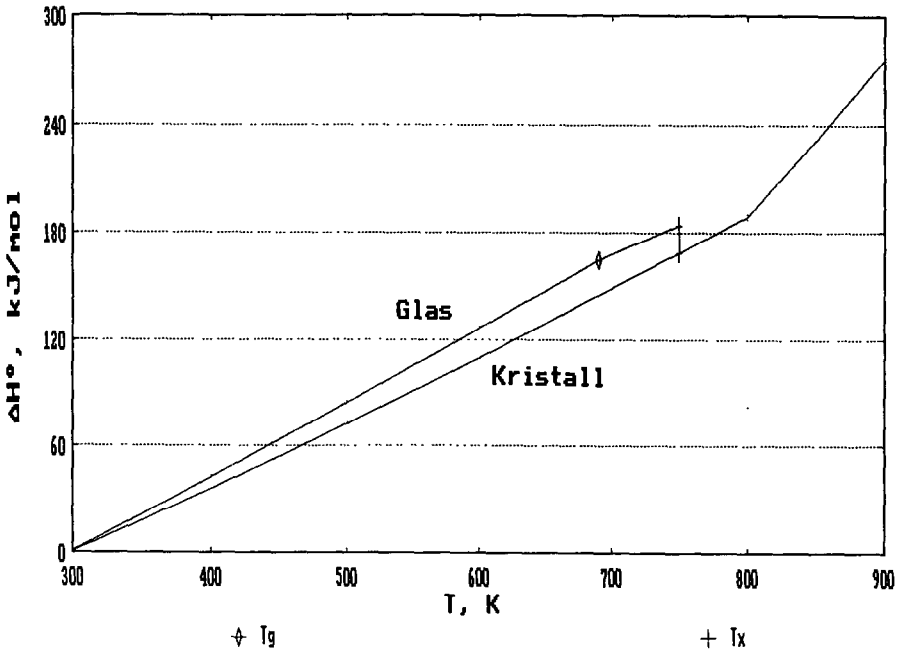


Abb. 2. Enthalpieänderung gegen Temperature der 2212-Phase.

Maeda-Gruppe berichtet [17]. Es sind schon über ein Dutzend Bismut-Cuprate bekannt, die eine Perowskit-verwandte Struktur haben. Zu der Bismut-Familie (BSCCO) gehören in der ersten Linie Vertreter der homologenen Reihe



mit  $n = 1-5$  [18]. Aus dieser Reihe hat für die  $n = 3$  die sogenannte 2223-Phase ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ ) den zweithöchsten  $T_c$ -Wert, und zwar über 100 K. Die Struktur dieser Cupraten kann man formal durch die zwei Bauelemente realisieren, und zwar durch die Perowskit-ähnliche Einheit ( $\text{ACuO}_{3+x}$ ) und durch die Kochsalz-ähnliche Einheit ( $\text{A}'\text{O}$ ). Die allgemeine Formel lautet [19]



In der Formel (2) ist  $n$  gleich der Menge von Kupferatomen und  $m$  beträgt drei.

Die Strukturen können auch als eindimensionale Kombination der einzelnen Schichten dargestellt werden (Abb. 3). Unter jeder "Plattstruktur" wird eine Bausequenz genannt. Es ist zu bemerken, daß pyramidale, Perowskit-ähnliche Schichten durch die Calcium-Atome getrennt werden.

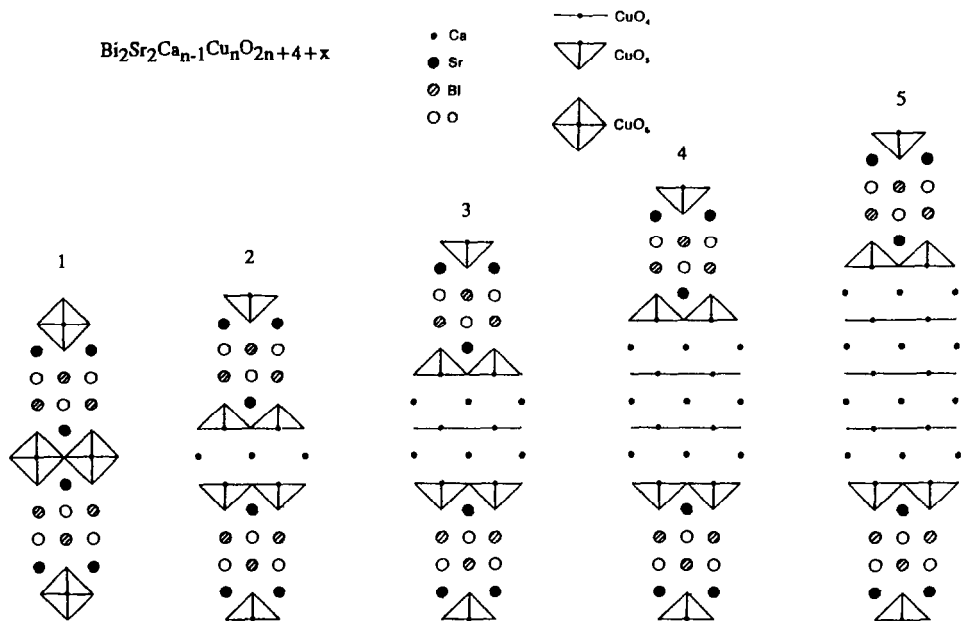


Abb. 3. Strukturen von Bismut-Cupraten aus der homologenen Reihe  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$  mit  $n = 1-5$ .

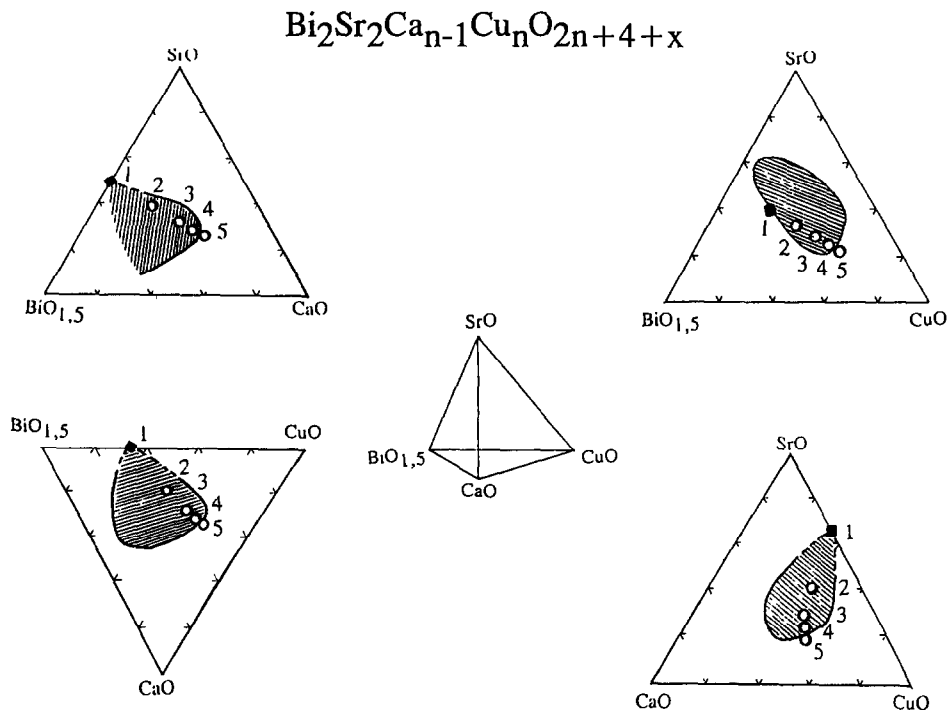


Abb. 4. Glasförmige Bereiche im System  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SrO}$ - $\text{CaO}$ - $\text{CuO}$  nach [20, 21].

#### GLASFÖRMIGE BEREICHE IM SYSTEM Bi-Sr-Ca-Cu-O

Eine Anwendung des Schnellabschreckverfahrens gestattet die Herstellung amorpher Präparate. Üblicherweise liegen dabei die technisch erreichbaren Abkühlraten im Bereich  $10^2$ – $10^3 \text{ K s}^{-1}$ . Das reicht nicht immer aus, vollständig amorphe Präparate zu erzeugen.

Komatsu und Matusita [20] und Miayi u.a. [21] haben die glasförmigen Zonen für Bismut-Cuprate bestimmt (Abb. 4). Fast alle bekannten Bismut-Cuprate liegen in dieser Zone. Nur die 2201-Probe (Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ ) sitzt auf dem Rand (teilweise glasartig). Die 2245-Probe (Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{14+x}$ ) liegt leider draußen und enthält nach dem Abschrecken kristalline Phase. Dieser Befund wird klar experimentell bestätigt. In der Abb. 5 werden die Röntgenaufnahmen von abgeschreckten Proben gezeigt. Fast alle Proben sind glasartig, nur die 2201-Probe und die 2245-Probe enthalten auch kristalline Phasen.

#### PRÄPARATIONS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Die glasartigen Bismut-Präparate der homologen Reihe  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$  werden nach dem schmelzkeramischen Verfahren erzeugt. Die stöchiometrischen Mengen der Ausgangssubstanzen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CuO}$  (alle von Merck) werden innig vermengt und

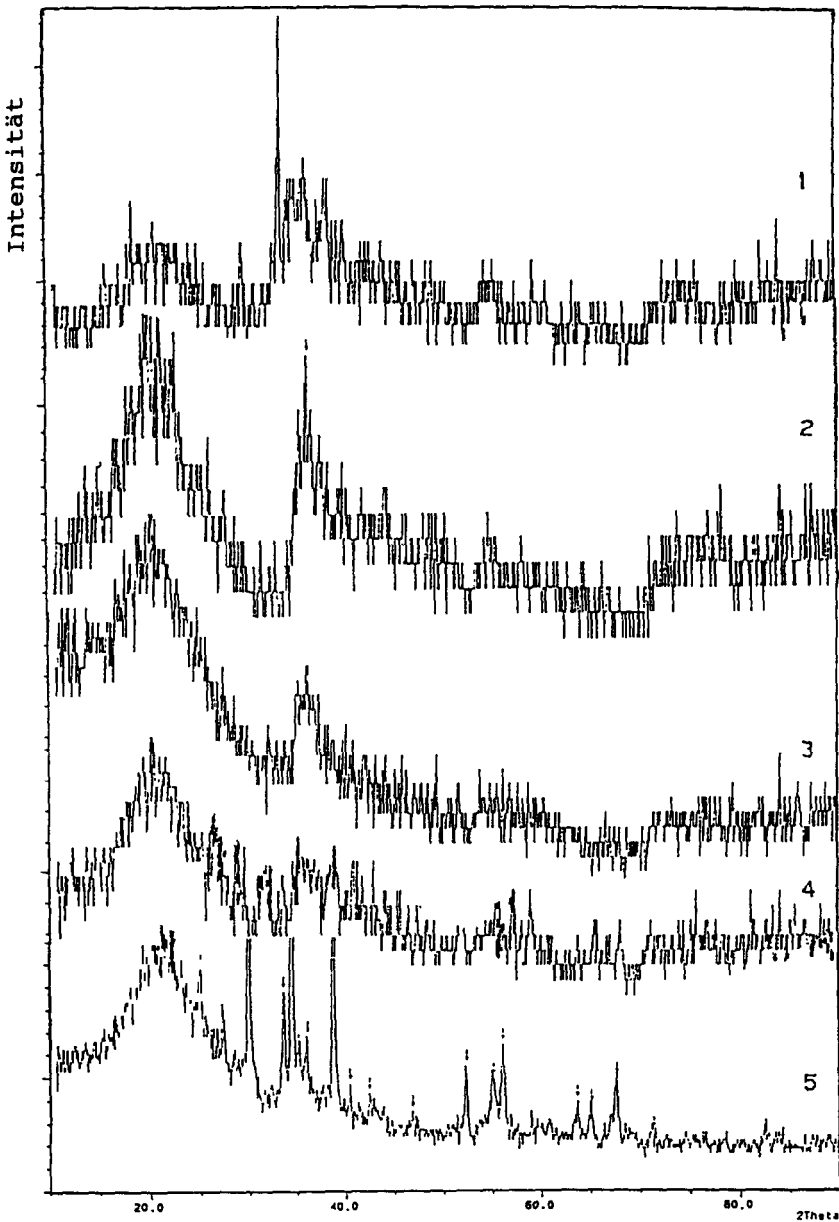


Abb. 5. Röntgenbeugungsaufnahme von abgeschreckten Präparaten.

zweimal 24–36 h bei 750–800°C gegläht. Dazwischen und danach werden die Präparate gemörsert. Die umgesetzten Cuprate werden dann bei 1200°C im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel geschmolzen und durch das Abpressen mit Kuper-Platten sehr schnell zum Erstarrung gebracht. Das Reaktionsprodukt besteht aus glänzenden, schwarzen, bis 2 mm dicken Platten. Es wird röntgenographisch mit Stoe- und Phillips-Geräten, thermisch mit der

kombinierten DTA/TG von Netzsch und elektrisch nach der vier-Punkt Methode (eigene Konstruktion) untersucht. Die Kristallisationskinetik erfolgte mittels der DTA-Analyse und wird mit dem Kissinger-Verfahren [22, 23] bestimmt.

#### THERMISCHE CHARAKTERISTIKA

In der Abb. 6 werden TG- und DTA-Charakteristika von den überprüften Gläsern verglichen. Dabei werden die charakteristischen Temperaturen ( $T_g$ ,  $T_x$  und  $T_i$ ) gekennzeichnet. Diese Werte sind annähernd reproduzierbar. Die Kristallisation zeigt exotherme Effekte, wobei die Gläser sich bei den Temperaturen  $T_{x1}$ – $T_{x2}$  scheinbar schwach oxidieren. Es ist zu bemerken, daß die 2201-Probe nur sehr kleine und die 2245-Probe keine exothermen Effekte zeigen. Die beiden Präparate enthalten kristalline Phasen. In der Tabelle 1 sind DTA-Ergebnisse übersichtlich zusammengestellt.

#### EINFLUSS DER EXPERIMENTELLEN BEDINGUNGEN

##### *Oxidationsprozeß*

Bismut-Gläser sind üblicherweise sauerstoffarm. Während des Schmelzprozesses wird eine bedeutsame Menge des Sauerstoffes abgespalten. Der formelle Sauerstoffgehalt der Gläser wird in der Tabelle 1 angegeben.

Bei dem Aufheizen in Luft, oxidieren die Präparate und erreichen (unter diesen Bedingungen) einen maximalen Sauerstoffgehalt bei etwa 700°C. In der Abb. 7 wird gezeigt, daß die schnellste Massenzunahme der Präparate zwischen 450 und 500°C stattfindet. Dieser Temperaturbereich entspricht den Temperaturen erster exothermer Peaks (Temperaturen  $T_{x1}$ ). In diesem Zusammenhang ist es wichtig, daß die Kristallisation und die Oxidation gleichzeitig ablaufen.

Die auskristallisierte Phase absorbiert relativ stark den Sauerstoff. Bei ungenügendem Sauerstoffgehalt kristallisieren Fremdphasen mit zum Teil einwertigem Kuper aus.

##### *Einfluß der Heizrate*

Die charakteristischen Temperaturen ( $T_g$  und  $T_x$ ) hängen von der Heizrate ab. In der Abb. 8 werden beispielsweise die DTA-Kurven von der 2212-Probe und von der 2223-Probe gezeigt. Mit steigender Heizrate nehmen die  $T_x$ -Werte zu. Der erste Kristallisations-Übergang erfolgt zwischen 420 und 500°C. In diesem Bereich bilden sich zuerst kristalline Phasen.



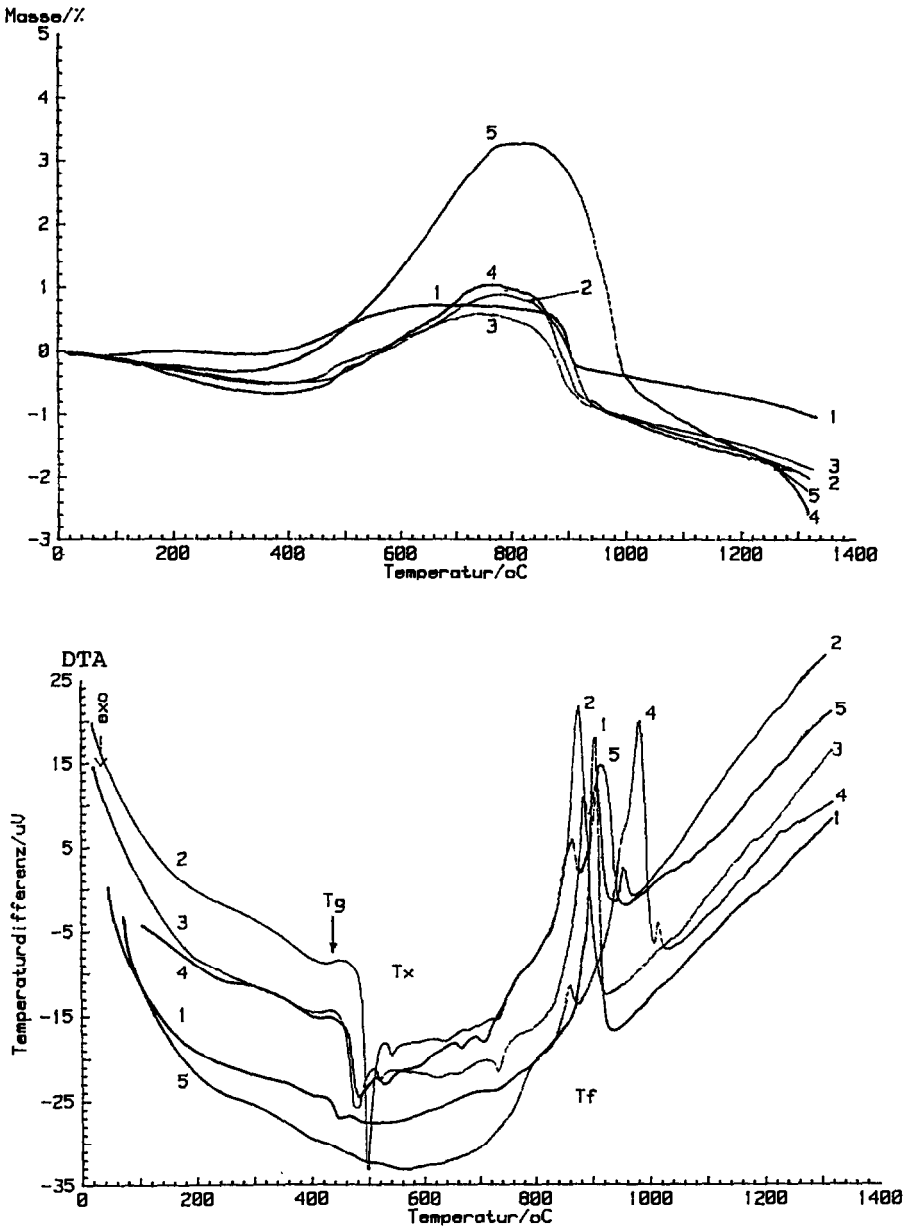


Abb. 6. TG- und DTA-Charakteristika von glasartigen Proben mit unterschiedlichen Kupfer-Gehalt,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Aus den untersuchungen der Kristallisation bei den verschiedenen Heizraten kann man eine Aussage über die Kinetik des Prozesses machen. Nach Kissinger [22] geht die Aktivierungsenergie aus der DTA-Peak-Temperatur von der Heizrate hervor. Bei der Ableitung der entsprechenden Gleichung werden die drei wichtigen Annahmen gemacht: die

TABELLE 1

Charakteristische Temperaturen der Glas- und Kristallisationsumwandlungen von  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$  (Heizrate  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , Einwaage 100 mg) <sup>a</sup>

n	x	Argon				Luft				Sauerstoff			
		$T_g$	$T_{x1}$	$T_{x2}$	$T_{x3}$	$T_g$	$T_{x1}$	$T_{x2}$	$T_{x3}$	$T_g$	$T_{x1}$	$T_{x2}$	$T_{x3}$
1	-0.39	410	443	-	-	419	446	-	-	416	445	(491)	-
2	-0.70	420	496	-	663	419	496	541	738	424	498	544	740
3	-1.18	419	472	-	656	419	475	520	733	416	474	525	737
4	-0.95	418	482	518	667	420	482	526	666	420	482	526	668
					(810)				705				711

<sup>a</sup>  $T_g$ , Temperatur am Wendepunkt  $T_x$ , Peak-Temperatur.

DTA-Peak Höhe ist proportional zu der augenblicklichen Reaktionsgeschwindigkeit. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist in dem DTA-Peak-Maximum ( $T_x$ ) maximal. Die ganze Kinetik wird durch die Keimbildung und das Kristallwachstum bestimmt.

Die mathematische Beschreibung der Kristallisation geht dann aus der folgenden Gleichung hervor [23]:

$$\ln[T_x^2/\beta] = \text{const.} + E_a/RT_x \quad (3)$$

wobei  $T_x$  die Peak Temperature des exothermen DTA-Peaks,  $\beta$  die Heizrate,  $E_a$  die Aktivierungsenergie und  $R$  die Gaskonstante vorstellt.

Bei der Anwendung der Gleichung (3) werden aus der Abhängigkeit der Peak-Temperatur von der Heizrate eine Aktivierungsenergie berechnet. Die Abb. 9 zeigt daß die experimentellen Werte gut die Formel (3) wiedergeben.

Die Gläser aus den homologen Reihen  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$  weisen unterschiedliche Mengen der exothermen Umwandlungen auf: 2201 nur einen, 2212 und 2223 schon drei und 2234 bis vier Effekte. In der Tabelle 2 werden die  $E_a$ -Werte von allen Proben zusammengestellt. Die Aktivierungsenergie ändert sich mit der Zusammensetzung der Cuprate und steigt mit zunehmenden Umwandlungen.

### *Einfluß der Atmosphäre*

Die glasartigen Bismut-Präparate sind sauerstoffarm und enthalten ca. 80% einwertiges Kupfer (für die Annahme  $\text{Bi}^{3+}$ ). Bei dem Aufheizen oxidieren sie und die beiden Prozesse Kristallisation und Oxidation laufen parallel ab. In der Abb. 6 wird der Vergleich der TG-Kurven von allen pulverisierten Präparaten in Luft dargestellt. In dem Temperaturbereich der ersten exothermen DTA-Peaks d.h. 420–500°C findet nur eine schwache aber schnelle Massenzunahme statt. Der Einfluß der Atmosphäre

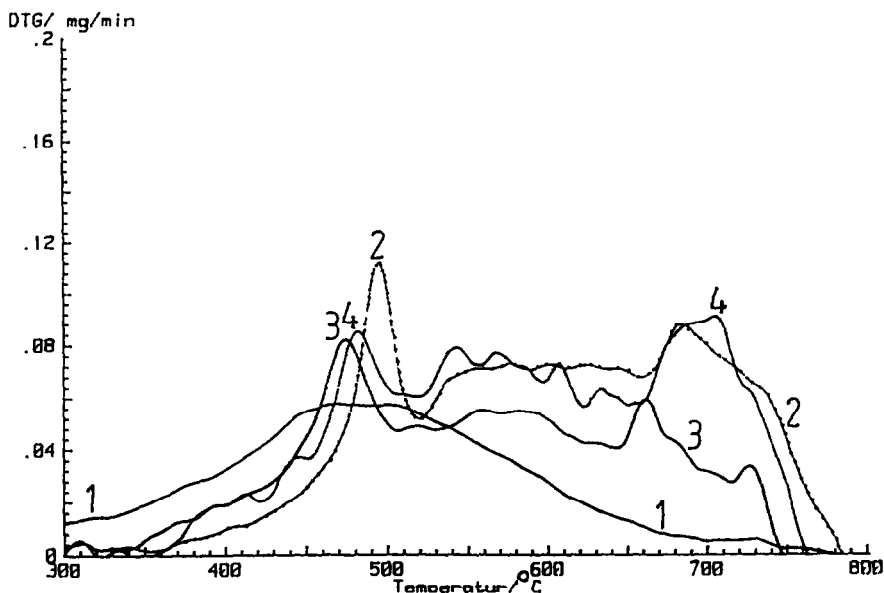
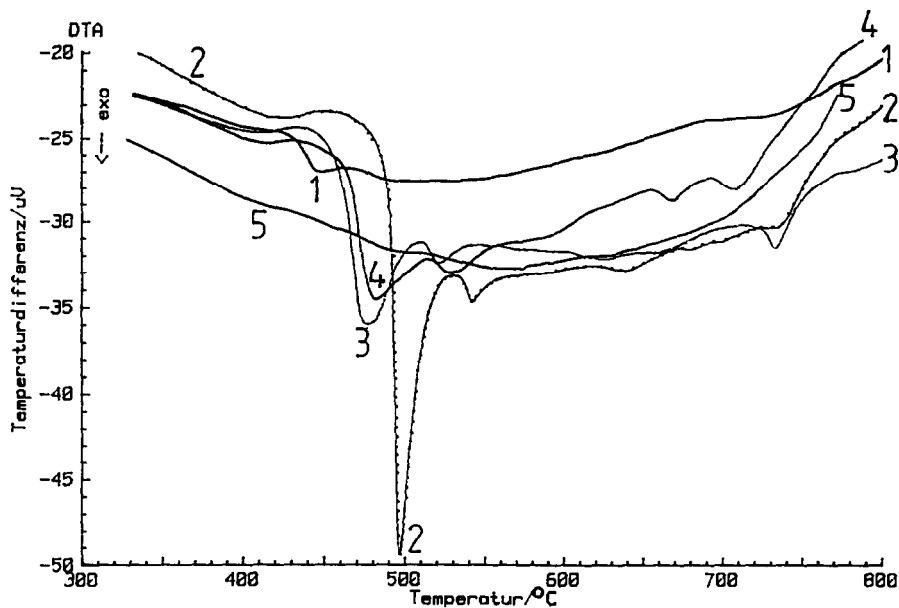


Abb. 7. DTA- und DTG-Kurven von glasartigen Proben mit  $n = 1-5$ ,  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

auf die Kristallisation für die 2212-Probe und für die 2223-Probe wird in der Abb. 10 graphisch gezeigt. Die Tabelle 1 enthält auch diese Angaben d.h. die charakteristischen Temperaturen von allen Präparaten. Es ist zu bemerken daß die ersten beiden charakteristischen Temperaturen  $T_g$  und  $T_x$  innerhalb der Meßgenauigkeit nicht vom Sauerstoffpartialdruck abhängen.

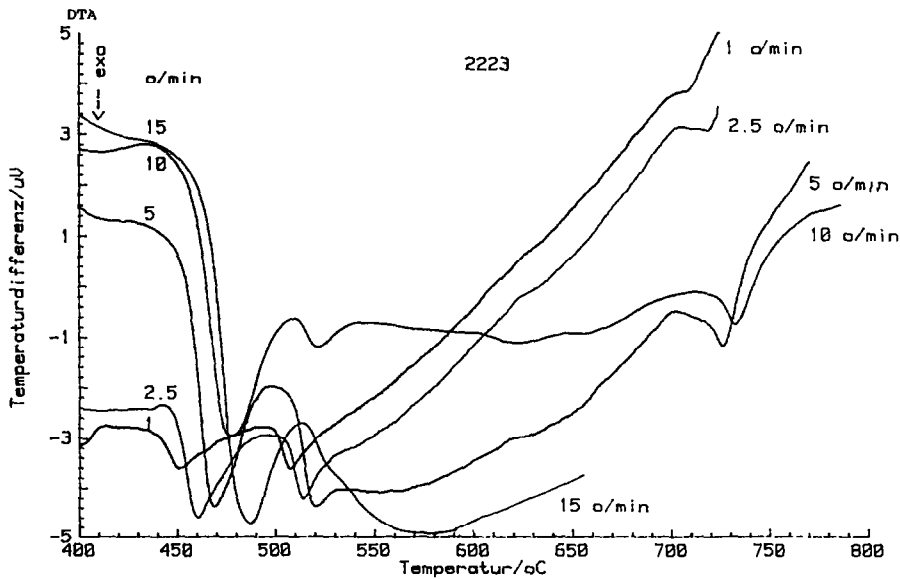
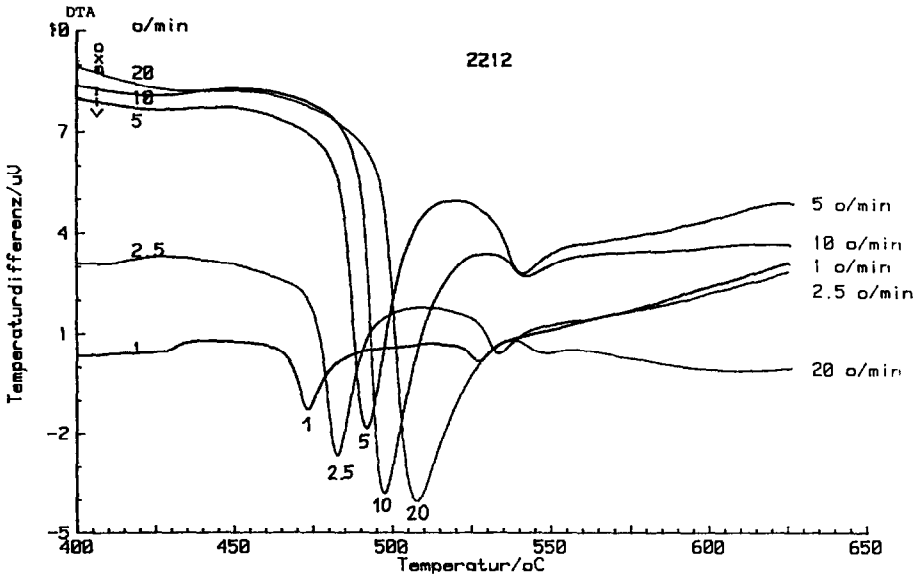


Abb. 8. Einfluß der Heizrate auf die Kristallisation in der 2212- und 2223-Proben.

Die zweite Peak-Temperatur hängt deutlicher von der Atmosphäre ab. In Argon ist der  $T_{x2}$ -Wert verschwunden. Der dritte DTA-Peak liegt in der sauerstofffreien Atmosphäre tiefer als für Luft oder Sauerstoff.

#### *Einfluß der Verunreinigungen*

Die geschmolzenen Cuprate greifen alle Tiegelmaterialien stark an. Es ist schon bekannt, daß manche Elemente (Al, Sn, Mg, Ca) sich in die

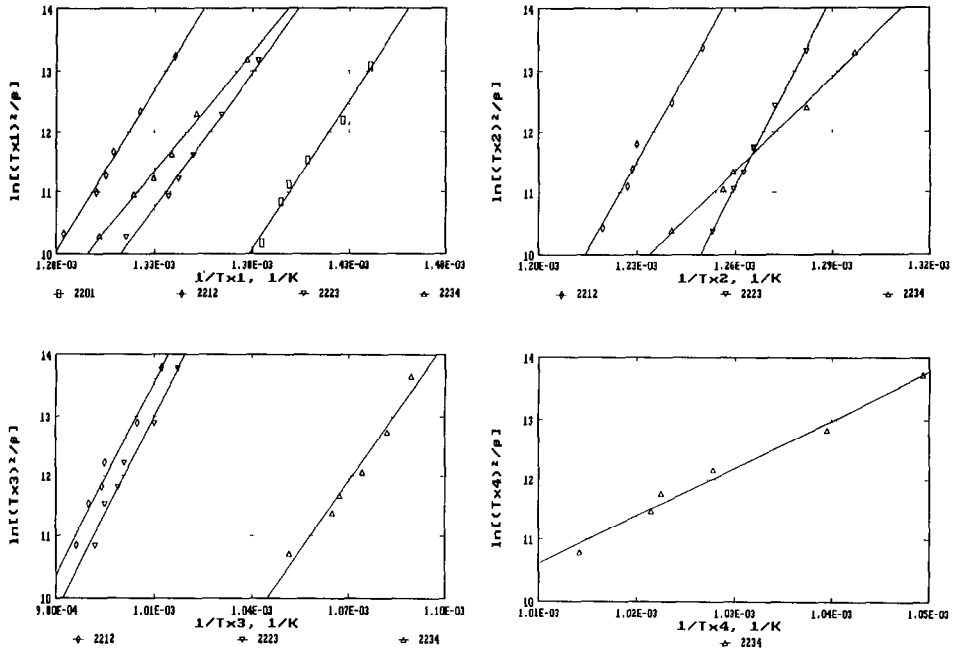


Abb. 9. Arrhenius'sche Abhängigkeit der Kristallisationstemperaturen  $T_{x1}$ – $T_{x4}$  von der Heizrate  $\beta$  für die 2201-, 2212-, 2223- und 2234-Proben.

Cuprat-Struktur einbauen. Sowohl das Aluminium als auch andere lösen sich in den Cuprat-Schmelzen. In der Abb. 11 werden die DTA-Kurven gezeigt, die von Gläsern mit unterschiedlichem Aluminium-Gehalt kommen. Die Probe mit dem höheren Aluminium-Gehalt zeigt einen stärkeren exothermen Effekt im Vergleich zu anderen Proben. Eine Erhöhung des Calcium-Gehaltes verschiebt die Kristallisation zu tieferen Temperaturen (Abb. 11).

ELEKTRISCHER WIDERSTAND

Für die glasartigen Präparate wie auch für die kristallinen Proben, den nach der thermischen Nachbehandlung bei 820 und 870°C erzeugt wurden,

TABELLE 2

Aktivierungsenergie (kJ mol<sup>-1</sup>) der Kristallisation ( $\delta E_a \approx \pm 50$  kJ mol<sup>-1</sup>)

Probe	Exotherme Peak mit $T_x$ -Temperatur			
	$T_{x1}$	$T_{x2}$	$T_{x3}$	$T_{x4}$
2201	387	–	–	–
2212	438	788	882	–
2223	366	834	897	–
2234	266	427	668	658

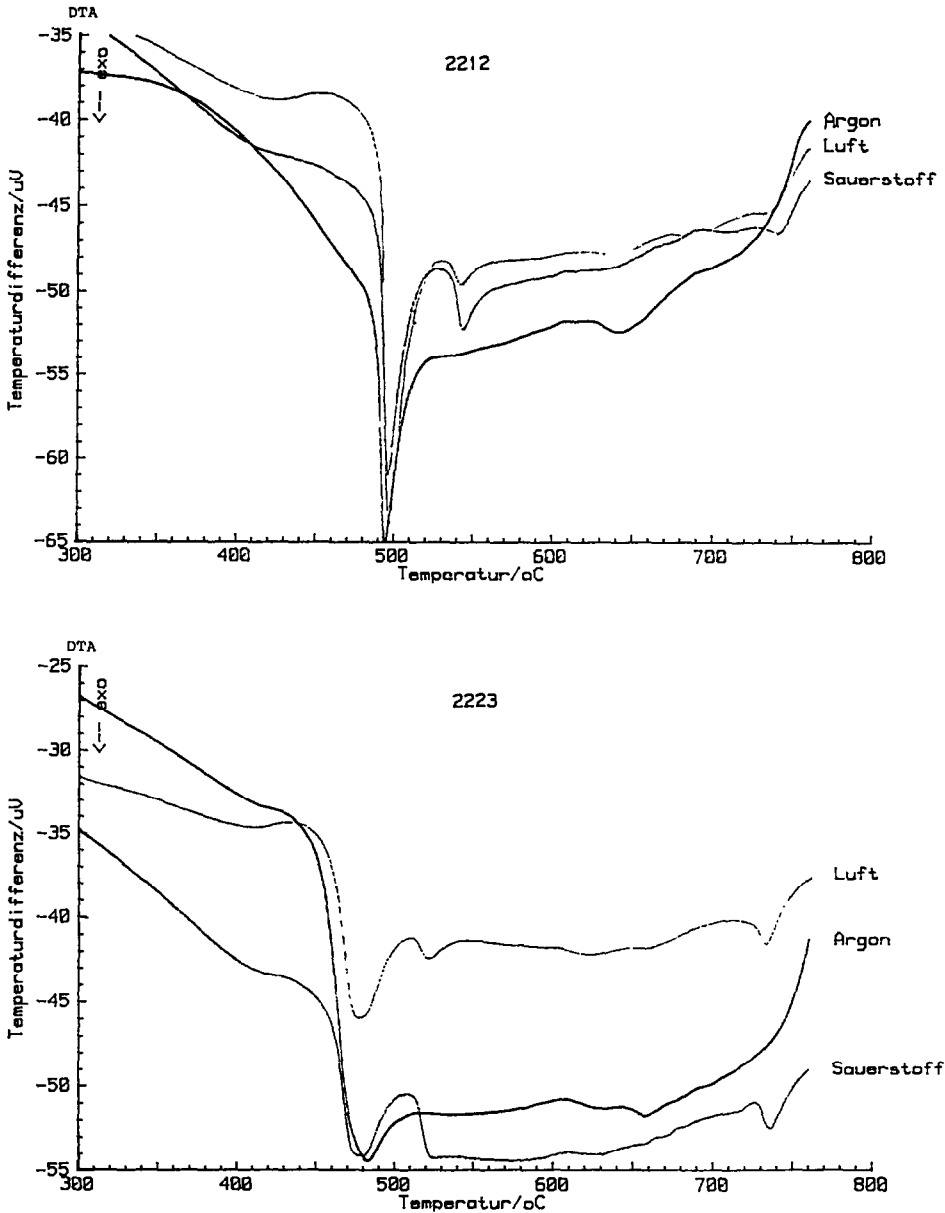


Abb. 10. Einfluß der Gasatmosphäre auf die Kristallisation in der 2212- und 2223-Proben.

werden Messungen des elektrischen Widerstandes ausgeführt. Bei Raumtemperatur liegt der Widerstand von glasartigen Präparaten im Bereich  $10^5$ – $10^7 \Omega \text{ cm}$ . Diese Werte werden nach der thermischen Nachbehandlung bis auf  $10^{-1} \Omega \text{ cm}$  erniedrigt. Die  $T_c$ -Messungen werden nach der Vier-Punkt-Methode durchgeführt. Die Ergebnisse stellt die Abb. 12 dar.

Die Proben, die bei  $820^\circ\text{C}$  an Luft nachbehandelt wurden, zeigen den

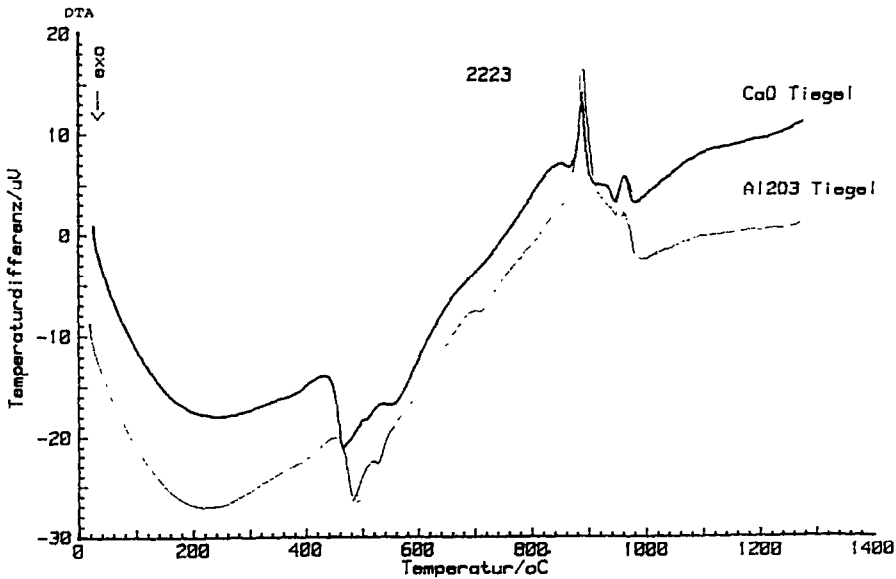
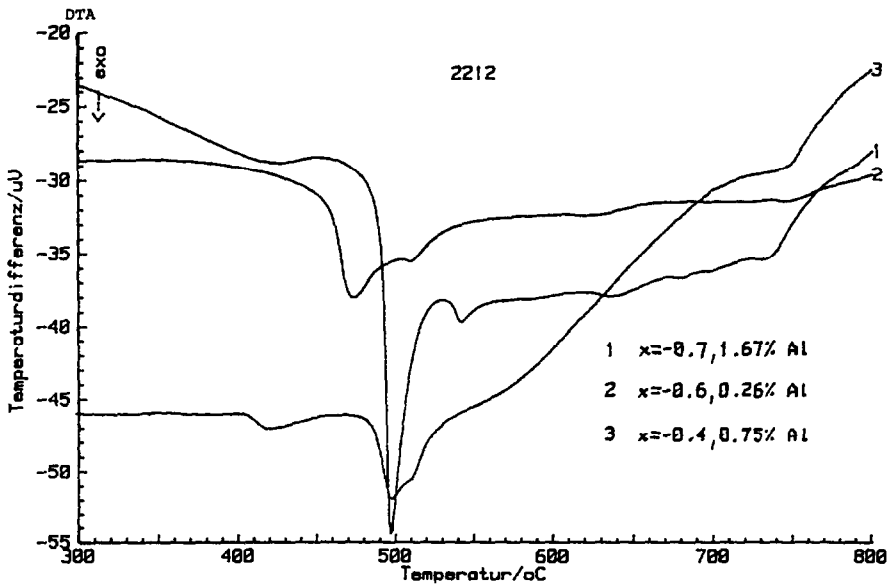


Abb. 11. Einfluß der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verunreinigungen auf die Kristallisation in der 2212- und 2223-Proben.

$T_c$ -Wert zwischen 80 und 90 K. Nur die 2234-Probe, die bei 870°C gegläht wurde, weist auch den höchsten  $T_c$ -Wert auf (über 100 K). Kie Präparate aus der Nachbehandlung über 870°C zeigen keine Sprungtemperatur.

#### PHASENANALYSE

Mittels der Röntgenbeugungsanalyse wird die Phasenzusammensetzung der nachbehandelten Präparate ermittelt.

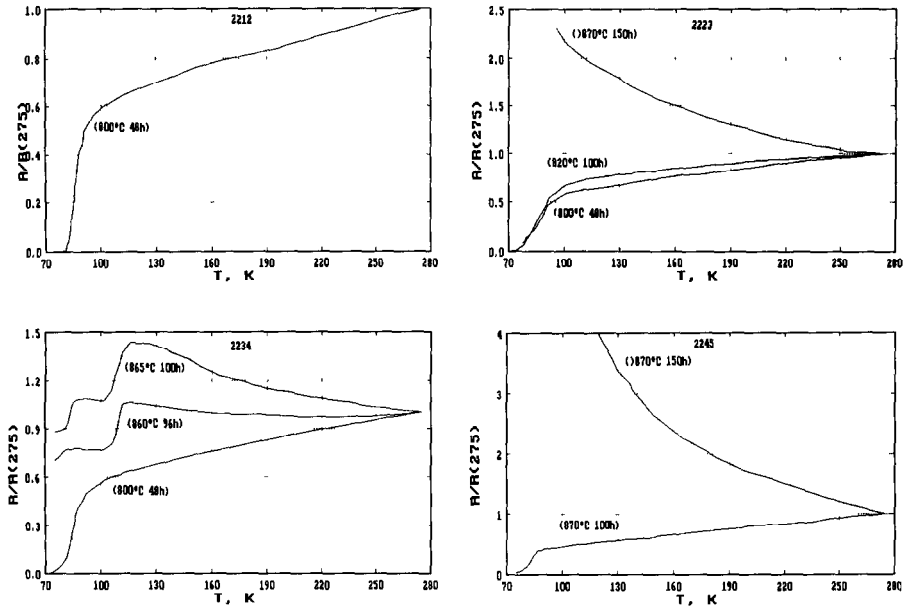


Abb. 12. Elektrischer Widerstand gegen Temperatur für die nachbehandelten 2212-, 2223-, 2234- und 2245-Proben.

Die Ergebnisse enthält Tabelle 3. Schon bei 450°C bildet sich die 2201-Phase ( $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_{6+x}$ ), wobei angenommen wurde, daß Strontium teilweise durch Calcium substituiert ist. Die 2212-Phase ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ ) tritt schon bei 600°C bzw. bei 450°C für  $n = 4$  und 5 auf. Die hochtemperatur-supraleitende Bismut 2223-Phase ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ ) bildet sich bei über 860°C, befriedigend für  $n = 4$ . Die Zusammensetzung mit  $n = 4$  erwies sich als besonders interessant, weil es dann gelungen ist, die höchsten  $T_c$ -Werte der 2223-Phase zu erhalten. Die bei 820–870°C getemperten Proben enthalten einen für das  $T_c$  günstigen Sauerstoffgehalt. Der Anteil von dreiwertigem Kupfer (Bismut als  $\text{Bi}^{3+}$ ) in allen Proben liegt unter 5%. Die längere Behandlungszeit bei höheren Temperaturen führt zu einer ungünstigen CuO-Bildung.

#### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Der glaskeramische Präparationsweg gibt eine Möglichkeit, massive Supraleiter zu erzeugen.

Das Glas kann man im System  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SrO--CaO--CuO}$  mittels des schnellen Abschreckens besonders gut bekommen. Durch eine entsprechende Nachbehandlung der Gläser entstehen kristalline Phasen bzw. supraleitende Bismut-Cuprate.

Die in dem Festkörper ablaufenden Vorgänge sind Keimbildungs-,



TABELLE 3

Die nach der thermischen Nachbehandlung auftretenden Phasen (Strahlung CuK $\alpha$ )

Cu-Menge	Behandlung		Auf tretende Phasen <sup>a</sup>									Unbekannte Linie (4 $\Theta$ )
	(°C)	(h)	CU	CA	R1	R2	CS	2111	2212	2223		
1	–	–							xt?			37.5, 44.0
1	450	18							xxt			31.4, 38.0
1	450	72			x				xt			
1	550	18							xxxxt			14.3, 69.4
1	600	48							xxxxt			14.0, 111.0
1	820	18							xxxo			
1	870	150							xxxo			
2	450	72							xxt			
2	550	18	x						xxxxt			63.0
2	550	48	x						xxxxt			63.5
2	600	48	x						xxt	xt		64.0, 72.5
2	800	18							xxo	xxo		72.5
2	820	72								xxxo		60.8
2	870	150	x							xxxo		80.2
3	450	12				x			xt			23.2, 96.5
3	450	24				x			xxt	xt		
3	450	72				x			xxt	xt		23.2, 72.9
3	550	48						x	xxt	xt		44.0
3	600	48						x		xxt		64.0
3	800	72	x					x	xo	xxo		61.0
3	820	48						x		xxxo		61.0, 109.0
3	860	100							xxo	xxo	xxo	
3	860	150							xxo	xxo		103.5
3	870	150	x						xxo	xxo		103.9
4	450	12		x		x	x		xxt			63.5, 65.4
4	600	48				x			xxt	xt		23.4, 33.1
4	800	48				x				xxxo		23.4, 33.1
4	820	18								xxxo		
4	860	96								xxo	xxxo	
4	860	150	xx								xxo	72.0, 93.5
4	865	100							xo	xxo	xxo	54.5, 117.0
4	870	150	x						xo	xxo	xxo?	23.0, 77.0
5	–	–	xx2	xx					xt?			
5	600	48	xx				x		xt?			50.0, 51.0
5	820	48	xx							xxxo	xo?	132.5
5	860	150	xx						xo	xxo		80.0, 117.0
5	870	150	xx						xo	xxo		

<sup>a</sup> CU, CuO; 2, Cu<sub>2</sub>O; CA, CaO; CS, (Ca, Sr)CuO<sub>2</sub>; R1, Sr<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub>; R2, Sr<sub>6</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>9</sub>; o, orthorhombisch; t, tetragonal; xxx, viel; xx, mittel; x, wenig; ?, Gitterparameterverzerrung.

Wachstums- und Transportprozesse, die miteinander verknüpft sind. Diese Prozesse führen zum Aufbau der Körner von supraleitenden Verbindungen, die gut miteinander verbunden sind. Obwohl in der nachbehandelten Glas-Keramik weniger Korngrenzen als in der Pulver-Keramik auftreten, sind "weak links" weiter anwesend. Es geht um eine unterschiedliche Orientierung von Kristalliten und um Verunreinigungen.

Die oben gezeigten experimentellen Ergebnisse erlauben einen weiteren Einblick in das glaskeramische Verfahren. Eine Entwicklung dieses Verfahrens kann zu wesentlichen Fortschritten in der Erzeugung von Drähten und Dickschichten führen. Für die in der Abb. 3 dargestellten glasförmigen Bereiche im  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$ -System gelten die beim Abpressen technisch erreichbaren Abkühlraten.

Die 2201-Probe ( $n = 1$ ) ist teilweise glasartig und enthält eine kleine Menge von der tetragonalen 2201-Phase. Sato u.a. [24] haben nachgewiesen, daß die glasartige 2201-Probe auf der Oberfläche amorph und im Inneren die kristalline Phasen  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  enthält. Wir haben diese Phasen nicht gefunden. Der kleine Kristallisations-Peak liegt am Anfang des Temperaturbereiches, in denen eine lokale maximale Massenzunahme an Luft auftritt. Dies bedeutet, daß nach der Kristallisation bei  $443^\circ\text{C}$  eine schnelle Oxidation schon bei  $450\text{--}520^\circ\text{C}$  stattfindet. Der Vergleich der DTA-Ergebnisse (Tabelle 1) der 2201-Probe, die bei verschiedenen Gasatmosphären ermittelt wurden, zeigt daß eine Sauerstoffatmosphäre bei der Kristallisation nicht unbedingt nötig ist. Das Sauerstoff-Eindringen von der Atmosphäre in die Glas-Probe ist aber sehr langsam. Nach Zheng und Mackenzie [25] kann der Sauerstoff am Kristallisations-Anfang vom Rest-Glas kommen. Die Aktivierungs-energie der Kristallisation ist recht groß und beträgt  $387\text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieser Wert ist vergleichbar mit Literaturdaten. Die entstehende 2201-Phase ist bei  $600^\circ\text{C}$  tetragonal und bei  $800^\circ\text{C}$  schon orthorhombisch.

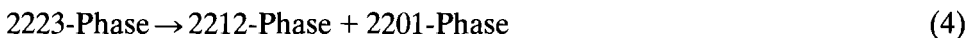
Die 2212-Probe ist völlig glasartig und zeigt den größten Kristallisations-Peak. Die zuerst auskristallisierte Phase ist auch 2201 bzw. die 2201-Phase mit dem Teilersatz von Strontium durch Calcium. Diesmal liegt der DTA-Peak genau bei der Temperatur des DTG-Peak.

Eine schnelle Oxidation läuft während der Kristallisation ab. Die  $T_x$ -Werte sind von der Sauerstoffatmosphäre unabhängig d.h. ähnlich wie bei der 2201-Probe ist bei der Primär-Kristallisation der Sauerstoff nicht unbedingt nötig. Bei der Fortsetzung des Aufheizens zeigt die 2212-Probe noch zwei exotherme Effekte, deren Lage von der Sauerstoffatmosphäre abhängig ist. Der Aufbau der 2212-Phase, der oberhalb  $600^\circ\text{C}$  aus der 2201-Phase stattfindet, kann man als eine Reaktion der 2201-Phase mit dem Strontium-, Calcium-, und Kupfer-Oxide verstehen. Diese Reaktion bzw. ihre elementaren Schritte hängen von dem Sauerstoffpartialdruck ab. Es wurde schon bewiesen [1], daß die 2212-Phase ohne die Sauerstoffzufuhr nicht entstehen kann. Nach Danusantoso und Chaki [26] diffundieren

Calcium- und Kupfer-Atome zur am Anfang der auskristallisierten 2201-Phase, wobei diese Diffusionsprozesse im Glas relativ schnell verlaufen. Die  $E_a$ -Werte der Kristallisation aus der 2212-Probe (mit 1.67% Al) sind sehr groß und betragen  $438 \text{ kJ mol}^{-1}$  (bei  $T_{x1}$ ),  $788 \text{ kJ mol}^{-1}$  (bei  $T_{x2}$ ) und  $882 \text{ kJ mol}^{-1}$  (bei  $T_{x3}$ ). Diese kinetischen Parameter sind stark von den Verunreinigungen abhängig. Zum Beispiel ist das  $E_a$  für das 2212-Glas mit 0.26% Al  $360 \text{ kJ mol}^{-1}$  (bei  $T_{x1}$ ) und  $632 \text{ kJ mol}^{-1}$  (bei  $T_{x2}$ ) erniedrigt [3]. Die bei  $820^\circ\text{C}$  nachbehandelte 2212-Probe enthält die fast reine 2212-Phase und zeigt gute supraleitende Eigenschaften mit  $T_c$  gleich  $80\text{--}90 \text{ K}$ .

Kie glasartige 2223-Probe enthält mehr Calcium und Kupfer. Beim Aufheizen kristallisieren über  $450^\circ\text{C}$  erst eine Strontium-Bismut-Phase aus und dann die 2201- und 2212-Phase. Über  $550^\circ\text{C}$  ist bereits auf der Röntgenaufnahme das Calcium-Strontium-Cuprat zu finden. Die DTA-Kurve zeigt die drei exothermen Effekte, wobei der erste kaum von der Sauerstoffatmosphäre abhängig ist. Die Temperaturen der DTG- und DTA-Peaks sind gleich, d.h. die schnelle Oxidation läuft gleich nach der Kristallisation ab. Der kinetische Kristallisations-Parameter ( $E_a$ ) weist, besonders für den ersten exothermen Effekt, einen kleineren Wert als für die 2212-Probe auf. Die Nachbehandlungsprodukte bestehen immer aus einer Mischung von mehreren Phasen. Deshalb handelt es sich um eine "eutektische Kristallisation". Für die 2223-Proben ist es schon bekannt, daß mehrere Phasen gleichzeitig auskristallisieren [26]. Eine Mischung von  $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_9$  und der 2201-Phase kristallisiert unterhalb  $500^\circ\text{C}$ , während eine Mischung des  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$  und der 2212-Phase oberhalb  $500^\circ\text{C}$  kristallisiert.

Der Aufbau der 2223-Phase ist nicht gelungen, weil wahrscheinlich folgende Zersetzungs-Reaktion [7, 8] stattfand:



Auch die längeren Behandlungszeiten bei  $860\text{--}870^\circ\text{C}$  haben keinen Erfolg gezeigt, und das Kupferoxid kristallisiert aus. Die  $T_c$ -Messungen stimmen gut dazu, und die Sprungtemperatur liegt weiter nur zwischen  $80$  und  $90 \text{ K}$ .

Die 2234-Zusammensetzung zeigt ähnliches Verhalten wie die 2223-Phase, wobei die 2223-Phase schon in großen Mengen auftritt. Shi u.a. [27] haben schon berichtet daß der Überschuß von Calcium und Kupfer den Aufbau der 2223-Phase erleichtert.

Der vierte exotherme Peak auf der DTA-Kurve (über  $700^\circ\text{C}$ ) kann mit dem Aufbau dieser hochtemperatur-supraleitenden Phase zu tun haben. Für das  $T_{x4}$  beträgt die Aktivierungsenergie  $658 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Die Widerstandskurven zeigen einen Abfall bei  $100 \text{ K}$  (von der 2223-Phase) und dann bei  $80 \text{ K}$  (von der 2212-Phase).

Es ist zu bemerken, daß die Aktivierungsenergie der Kristallisation mit wachsendem Kupfer- und Calcium-Gehalt wesentlich sinkt. Dieses Para-

meter hängt aber auch von den Verunreinigungen bzw. von der Herstellung der Präparate ab [7, 26].

Die 2245-Probe ist nicht glasartig und enthält bereits von Anfang an die kristalline  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Phase. Sie zeigt keine exothermen Effekte, trotzdem oxidiert sie sehr stark bei dem Aufheizen an Luft.

#### LITERATUR

- 1 J. Bock und E. Preisler, Proc. Int. Conf. Cryogenic Materials: High-Temperature Superconductors — Materials Aspects, 8–11 May 1990, Garmisch-Partenkirchen, Proc. ICMC'90, Vol. 1, DGM, 1990, pp. 215–226.
- 2 J. Bock, S. Elschner und E. Preisler, 3rd Int. Symp. on Superconductivity, 6–9 November 1990, Sendai.
- 3 J. Plewa, G. Schmitz, E. Preisler und H. Altenburg, J. Therm. Anal., in press.
- 4 D. Hinks, L. Soderholm, D. Capone, J. Dabrowski, A. Mitchell und D. Shi, Appl. Phys. Lett., 53 (1988) 423–425.
- 5 K. Nassau, A. Miller, E. Gyorgy und T. Siegrist, J. Mater. Res., 4 (1989) 1330–1338.
- 6 Z. Strnad und J. Sestak, Thermochim. Acta, 174 (1991) 253–268.
- 7 T. Komatsu, C. Hirose, T. Ohiki und K. Tatusita, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990) 3569–3574.
- 8 M. De Guire, N. Bansal, D. Farrell, V. Finan, C. Kim, B. Hills und C. Allen, Physica C, 179 (1991) 336–346.
- 9 M. Tatsumisago, C. Angell, S. Tsuboi, Y. Akamatsu, N. Tohge und T. Minami, Solid State Ionics, 40/41 (1990) 828–831.
- 10 E. Rössler, J. Non-Cryst. Solids, 131–133 (1991) 242–247.
- 11 T. Massalski, in S. Steeb und H. Warlimont (Eds.), Rapidly Quenched Metals, Elsevier, Amsterdam, 1985, pp. 171–175.
- 12 A. Inoue, H. Kimura, K. Matsuzaki, A. Tsai und T. Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L941–L943.
- 13 K. Varma, G. Subbana, T. Ramakrishnan und C. Rao, Appl. Phys. Lett., 55 (1989) 75–77.
- 14 Y. Kimishima und H. Kittaka, Physica C, 160 (1989) 136–140.
- 15 K. Gavrichev, V. Gorbunov, I. Konovaleva, V. Lazarov, E. Toschko und J. Shaplygin, Inorg. Mater. (Russ.), 26 (1990) 1102–1104.
- 16 C. Michel, M. Hervieu, M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, Y. Provost und B. Raveau, Z. Phys. B, 68 (1987) 421–425.
- 17 H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi und T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L209–L211.
- 18 C. Catlow, in H. Kwok (Ed.), Superconductivity and Applications, Plenum, New York, 1990, pp. 420–440.
- 19 B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu und D. Groult, Crystal Chemistry of High- $T_c$  Superconducting Copper Oxides, Springer-Verlag, New York, 1991.
- 20 T. Komatsu und K. Matusita, Thermochim. Acta, 174 (1991) 131–151.
- 21 F. Miyaji, T. Yoko und S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, 126 (1990) 170–172.
- 22 H. Kissinger, J. Res. Natl. Bur. Stand., 57 (1956) 217–221.
- 23 N. Bansal und R. Doremus, J. Therm. Anal., 29 (1984) 115–119.
- 24 R. Sato, T. Komatsu und K. Matusita, J. Non-Cryst. Solids, 134 (1991) 270–276.
- 25 H. Zheng und J. Mackenzie, Phys. Rev. B, 43 (1991) 3048–3054.
- 26 J. Danusantoso und T. Chaki, Supercond. Sci. Technol., 4 (1991) 509–519.
- 27 D. Shi, M. Tang, M. Boley, M. Hash, K. Vandervoort, H. Claus und Y. Lwin, Phys. Rev. B, 40 (1989) 2247–2253.