

Diss. ETH Nr. 10760

**Hochauflösende
Transmissionselektronenmikroskopie
an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZÜRICH

vorgelegt von

Helge Heinrich

Dipl. Phys. (TU Braunschweig)

geboren am 30. Oktober 1964

von Deutschland

angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. G. Kostorz, Referent

Prof. Dr. L. J. Gauckler, Korreferent

1994

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie sollte in dieser Arbeit die Mikrostruktur von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleitern mit den Herstellungsbedingungen und einigen makroskopischen Eigenschaften in Zusammenhang gebracht werden. Von besonderem Interesse war die Entstehung der supraleitenden Phasen bei Wärmebehandlungen, da gleichzeitig auch wichtige Parameter wie z. B. die Sprungtemperatur und die kritische Stromdichte eingestellt werden. Gesinterte und schmelzprozessierte massive Proben wurden dazu mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie („HRTEM“) untersucht.

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ -Supraleiter sind aus Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung und Dicke aufgebaut. Die Zweischichterphase („2212“) enthält in jeder Schicht der Dicke einer halben Elementarzelle in *c*-Richtung zwei CuO_2 -Ebenen. In supraleitenden Körnern wurden mit HRTEM schichtartige Defekte beobachtet. In 2212-Körnern wurden sehr häufig eingebaute 2201-Schichten mit der Dicke einer halben Elementarzelle (1,23 nm) gefunden. Wesentlich seltener waren dagegen eingebaute 2223-Schichten. Der Einfluss von Wärmebehandlungen auf die Häufigkeit dieser verschiedenen Stapelvarianten wurde deshalb eingehend untersucht.

Nach dem Schmelzprozess von stöchiometrischen 2212-Proben gibt es perfekte 2201-Körner sowie 2212-Körner mit im Mittel 5% eingebauten 2201-Schichten. Durch eine Wärmebehandlung von 10 Stunden bei 850°C an Luft verschwinden die perfekten Einschichterkörner. Dafür sind neue 2212-Körner mit vielen eingebauten 2201-Schichten entstanden. Weitere Wärmebehandlungen reduzieren den Anteil von 2201-Schichten in den 2212-Körnern von im Mittel 20% auf 6%. Für diese Abnahme wird ein Modell der Stapelfehlerbewegung vorgeschlagen:

Stapelfehler sind linienhafte Defekte, die entlang einer [100]-Richtung zwei unterschiedliche Stapelsequenzen trennen. Es können z. B. eine 2201-Schicht und eine 2212-Schicht vertauscht sein. Eine Bewegung dieser Stapelfehler in [010]-Richtung bewirkt eine Bewegung von Stapelvarianten in [001]-Richtung. Damit können 2201-Schichten an die Oberfläche der Körner gelangen und dort mit Ca- und Cu-reichen Fremdphasen reagieren. Der Anteil von 2201-Schichten in den 2212-Körnern kann auch durch die Auflösung der 2201-Schichten an Kleinwinkelkorngrenzen beim Hineinwachsen von Nachbarkörnern reduziert werden. Das Modell der Stapelfehlerbewegung wird weiterhin dadurch unterstützt, dass ausgiebig wärmebehandelte Proben mit einer hohen Stapelvariantendichte relativ wenige Stapelfehler enthalten.

Neben der Bestimmung von Stapelvariantenanteilen mit HRTEM wurde untersucht, ob Informationen über Stapelvarianten auch aus Röntgenbeugungsdiagrammen gewonnen werden können. In 2212-Körner eingebaute 2201-Stapelvarianten führen zu asymmetrischen Linienverbreiterungen des 008- und des 0012-Reflexes des Zweischichters bei Röntgenbeugungsdiagrammen. Mit einem Modell der eindimensionalen Nahordnung von verschiedenen Schichten können Röntgenbeugungsintensitäten simuliert werden. Die Wechselwirkungen der Schichten untereinander sind wegen der aufeinanderfolgenden $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebenen, die einen grossen Abstand voneinander haben und die nur schwach gekoppelt sind, sehr gering. Daher reicht ein Warren-Cowley-Nahordnungsparameter für Schichten nächster Nachbarn zur Beschreibung der Körner aus. Tatsächlich konnte eine langreichweitige Ordnung der Stapelvarianten mit HRTEM nicht gefunden werden.

Da sich die massiven Proben auch nach langer Wärmebehandlung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, gibt es verschiedene Fremdphasen und Supraleiterkörner mit unterschiedlichen Stapelvariantenkonzentrationen und Nahordnungsparametern. Es wurde eine Methode entwickelt, mit der aus Röntgenbeugungsdiagrammen die Häufigkeiten von 2212-Körnern mit verschiedenen 2201-Stapelvariantenkonzentrationen und Nahordnungszuständen bestimmt werden können. Die daraus gewonnenen Daten stimmen mit HRTEM-Messungen der Stapelsequenzen gut überein. Eine ähnliche Auswertung wurde auch für bleidotierte Dreischichtproben vorgenommen. Besonders häufig sind hier 2212-Schichten in die 2223-Körner eingebaut. Sowohl HRTEM-Beobachtungen der Stapelsequenzen als auch die Auswertung von Röntgenbeugungsdiagrammen ergeben eine Reduzierung des Zweischichteranteils durch einen Sinterprozess. Das vorgeschlagene Modell der Stapelfehlerbewegung kann auch bei diesen Proben angewendet werden.

Für die makroskopische Stromtragfähigkeit ist die Korngrenzenstruktur entscheidend. Besonders wichtig sind kristalline Korngrenzen, die die CuO_2 -Ebenen in zwei Supraleiterkörnern direkt verbinden. Gesinterte Proben sind porös, und nur sehr selten treffen CuO_2 -Ebenen senkrecht auf eine $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebene an der Oberfläche eines anderen Kornes. Direkte Verbindungen von CuO_2 -Ebenen verschiedener Körner konnten dort nicht gefunden werden. Schmelzprozessierte Proben sind wesentlich dichter. An einigen Korngrenzen konnten direkte Verbindungen der CuO_2 -Ebenen festgestellt werden. Für einen intergranularen Suprastrom steht jedoch nicht die gesamte Fläche dieser Korngrenzen zur Verfügung. Die weitaus meisten Korngrenzen sind Kleinwinkelkorngrenzen, an denen eine $\text{BiO}_{1,5}$ -Ebene an einer Kornoberfläche den Suprastrom zwischen den Körnern stark behindert.

Summary

In this work the microstructure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ superconductors was to be connected with the processing parameters and some macroscopic properties using transmission electron microscopy. The development of the superconducting phases in the course of the processing was of particular interest, since some important parameters like the transition temperature and the critical current density are established by heat treatments. Therefore sintered and melt-processed bulk material has been investigated using high resolution transmission electron microscopy ("HRTEM").

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ superconductors consist of layers with different thicknesses and chemical compositions. Each layer with half the thickness of a unit cell in c -direction in the two-layer compound ("2212") contains two CuO_2 sheets. In the superconducting grains layered defects have been found with HRTEM. In (2212) grains one frequently finds intergrowth of (2201) layers with half the thickness of a unit cell (1.23 nm), whereas (2223) layers are scarce. Therefore the influence of heat treatments on the incidence of these stacking variants has been investigated extensively.

After melt-processing of stoichiometric (2212) specimens one finds perfect (2201) grains and (2212) grains with a mean concentration of 5% of intergrown (2201) layers. The perfect (2201) grains disappear by a heat treatment of ten hours at 850°C in air. Instead, new (2212) grains appear with a high density of intergrowth of (2201) layers. Further heat treatments reduce the mean fraction of (2201) layers in the (2212) grains from 20% to 6%. For this decrease a model of the movement of stacking faults is proposed:

Stacking faults are one-dimensional defects along the [100] direction, which divide two different stacking sequences. For example by a stacking fault a (2201) layer and a (2212) layer are exchanged. The movement of these stacking faults in [010] direction results in a movement of stacking variants in [001] direction. In particular it is possible that (2201) layers reach the surface of the grains, where they can react with Ca- and Cu-rich phases. The dissolution of (2201) layers at small-angle grain boundaries by the ingrowth of a neighbouring grain can reduce the share of (2201) layers in (2212) grains, too. The model of the movement of stacking faults gets further support by the fact that long-term annealed specimens with a high density of stacking variants contain relatively few stacking faults.

Besides the evaluation of the densities of stacking variants with HRTEM it was

investigated, whether any information about stacking variants can be extracted from X-ray diffraction. Intergrowth of (2201) stacking variants in (2212) grains broadens the 008 and the 0012 reflections of the two-layer phase asymmetrically. Applying a model of one-dimensional short-range order of the different layers X-ray diffraction intensities are simulated. Owing to the large distance between neighbouring $\text{BiO}_{1,5}$ layers and their weak coupling, the interactions of successive layers are very weak. Therefore one Warren-Cowley short-range order parameter for nearest neighbours is sufficient for the description of the grains. In fact, no long-range order of stacking variants was found with HRTEM.

Even after long-term annealing bulk samples have not reached the thermodynamic equilibrium. Therefore different non-superconducting phases and superconducting grains with different concentrations of stacking variants and short-range order parameters exist. A method was developed to determine the frequency of (2212) grains with different (2201) layer concentrations and short-range order parameters from X-ray diffraction patterns. The resulting data are in accordance with the HRTEM measurements of stacking sequences. A similar evaluation has been made for (2223) specimens doped with lead. Here intergrowth of (2212) layers in (2223) grains can be found frequently. Both the HRTEM measurements of stacking sequences and the evaluation of X-ray data result in a reduction of the fraction of (2212) layers during sintering. The proposed model of the movement of stacking faults can be applied for these specimens, too.

The structure of the grain boundaries is crucial for a high macroscopic supercurrent in the material. Crystalline grain boundaries with directly connected CuO_2 planes in two grains are of special importance. Sintered specimens are porous, therefore only few connections between mutually perpendicular CuO_2 planes and $\text{BiO}_{1,5}$ planes at the surface of another grain can be found. Direct connections between CuO_2 planes of different grain have not been observed. Melt processed specimens are much denser. At some grain boundaries direct connections between CuO_2 planes were found. However for an intergrain supercurrent not the whole area of these grain boundaries is available. Most of the grain boundaries are small-angle grain boundaries with a $\text{BiO}_{1,5}$ plane at the surface of one grain hindering an intergrain supercurrent.