

MASTER

**Bereiding en karakterisatie van polykristallijne Bi-Ca-Sr-Cu-O hoge-temperatuur
supergeleiders**

de Kruijf, W.J.M.

Award date:
1990

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Technische Universiteit Eindhoven,
Faculteit der Technische Natuurkunde,
Vakgroep Vaste Stof.

**BEREIDING EN KARAKTERISATIE VAN
POLYKRISTALLIJNE BI-Ca-SR-CU-O
HOGE-TEMPERATUUR SUPERGELEIDERS.**

W.J.M. de Kruijf

BB 335745

Verslag van een afstudeeronderzoek in de groep Coöperatieve Verschijnselen
van de vakgroep Vaste Stof.

Begeleiding: Ir. J.H.P.M. Emmen
Dr. ir. V.A.M. Brabers
Afstudeerhoogleraar Prof. dr. ir. W.J.M. de Jonge

april 1990.

Samenvatting.

Het $\text{Bi}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Sr}_2\text{Cu}_n\text{O}_{(2n+4)\delta}$ systeem heeft meerdere supergeleidende fasen, die worden aangeduid met $n=1,2$ of 3 . In dit afstudeeronderzoek is gestreefd naar de bereiding van eenfasig polykristallijn $n=2$ en $n=3$ materiaal, waarbij gebruik is gemaakt van oxalaten als uitgangsmaterialen. Bovendien is er partiële substitutie van Bi door Pb toegepast om het $n=3$ materiaal te maken. Uitgaande van de "oxalaatmethode" is er vrijwel eenfasig $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8\delta}$ en $\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.35}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10\delta}$ materiaal gemaakt.

De kritische temperatuur van het supergeleidende materiaal is sterk afhankelijk van de zuurstofinhoud. Het is dan ook van belang om te weten bij wat voor temperaturen en in wat voor omgeving het materiaal zuurstof opneemt of afstaat. Deze opname en afgifte van zuurstof is onderzocht met behulp van thermische dilatatie-experimenten. Dit is mogelijk, omdat ook de lengte van de c -as van de eenheidscel beïnvloed wordt door de zuurstofinhoud. De thermische dilatatie-experimenten tonen aan dat er bij vrij lage temperaturen (vanaf ≈ 200 °C) een reversibel oxydatieproces optreedt.

Voor een maximale T_c heeft de $n=2$ fase een relatief lage zuurstofinhoud nodig, die bereikt wordt door het materiaal vanaf de sintertemperatuur te quenchen in vloeibare stikstof. Dit, terwijl de $n=3$ fase een relatief hoge zuurstofinhoud nodig heeft, die bereikt wordt door het materiaal te annealen bij 415 °C in een 1 atmosfeer O_2 -stroom.

Bij metingen van de dynamische susceptibiliteit en de weerstand van het polykristallijne materiaal komt de granulaire structuur van het materiaal tot uiting, die ertoe leidt dat de kritische temperatuur $T_{c,R=0}$ van het materiaal als geheel een stuk lager is dan de kritische temperatuur $T_{c,\text{onset}} (T_c)$, waarbij de korrels supergeleidend worden. De metingen worden aan de hand van het granulaire model van Clem besproken. Daarbij ligt de nadruk op de koppeling tussen de korrels, waardoor er macroscopisch diamagnetisme en een weerstandsloos percolatiepad ontstaat. Vergeleken met het eerder in de groep Coöperatieve Verschijnselen gemaakte en onderzochte polykristallijne materiaal blijkt de koppeling tussen de korrels niet verbeterd te zijn in het met de "oxalaatmethode" gemaakte materiaal..

INHOUD.

	blz.
Samenvatting.	
Inhoud.	
Inleiding	1
Hoofdstuk 1. Structuur en kritische temperatuur van de Bi-Ca-Sr-Cu-O supergeleiders.	4
1.1. Inleiding.	4
1.2. Structuur van de n=2 fase.	5
1.3. Invloed van de zuurstofinhoud op de T_c van de n=2 en n=3 fase.	11
Hoofdstuk 2. Bereiding van n=2 en n=3 materiaal.	13
2.1. Inleiding.	13
2.2. Poeder röntgendiffractie	15
2.2.1. Meetprincipe.	15
2.2.2. Experimentele opstelling.	16
2.3. Bereiding van n=2 materiaal.	18
2.4. Bereiding van n=3 materiaal.	24
Hoofdstuk 3. Thermische dilatatie-experimenten.	28
3.1. Inleiding.	28
3.2. Meetopstelling van de thermische dilatatie.	29
3.3. Thermische dilatatie van de n=2 en n=3 fase.	30
3.4. Variatie van de kritische temperatuur van de n=2 en n=3 fase.	41
Hoofdstuk 4. Kritische temperatuur als functie van de gatendichtheid.	44

Hoofdstuk 5. Granulair gedrag van $n=2$ en $n=3$ materiaal.	45
5.1. Inleiding.	45
5.2. Het granulaire model van Clem.	48
5.3. Dynamische susceptibiliteit van $n=2$ materiaal.	50
5.4. Dynamische susceptibiliteit en weerstand van $n=3$ materiaal.	56
5.5. Verbeterde koppeling tussen de korrels?	64
Hoofdstuk 6. Conclusies en aanbevelingen.	73

Referenties

Appendix A. Posities Röntgendiffractiepieken.

Appendix B. Scanning Electron Microscopy.

Inleiding.

De jacht naar nieuwe supergeleiders, geopend na de ontdekking van supergeleiding in het La–Ba–Cu–O systeem door Bednorz en Müller [BED86], heeft geleid tot een hele reeks nieuwe supergeleidende keramische materialen. De aandacht in de groep Coöperatieve Verschijnselen is onder meer gericht op de supergeleidende fasen in het Bi–Ca–Sr–Cu–O systeem. Michel et al. [MIC87] rapporteren supergeleiding bij 20 K in het Bi–Sr–Cu–O systeem ($n=1$ fase). De toevoeging van calcium aan dit systeem door Maeda et al. [MAE88] leidde tot de ontdekking van bulksupergeleiding bij 85 K ($n=2$ fase) en een aanwijzing van supergeleiding bij ongeveer 110 K ($n=3$ fase).

Om de supergeleidende eigenschappen van de verschillende fasen te onderzoeken is de beschikbaarheid van goed gedefinieerd materiaal zeer wenselijk. Zolang er niet beschikt kan worden over eenkristallen van voldoende grootte, is de bereiding van eenfasig polykristallijn materiaal belangrijk. Tot voorheen is in de groep Coöperatieve Verschijnselen getracht eenfasig polykristallijn $n=2$ materiaal te maken, waarbij is uitgegaan van Bi_2O_3 , CaCO_3 , $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en CuO . Omdat de eenfasigheid van dit materiaal niet tot tevredenheid stemde, is gezocht naar een verbeterde bereidingsmethode. In dit afstudeeronderzoek wordt de bereiding van polykristallijn $n=2$ en $n=3$ materiaal beschreven, waarbij gebruik is gemaakt van oxalaten (C_2O_4 -verbindingen) en Bi_2O_3 als uitgangsmaterialen. Het idee bestaat dat deze zogenaamde "oxalaatmethode" een betere menging in het keramische materiaal teweeg brengt, omdat vanuit de oxalaten een vrij reactief mengsel van carbonaten en oxides kan worden gevormd. De carbonaten en oxides zijn dan namelijk nog niet op een hoge temperatuur behandeld.

Naast de bereiding van deze polykristallijne materialen is in dit afstudeeronderzoek ook veel aandacht besteed aan de karakterisering van deze materialen. Belangrijk daarbij is de vraag hoe de supergeleidende eigenschappen kunnen worden beïnvloed. Het is bekend dat de kritische temperatuur T_c onder meer door de zuurstofinhoud van het materiaal wordt bepaald. Het is dan ook voor de hand liggend om T_c te variëren door de zuurstofinhoud te veranderen. Daarbij is het van belang om te weten in wat voor atmosfeer en in welk temperatuurgebied de zuurstofopname en zuurstofafgifte een rol spelen. Deze opname en afgifte van zuurstof is onderzocht met behulp van thermische dilatatie-experimenten. Dit is mogelijk, omdat ook de lengte van de c -as van de eenheidscel beïnvloed wordt door de zuurstofinhoud van

het materiaal.

Om de elektrische en magnetische eigenschappen van het materiaal te kunnen interpreteren, moet niet alleen rekening worden gehouden met de eigenschappen van de desbetreffende fase, maar moet ook de granulaire structuur van het materiaal in rekening worden gebracht. Het granulaire karakter van het materiaal is een vervelende eigenschap, omdat dit leidt tot een kritische temperatuur T_{cJ} , die een stuk lager is dan de kritische temperatuur $T_{c,onset}$, waarbij de korrels supergeleidend worden. Pas beneden de temperatuur T_{cJ} kunnen er macroscopische stromen weerstandloos door het materiaal lopen, omdat de korrels dan gekoppeld zijn. Met behulp van metingen van de dynamische susceptibiliteit is in dit afstudeeronderzoek de koppeling tussen de korrels onderzocht in de met de "oxalaatmethode" gemaakte polykristallijne materialen. Voor het $n=3$ materiaal worden deze metingen gecombineerd met de weerstandsmetingen, die verricht zijn. Geconcludeerd wordt dat de "oxalaatmethode" niet leidt tot een grote verbetering voor de koppeling tussen de korrels, wanneer vergeleken wordt met het polykristallijne $n=2$ materiaal, dat eerder in de groep Coöperatieve Verschijnselen is gemaakt en onderzocht [EMM89,LEN89]. Gebaseerd op metingen, die in de literatuur worden gepresenteerd, bestaat het idee dat een bereidingsmethode, waarbij de uitgangsmaterialen eerst als poeder in plaats van als geperste pil worden uitgestookt, tot een betere koppeling tussen de korrels zou kunnen leiden. Een eerste aanzet tot de bereiding en karakterisering van dergelijk materiaal is eveneens in dit afstudeeronderzoek uitgevoerd.

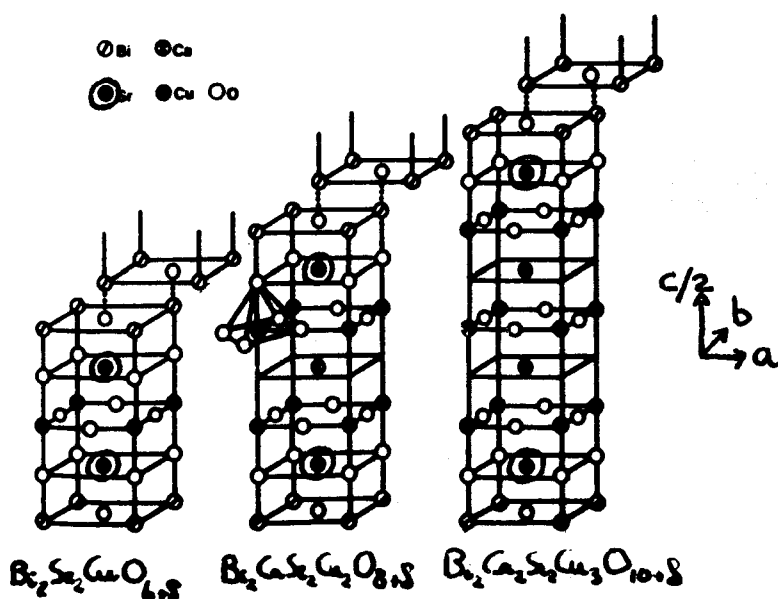
In hoofdstuk 1 van dit afstudeerverslag wordt allereerst de structuur van de verschillende fasen van het Bi-Ca-Sr-Cu-O systeem bekeken, waarbij de nadruk ligt op de invloed van de zuurstofinhoud op de structuur. Vervolgens wordt in hoofdstuk 2 de bereiding van het polykristallijne $n=2$ en $n=3$ materiaal beschreven. De eenfasigheid van het materiaal wordt besproken aan de hand van poeder röntgendiffractogrammen. De zuurstofopname en zuurstofafgifte van het materiaal kan zoals gezegd worden bestudeerd met behulp van thermische dilatatie-experimenten, hetgeen in hoofdstuk 3 aan bod komt. Tevens wordt in dit hoofdstuk de kritische temperatuur bepaald van $n=2$ en $n=3$ materiaal met een verschillende zuurstofinhoud, waarna in hoofdstuk 4 aan de hand van literatuurgegevens de relatie wordt bekeken tussen de kritische temperatuur en de gatendichtheid in het materiaal, omdat deze gatendichtheid rechtstreeks beïnvloed wordt door de zuurstofinhoud. Vervolgens wordt in hoofdstuk 5 het granulaire

gedrag besproken van het met de "oxalaatmethode" gemaakte materiaal. Bovendien wordt de eerste aanzet tot de bereiding van $n=2$ materiaal, dat een veel betere koppeling tussen de korrels zou kunnen vertonen, beschreven. In hoofdstuk 6 tenslotte worden enkele conclusies en aanbevelingen op een rijtje gezet.

Hoofdstuk 1. Structuur en kritische temperatuur van de Bi-Ca-Sr-Cu-O supergeleiders.

1.1. Inleiding.

Het Bi-Ca-Sr-Cu-O systeem bevat meerdere supergeleidende fasen, waarvan de samenstelling wordt gegeven door de formule $\text{Bi}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Sr}_2\text{Cu}_n\text{O}_{(2n+4)\delta}$ met $n=1,2$ of 3. De kristalstructuur van de verschillende fasen is weergegeven in figuur 1.1.



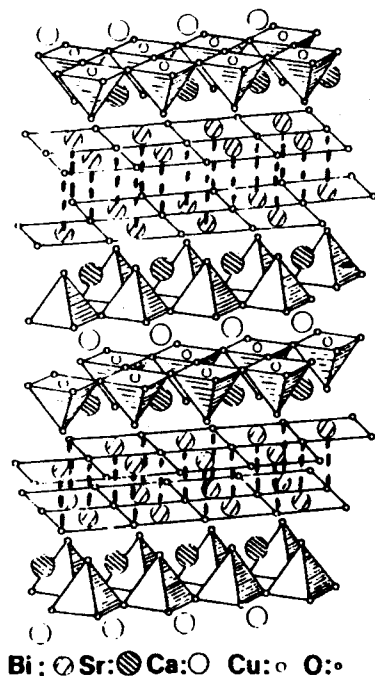
Figuur 1.1. Kristalstructuur van de $n=1,2$ en 3 fase.

Voor de $n=2$ fase zal de opbouw van deze structuur worden toegelicht in paragraaf 1.2. Bovendien zal de inbouw van extra zuurstof in de structuur worden bekeken aan de hand van een door Zandbergen et al. opgesteld kristalstructuurmodel [ZAN88].

Voor de kritische temperatuur T_c van de verschillende fasen zijn de volgende waarden gevonden: $T_c \approx 30$ K voor $n=1$, $T_c \approx 90$ K voor $n=2$ en $T_c \approx 110$ K voor $n=3$. In paragraaf 1.3 wordt de invloed van de zuurstofinhoud op de kritische temperatuur van de $n=2$ en $n=3$ fase besproken.

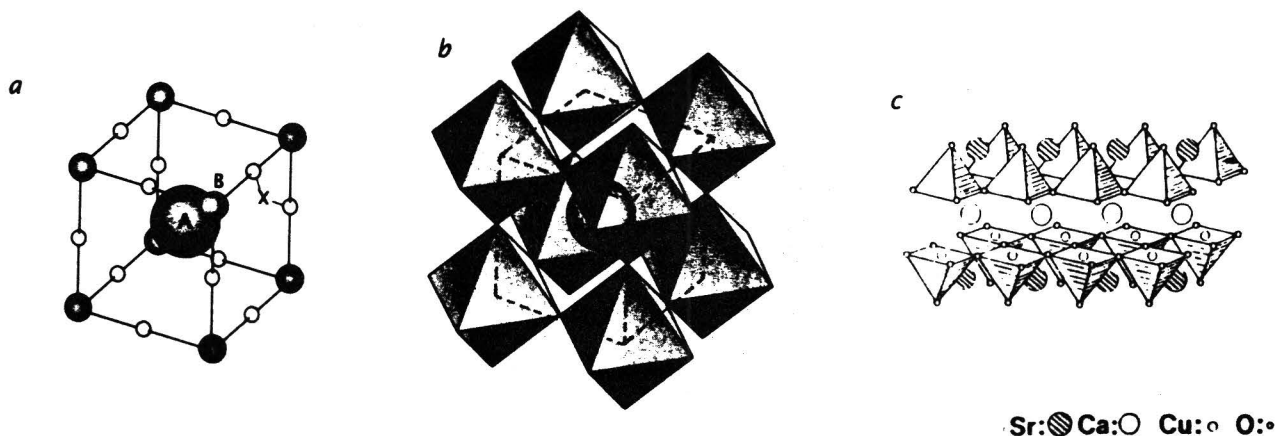
1.2. Structuur van de n=2 fase.

In figuur 1.2 is de gelaagde structuur van de n=2 fase geschetst.



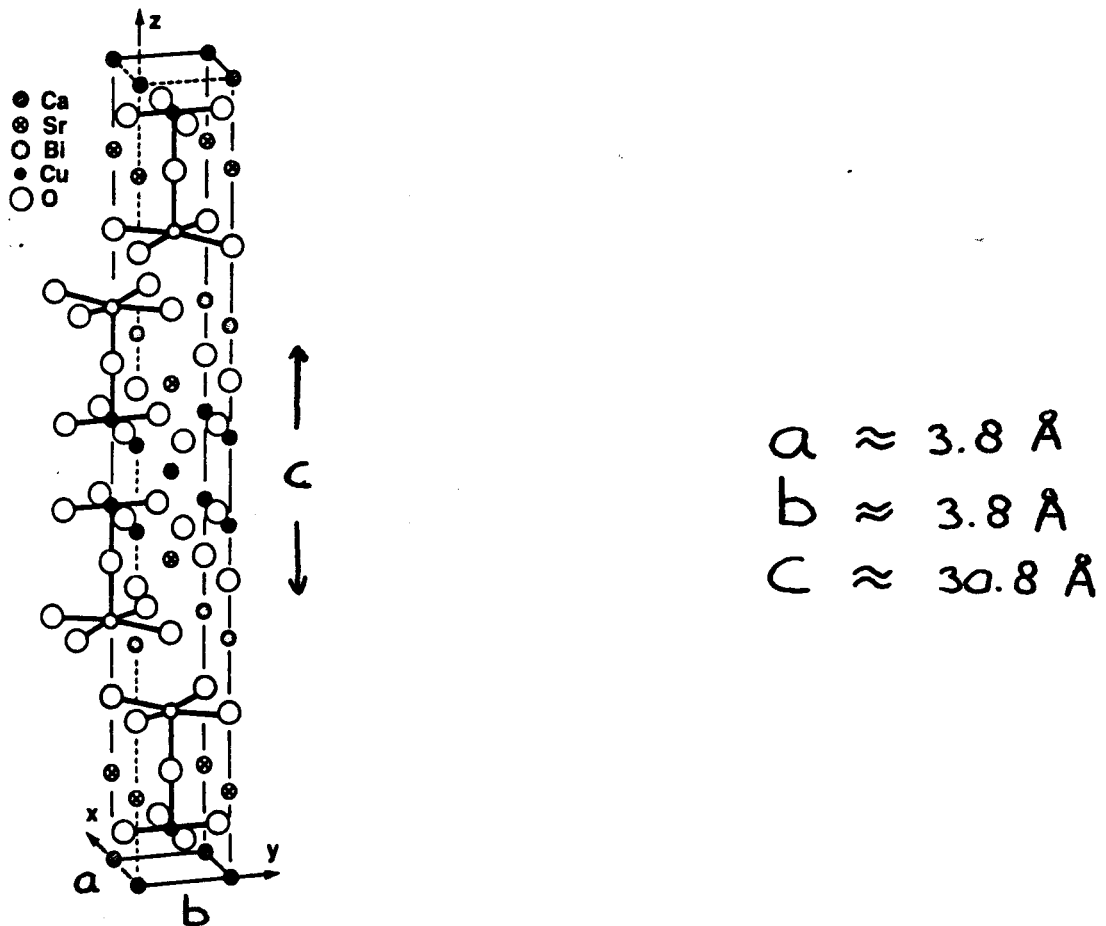
Figuur 1.2. Structuur van de n=2 fase.

Deze structuur is opgebouwd uit BiO-SrO-CuO₂-Ca-CuO₂-SrO-BiO platen van ongeveer 12.5 Å dik, die ten opzichte van elkaar kristallografisch een halve celdiagonaal (zie figuur 1.1) verschoven zijn. Onderling zijn deze platen zwakjes gekoppeld door middel van lange Bi-O bindingen (≈ 3 Å), die in figuur 1.1 en 1.2 gestippeld zijn aangegeven. De stapeling in de SrO-CuO₂-Ca-CuO₂-SrO lagen heeft een perovskietachtige structuur. Ter illustratie is in figuur 1.3 de kubische perovskietstructuur weergegeven naast de in de n=2 fase voorkomende perovskietachtige stapeling, die afwijkt van de kubische perovskietstructuur, doordat zich in het vlak van de Ca-ionen geen zuurstof bevindt.



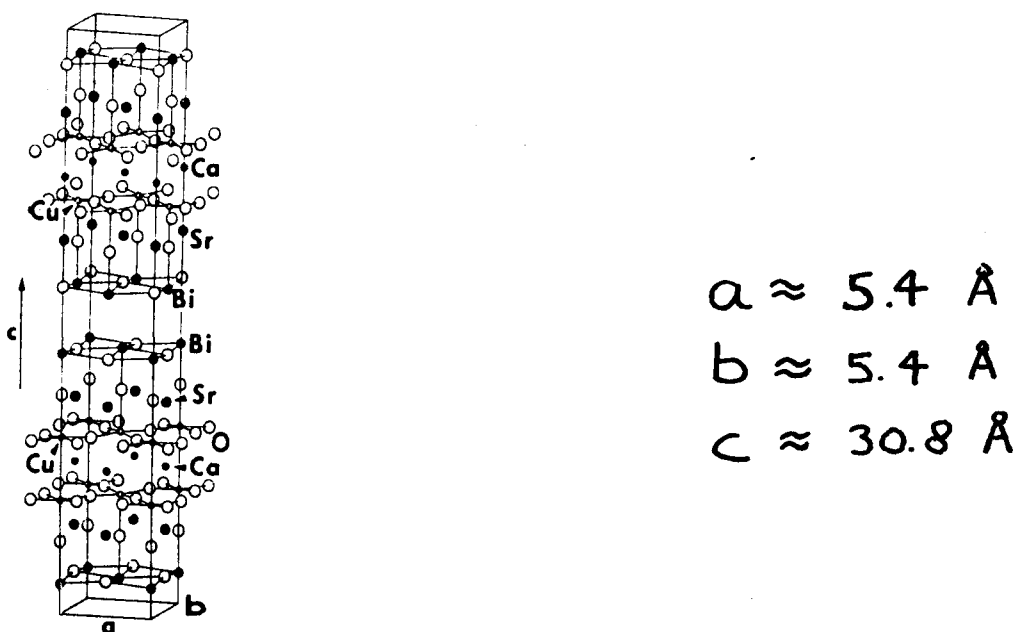
*Figuur 1.3. a) Kubische eenheid van de perovskietstructuur. Een metallisch atoom(A) ligt in het midden, 8 metallische atomen(B) bezetten de hoeken van de kubus en 12 niet-metallische atomen(X) vormen het middelpunt van de ribben.
b) De kubische perovskietstructuur kan ook worden voorgesteld door een stapeling van octahedrons. Op de punten van deze octahedrons bevinden zich de anionen.
c) Perovskietachtige stapeling in de structuur van de n=2 fase.*

De lagen met een perovskietachtige structuur worden afgewisseld door Bi_2O_2 lagen. Een eerste benadering voor de eenheidscel van de n=2 fase wordt gegeven door Tarascon et al.[TAR88]. Deze pseudo-tetragonale subcel, waarvan de afmetingen voornamelijk bepaald worden door de ribbe $a_p \approx 3.8 \text{ \AA}$ van de perovskietachtige structuur, is geschetst in figuur 1.4.



Figuur 1.4. Pseudo-tetragonale subcel van de $n=2$ fase ($a \approx 3.8 \text{ \AA}$).

De structuur van de $n=2$ fase blijkt, evenals die van de andere fasen van het Bi-Ca-Sr-Cu-O systeem, sterk gemoduleerd te zijn. Omdat deze modulatie voornamelijk in de $[110]$ richting verschijnt, wordt dikwijls gebruik gemaakt van de grotere pseudo-tetragonale subcel, die in figuur 1.5 is weergegeven. Het assenstelsel is over 45° gedraaid ten opzichte van de oorspronkelijke perovskietcel (figuur 1.4), zodat de lengten van de ribben a en b ongeveer gelijk zijn aan $a_p \sqrt{2} \approx 5.4 \text{ \AA}$.

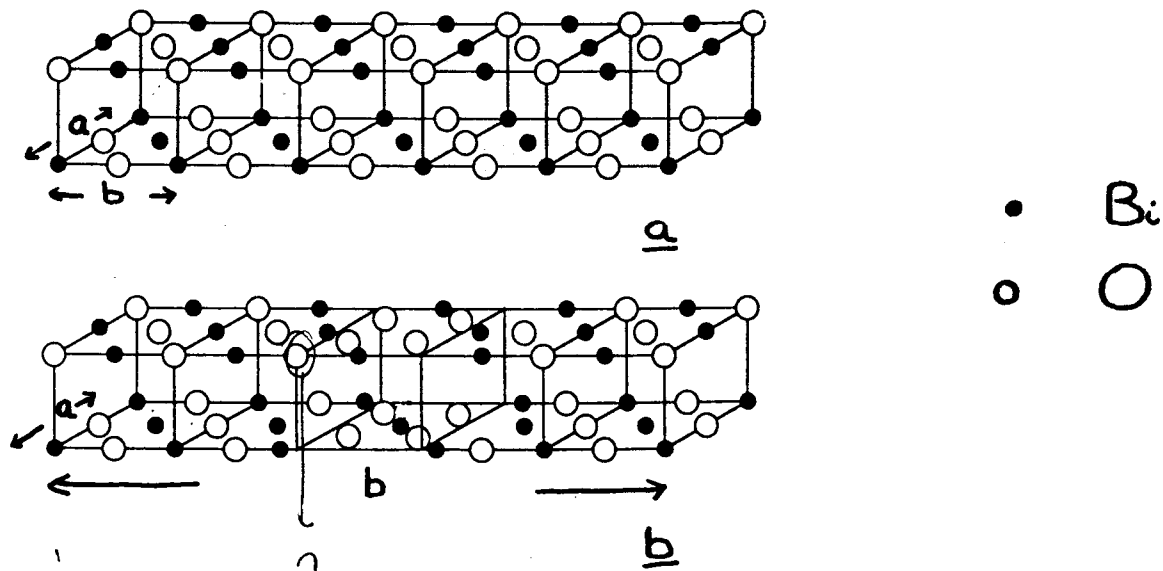


Figuur 1.5. Pseudo-tetragonale subcel van de $n=2$ fase ($a \approx 5.4 \text{ \AA}$).

Neutronen diffractie experimenten tonen aan dat alleen de Bi_2O_2 laag niet goed beschreven kan worden door deze subcel [BOR88]. De modulatie bevindt zich vooral in de BiO vlakken. Zandbergen et al. hebben verschillende modellen opgesteld om de modulatie te verklaren en zij concluderen dat voor een model met een overmaat zuurstof in de Bi_2O_2 lagen de beste overeenkomst met de experimentele data wordt bereikt [ZAN88]. Hoewel de superstructuur in dit afstudeeronderzoek niet is onderzocht, wordt dit model hier aangehaald, omdat het enig inzicht geeft in de manier waarop de variatie in de zuurstofinhoud leidt tot een verandering in de structuur. Deze verandering in de structuur, een variatie in de lengte van de c -as, staat centraal in hoofdstuk 3.

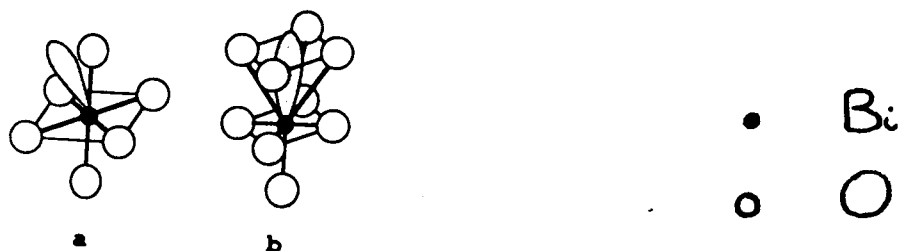
Een sterke aanwijzing dat er zich een overmaat zuurstof in de Bi_2O_2 lagen bevindt is het feit dat de zuurstofinhoud van de $n=2$ fase groter is dan 8 per formule-eenheid [TAR88]. Alleen in de Bi_2O_2 lagen is er plaats voor extra zuurstof. De grootte van de a - en b -as wordt namelijk bepaald door de perovskietachtige basisstructuur in de $\text{SrO-CuO}_2\text{-Ca-CuO}_2\text{-SrO}$ laag, waardoor er teveel ruimte voor de Bi -ionen ontstaat in de Bi_2O_2 lagen. Het model van Zandbergen et al. beschrijft een herverdeling van de Bi - en O -ionen, waarbij extra zuurstof wordt opgenomen.

Figuur 1.6 toont deze herverdeling in de Bi_2O_2 laag [ZAN88], die leidt tot een vervijfvoudiging van de b-as.



Figuur 1.6. a) Bi_2O_2 laag.
b) $\text{Bi}_2\text{O}_{2.5}$ laag.

Een belangrijk aspect bij de opname van extra zuurstof is de verandering in orientatie, die het overgebleven elektronenpaar in de $n=6$ schil van Bi^{3+} in het zuurstofrijke gedeelte ondergaat. Dit "lone pair" is een hybridisatie van een $6s$ - en $6p$ -electron en neemt vrij veel ruimte in beslag. In de richting van het "lone pair" is de Bi-O afstand dan ook aanzienlijk groter (0.28–0.33 nm t.o.v. 0.22–0.26 nm). De afstand tussen de BiO vlakken van 0.32 nm kan worden beschouwd als een normale afstand voor een situatie, waarbij het lone pair van Bi^{3+} zich bevindt tussen de BiO vlakken. In figuur 1.7a is deze situatie geschetst. De Bi-O afstand in de richting van het andere BiO vlak (b1) is ongeveer gelijk aan 0.32 nm, terwijl de Bi-O afstand in de richting van de perovskietachtige structuur (b2) een stuk kleiner is [ZAN88].



Figuur 1.7. a) Coördinatie Bi-ion in Bi_2O_2 laag.
b) Coördinatie Bi-ion in situatie met extra zuurstof.

Wanneer zuurstof wordt opgenomen, verandert de coördinatie van Bi^{3+} in het zuurstofrijke gebied van 6 in 9. In figuur 1.7b is dit weergegeven. Het "lone pair" bevindt zich in de [001] richting en is omringd door 4 O-ionen. Indien aangenomen wordt dat de Bi-O afstand in de richting van het lone pair (b1) gelijk blijft aan 0.32 nm, neemt de afstand tussen de BiO vlakken af tot 0.25 nm. In werkelijkheid wordt de afstand tussen de BiO vlakken bepaald door de O-O afstand, die ongeveer 0.26 nm is. Een belangrijk aspect van dit model is dat de Bi_2O_2 laag op een zodanige wijze wordt veranderd dat hij beter aansluit op de perovskietachtige structuur [ZAN88].

Bovenstaand model is natuurlijk ook voor de $n=3$ fase van belang, omdat de Bi_2O_2 lagen van de verschillende fasen niet wezenlijk van elkaar verschillen. In de volgende paragraaf wordt op een fenomenologische wijze beschreven hoe de zuurstofinhoud van de Bi-Ca-Sr-Cu-O supergeleiders de kritische temperatuur T_c beïnvloedt. De overmaat zuurstof bevindt zich in $\text{Bi}_2\text{O}_{2.8}$ lagen.

1.3. Invloed van de zuurstofinhoud op de T_c van de $n=2$ en $n=3$ fase.

In verschillende onderzoeken is voor de $n=2$ fase gebleken dat annealen van het materiaal onder een lagere partiële zuurstofdruk en/of bij een hogere temperatuur in het algemeen leidt tot een hogere T_c en een grotere c -as van de subcel [MOR89,GRO89,TAL89,MOT89].

Dit wijst op een verband tussen de zuurstofinhoud van het materiaal, de kritische temperatuur en de lengte van de c -as. Groen et al. [GRO89] hebben de zuurstofinhoud chemisch analytisch bepaald en vinden dat de T_c toeneemt en de c -as groter wordt, wanneer de zuurstofinhoud afneemt. Bovendien hebben Buckley et al. [BUC88] aangetoond dat verschillende combinaties van partiële zuurstofdruk en annealtemperatuur, die leiden tot dezelfde grootte van de c -as, ook dezelfde T_c tot gevolg hebben. De c -as zou dus een maat kunnen zijn voor de zuurstofinhoud van het materiaal, waarbij deze kleiner wordt met toenemende zuurstofinhoud. Dit is in overeenstemming met het kristalstructuurmodel van Zandbergen et al. (zie paragraaf 1.2).

Aan de $n=3$ fase is veel minder onderzoek verricht, omdat het moeilijk is eenfasig materiaal te maken. Om eenfasigheid te bereiken wordt partiële loodsubstitutie voor bismuth toegepast. Tallon et al [TAL89] hebben materiaal onderzocht met de samenstelling $\text{Bi}_{(2.2-x)}\text{Pb}_x\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{(8.5)}$, $x=0$ of $x=0.2$, $\text{Bi}_{2.2}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(10.5)}$ en $\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.35}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(10.5)}$. Figuur 1.8 toont de T_c van de verschillende materialen als functie van de annealtemperatuur in lucht. Omdat het niet met Pb gesubstitueerde $n=3$ materiaal ook de $n=2$ fase bevat, hebben Tallon et al. de eerste stap in de weerstandskarakteristiek van dit materiaal geëxtrapoleerd.

betekenis symbolen:

○ : n=2, 21 % O₂

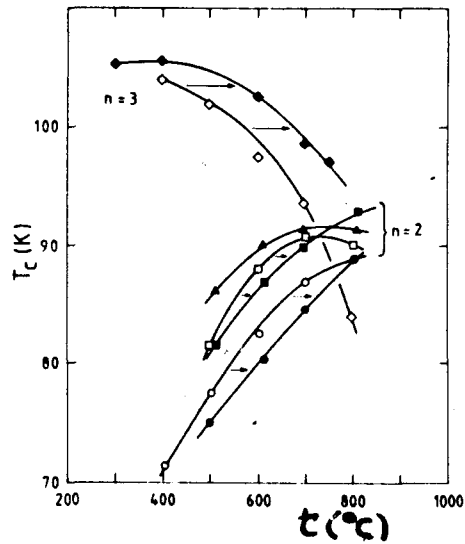
□ : n=2, 2 % O₂

△ : n=2, 0.2 % O₂

◇ : n=3, 21 % O₂

open symbolen: zonder Pb

dichte symbolen: met Pb



Figuur 1.8. T_c (weerstand $R=0$) als functie van de annealtemperatuur voor het materiaal met Pb (dichte symbolen) en zonder Pb (open symbolen).

Het is opmerkelijk dat bij eenzelfde partiële zuurstofdruk van de annealomgeving de T_c van de n=2 fase toeneemt met de annealtemperatuur, terwijl de T_c van de n=3 fase afneemt. Hier wordt in hoofdstuk 4 een verklaring voor gegeven. Zoals al enigszins uit figuur 1.7 is op te maken, blijkt de T_c een optimale waarde te hebben bij een bepaalde zuurstofinhoud. Dit geldt zowel voor de n=2 [NAM89] als n=3 fase [TAK89].

In dit afstudeeronderzoek is de zuurstofopname en zuurstofafgifte onderzocht met thermische dilatatie-experimenten. Een variatie in de zuurstofinhoud gaat immers gepaard met een variatie in de lengte van de c-as. Voorwaarde voor een juiste interpretatie van de metingen is de eenfasigheid van het materiaal, zodat de uitzettingseffecten door deze fase bepaald worden. De bereiding van vrijwel eenfasig polykristallijn n=2 en n=3 materiaal wordt in hoofdstuk 2 beschreven.

Hoofdstuk 2. Bereiding van n=2 en n=3 materiaal.

2.1. Inleiding.

De bereiding van polykristallijne hoge temperatuursupergeleiders is gebaseerd op keramische technieken, waarbij gebruik gemaakt wordt van een sinterproces. De term sinteren geeft aan dat tijdens het verhitten van het materiaal vaste deeltjes zich samenvoegen en zodoende sterkte aan het materiaal verlenen. Dit proces begint bij een temperatuur, die de helft tot tweederde van de smelttemperatuur (in K) bedraagt, omdat bij die temperatuur de diffusie van de atomen in de vaste stof een rol begint te spelen. Meestal wordt dit sinterproces uitgevoerd bij een temperatuur net onder de smelttemperatuur van het materiaal, omdat bij deze temperatuur de diffusie van de atomen in de vaste stof maximaal is. Er wordt namelijk gestreefd naar een goede microscopische menging in het materiaal om het ontstaan van inhomogeniteiten te vermijden. Een goede microscopische menging kan natuurlijk ook verkregen worden door het materiaal even te smelten, maar het nadeel hiervan is dat het materiaal incongruent smelt, zodat er fase-afscheidings kunnen ontstaan.

Om Bi-Ca-Sr-Cu-O supergeleiders te maken worden in het algemeen stoichiometrische hoeveelheden van de uitgangsmaterialen (zoals carbonaten, nitraten, hydroxides en natuurlijk oxides) gemengd. Dat wil zeggen dat de molaire verhouding Bi:Ca:Sr:Cu gelijk is aan 2:1:2:2 voor de n=2 fase en 2:2:2:3 voor de n=3 fase. Tijdens het verhitten verdwijnt het eventuele H₂O, NO₂ of CO₂ uit het mengsel, waarna vooral de lage reactiviteit van het hoogsmeltende CaO en SrO de vorming van een eenfasig produkt bemoeilijkt (zie tabel 2.1).

	moleculaire massa M	smeltpunt T _s (K)
Bi ₂ O ₃	465.958	1090
PbO	223.2	1159
CaO	56.08	2860
SrO	103.62	2703
CuO	79.545	1609

Tabel 2.1. Smeltpunten en moleculaire massa's van de diverse oxides.

Om toch tot een goede menging te komen van deze hoogsmeltende bestanddelen kan gebruik gemaakt worden van een matrix, die wordt gevormd door het uitstoken van een stoichiometrisch mengsel CaCO_3 , SrCO_3 en CuO [SAS88, RAO88]. Op deze manier kan op een hogere temperatuur dan de smeltemperatuur van de Bi-Ca-Sr-Cu-O fasen (solidus punt in lucht: $T=1138$ K) gestookt worden. Later wordt dan het laagsmeltende Bi_2O_3 toegevoegd. Het nadeel van deze methode is dat het materiaal al op een hoge temperatuur is behandeld voordat de Bi-Ca-Sr-Cu-O fase wordt gevormd. De bij deze hoge temperaturen gevormde fasen zijn niet zo reactief als de uitgangsmaterialen en kunnen dus problemen opleveren bij het vormen van de gewenste Bi-Ca-Sr-Cu-O fase.

Een andere manier om tot een betere menging te komen is door gebruik te maken van een reactief fijn mengsel van uitgangsmaterialen. Dit kan onder meer verkregen worden door de coprecipitatie van de oxalaten: CaC_2O_4 , CuC_2O_4 en SrC_2O_4 [ZHA89, HAG89]. De grote moeilijkheid bij deze methode is het in de juiste verhouding neer laten slaan van de oxalaten.

In dit afstudeeronderzoek is gebruik gemaakt van een variant op deze laatste methode, waarbij geen coprecipitatie van de oxalaten plaatsvindt, maar waarbij ze in een stoichiometrische verhouding worden gemengd. Dit mengsel wordt op een lage temperatuur (≈ 350 °C) uitgestookt, waarbij een naar verwachting vrij reactief mengsel van carbonaten en oxides ontstaat, omdat het materiaal nog niet op een hoge temperatuur is behandeld. Aan dit mengsel wordt Bi_2O_3 toegevoegd, waarna het sinterproces kan plaatsvinden. Uitgaande van deze bereidingsmethode is in dit afstudeeronderzoek getracht om zowel $n=2$ als $n=3$ materiaal eenfasig te bereiden. De eigenschappen van het materiaal kunnen dan volledig worden toegekend aan de supergeleidende $n=2$ of $n=3$ fase. Om te onderzoeken of het materiaal vreemde fasen bevat is gebruik gemaakt van poeder röntgendiffractie.

In paragraaf 2.2 van dit hoofdstuk wordt allereerst het meetprincipe en de meetopstelling voor de röntgendiffractie besproken. Vervolgens wordt in paragraaf 2.3 de bereiding van het $n=2$ materiaal besproken en tenslotte komt in paragraaf 2.4 de bereiding van het $n=3$ materiaal aan bod, waarbij partiële Pb-substitutie voor Bi is toegepast.

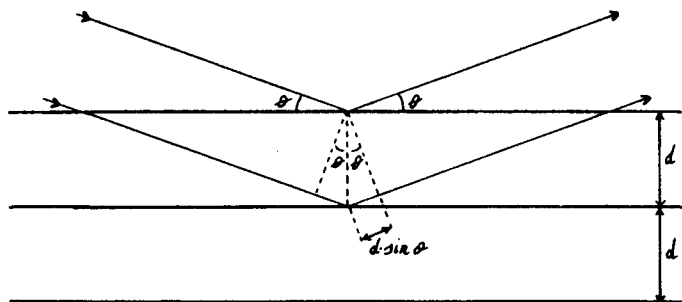
2.2. Poeder röntgendiffractie.

Poeder röntgendiffractie wordt gebruikt om de structuur van een kristallijne vaste stof te bepalen, wanneer er geen eenkristallen beschikbaar zijn. Bovendien kan met behulp van deze methode worden onderzocht of een materiaal meerdere fasen bevat. Om een vreemde fase te kunnen opsporen moet deze een volumefractie van ongeveer 1 % innemen en kristallijn zijn.

2.2.1. Meetprincipe.

Een elektron, dat zich bevindt in een wisselend elektromagnetisch veld, trilt met dezelfde frequentie als het veld en zendt straling met deze frequentie uit. Invallende röntgenstraling, een elektromagnetische golf, zorgt ervoor dat de elektronen op zijn pad gaan trillen met de frequentie van de röntgenstraling en zelf deze straling uitzenden. Een verzameling elektronen, zoals bijvoorbeeld in een atoom, zendt een golf uit, die de resultante is van de door de afzonderlijke elektronen uitgezonden golven. De amplitude van deze golf is afhankelijk van het aantal elektronen en het relatieve faseverschil tussen de verschillende golven. Zo zendt ook een verzameling atomen een golf uit, die de resultante is van de door de afzonderlijke atomen uitgezonden golven.

Wanneer monochromatische röntgenstraling invalt op een kristalrooster treedt door interferentie slechts in bepaalde richtingen geen uitdoving op. In de beschouwing van Bragg wordt dit interferentieverschijnsel voorgesteld als diffractie van de röntgenstraling aan een verzameling parallelle kristalvlakken, die zich op een afstand d van elkaar bevinden (figuur 2.1).



Figuur 2.1. Diffractie aan verzameling parallelle kristalvlakken.

Voorwaarde voor diffractie is dat de golven, die uitgezonden worden door de verschillende atomen met elkaar in fase zijn. Voor de golven, die uitgezonden worden door atomen in hetzelfde vlak (figuur 2.1), is dit het geval indien de invallende golf, de uitgaande golf en de normaal op het reflectievlak in hetzelfde vlak liggen en de hoek van inval (Θ_1) gelijk is aan de hoek van uitval (Θ_2). De golven, die uitgezonden worden door atomen uit verschillende vlakken, zijn met elkaar in fase indien het weglengteverschil tussen de golven, die verstrooid worden aan verschillende vlakken, gelijk is aan een geheel aantal golflengten (figuur 2.1). Dit staat bekend als de wet van Bragg:

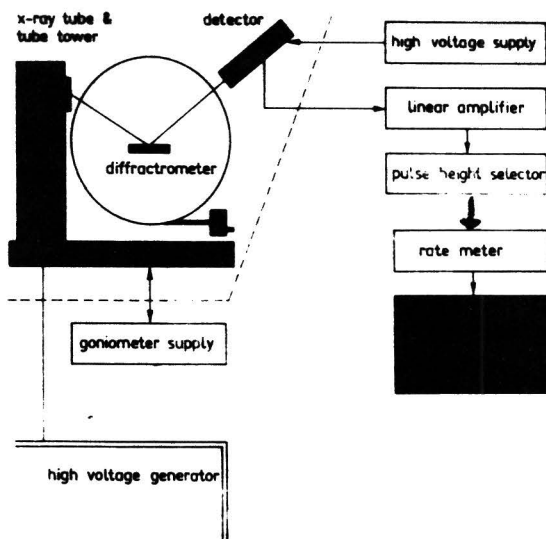
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\Theta) \quad n=1,2,3,\dots$$

λ : golflengte röntgenstraling (m)

Het is gebruikelijk in de poeder röntgendiffractometrie om voor n de waarde 1 aan te houden. Hogere orde diffractie wordt verrekend in de d -waarde of in de Miller indices.

2.2.2. Experimentele opstelling.

De gebruikte opstelling voor de poeder röntgendiffractie is schematisch weergegeven in figuur 2.2.



Figuur 2.2. Meetopstelling van de poeder röntgendiffractie.

De Cu-buis is de bron van de röntgenstraling met golflengte $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ (K). Het hart van de opstelling wordt gevormd door de diffractometer, waarin zich het preparaat bevindt. De door het preparaat verstrooide straling wordt opgevangen door de detector, die met een twee maal zo grote hoeksnelheid draait als het preparaat, zodat voldaan wordt aan $\Theta_1 = \Theta_2$. De detector zet de opgevangen röntgenstraling om in spanningspulsen, die verder verwerkt worden tot een diffractogram, waarin de intensiteit van de gereflecteerde röntgenstraling als functie van de hoek 2Θ is weergegeven.

Omdat de roosterparameters van de verschillende fasen van het Bi-Ca-Sr-Cu-O systeem ongeveer bekend zijn, kunnen de pieken, die in het röntgendiffractogram aanwezig zijn, eventueel worden toegekend aan een bepaalde Bi-Ca-Sr-Cu-O fase. In Appendix A zijn voor de verschillende Bi-Ca-Sr-Cu-O fasen de 2Θ -waarden als functie van de Miller indices getabelleerd. Om deze waarden te berekenen is de tetragonale subcel gebruikt (figuur 1.5), zodat er geen onderscheid wordt gemaakt tussen de a- en b-richting. Bovendien is er geen rekening gehouden met de opbouw van deze subcel, zodat alle mogelijke reflecties zijn getabelleerd.

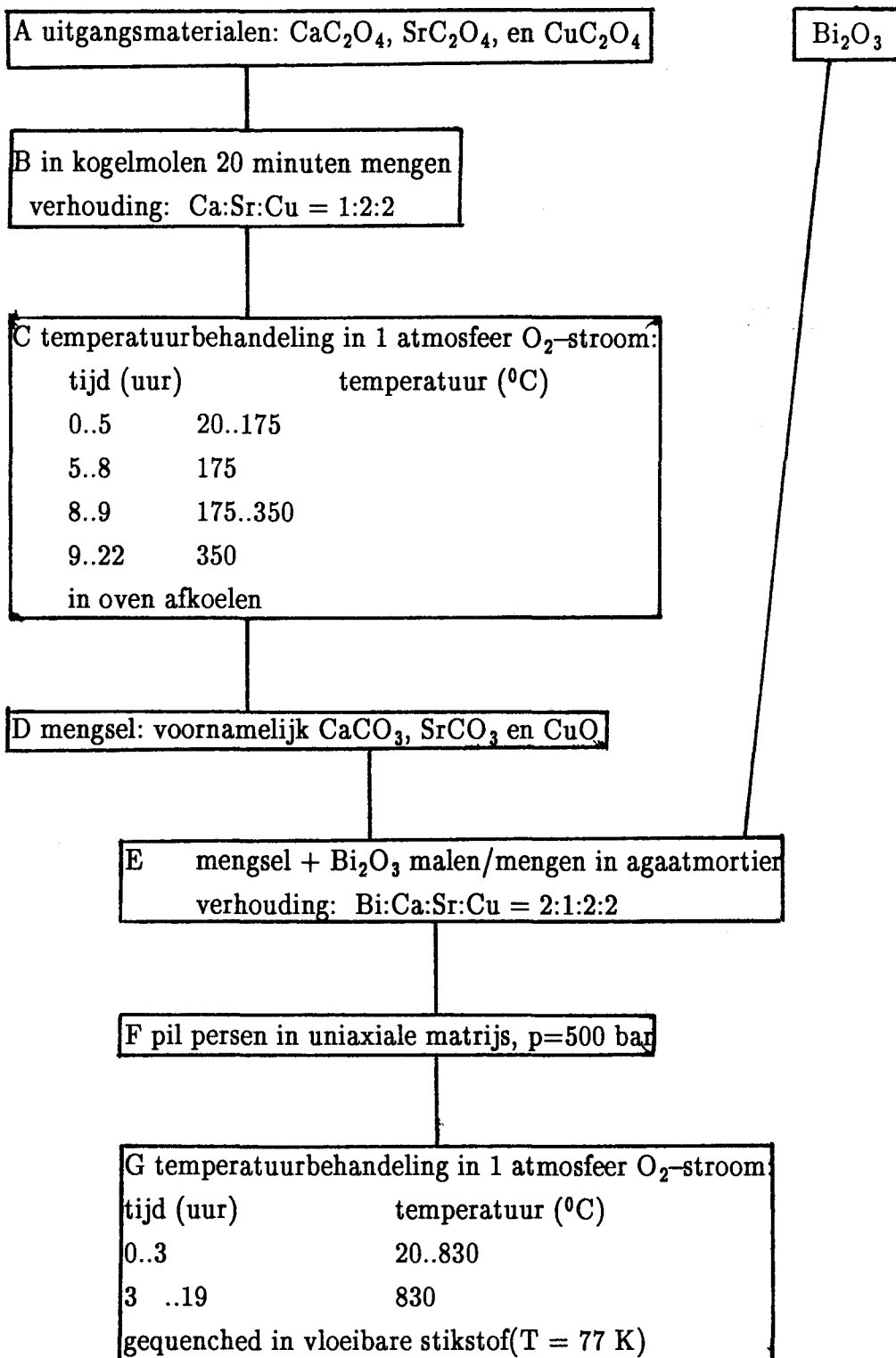
Het röntgenpreparaat bestaat uit een aangedrukt poeder in een rechthoekig bakje. In het ideale geval is het poeder homogeen, liggen de afmetingen van de kristallietjes tussen de $1 \mu\text{m}$ en $50 \mu\text{m}$, vertonen de kristallietjes geen voorkeursoriëntatie en treden er geen mechanische spanningen in op. In dit ideale geval zijn de kristallietjes statistisch verdeeld en ontstaat er geen lijnverbreding in het röntgendiffractogram door toedoen van het preparaat.

Bij het prepareren van het poeder wordt zoveel mogelijk gestreefd naar dit ideale geval. Enkele punten, die problemen opleveren zijn:

- 1) het aandrukken en afstrijken van het poeder in het bakje, waardoor er een voorkeursoriëntatie kan ontstaan,
- 2) het malen van het poeder, waarbij de kristallietjes te klein kunnen worden of de structuur gedeformeerd kan worden, zodat er lijnverbreding optreedt.

2.3. Bereiding van n=2 materiaal.

De verschillende stappen in de bereiding van het n=2 materiaal, dat gebruikt is voor de dilatatie-experimenten, zijn schematisch weergegeven in figuur 2.3.



H meergefasig materiaal; onder andere n=1 fase

I malen/mengen in agaadmortier

J pil persen in uniaxiale matrijs, p=500 bar

K temperatuurbehandeling in 1 atmosfeer O ₂ -stroom:	
tijd (uur)	temperatuur (°C)
0..3	20..875
3 ..72	875
gequenched in vloeibare stikstof	

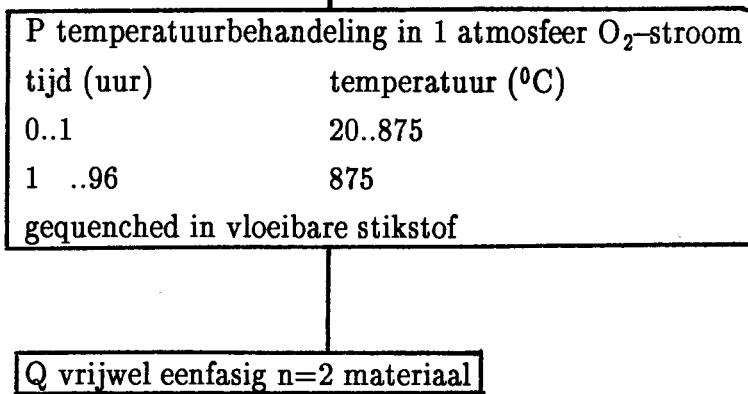
L vrijwel eenfasig n=2 materiaal

vormgeving:

M malen/mengen in agaadmortier

N staafje persen in uniaxiale matrijs, p=500 bar

O isostatisch napersen staafje, p=2500 bar



Figuur 2.3. Bereiding n=2 materiaal voor dilatatie-experimenten.

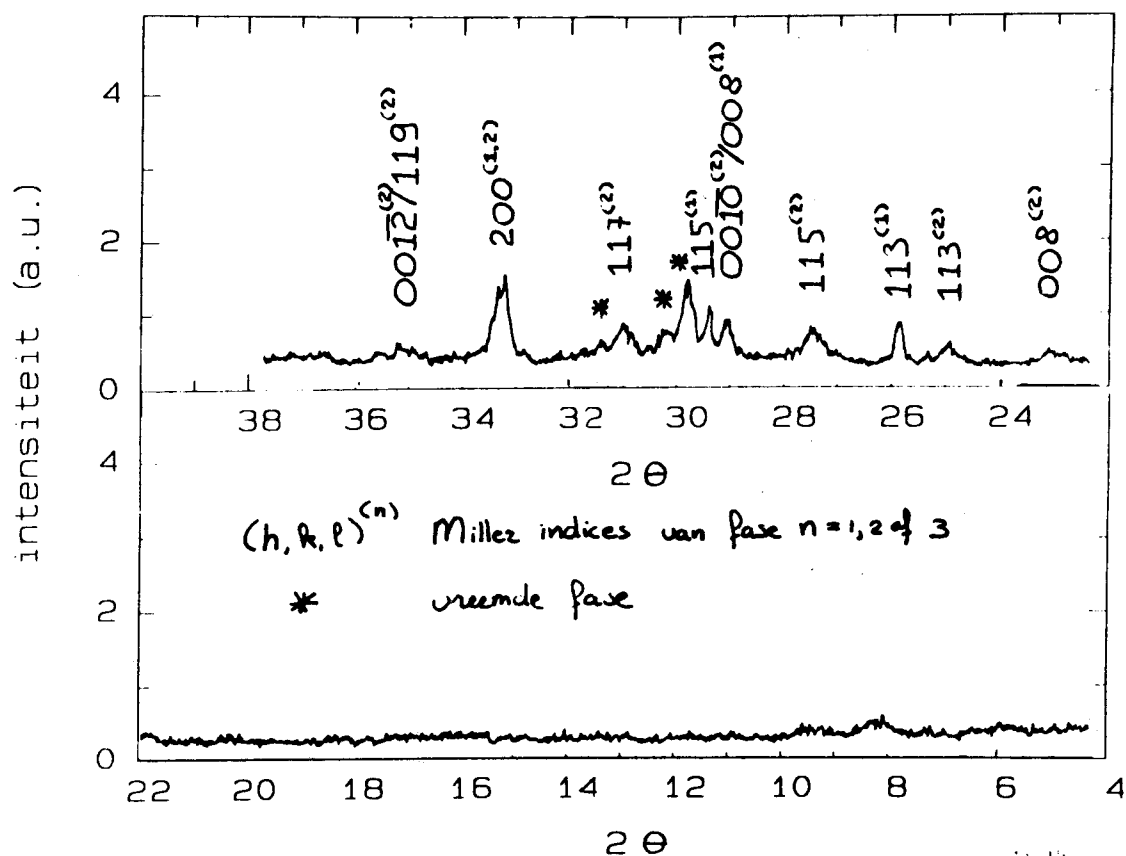
ad C. De temperatuurbehandelingen vinden plaats in een 1 atmosfeer O₂-stroom, omdat CO₂ moet worden afgevoerd.

ad D. Het uitgestookte mengsel bestaat voornamelijk uit CaCO₃, SrCO₃ en CuO. Dit is afgeleid uit het poeder röntgendiffractogram en het gewichtsverlies dat optreedt bij het stoken.

ad F. Door het persen van pillen wordt het sinterproces bevorderd. De korreltjes worden op elkaar gedrukt voordat het materiaal verhit wordt.

ad G. Deze temperatuurbehandeling gebeurt niet net onder de smelttemperatuur van het materiaal, omdat gebleken is dat het laagsmeltende Bi₂O₃ uitloopt wanneer er te snel een temperatuur wordt bereikt, die een stuk hoger dan de smelttemperatuur van Bi₂O₃ (T_s = 825 °C) is. Om dit te vermijden wordt er voorgesinterd bij een temperatuur in de buurt van deze smeltemperatuur, die bovendien pas na enkele uren bereikt wordt.

ad H. Het gewichtsverlies tijdens het stoken is goed in overeenstemming met het verlies van het resterende CO₂ uit het materiaal. Figuur 2.4 toont het röntgendiffractogram van het gevormde materiaal. Het materiaal is meerfasig en bevat onder andere de n=1 fase.



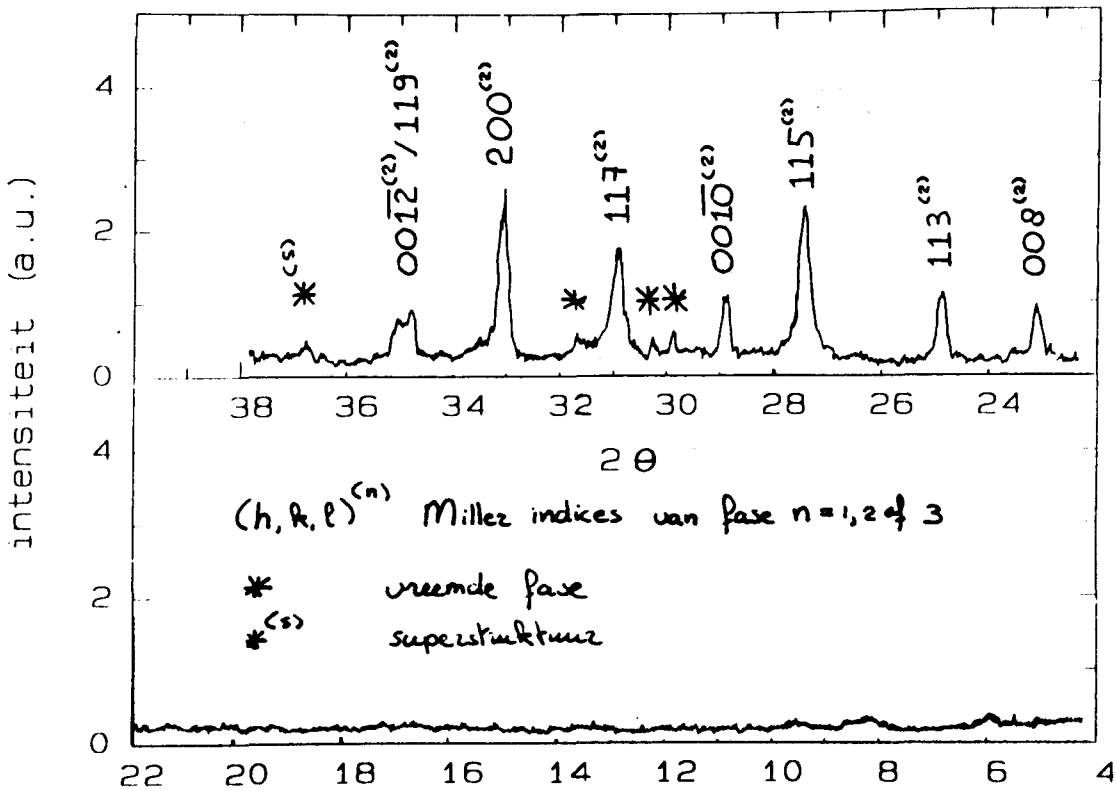
figuur 2.4 Röntgendiffractogram van het materiaal na stap H.

ad K. De sintertemperatuur moet net onder het smeltpunt van het Bi-Ca-Sr-Cu-O materiaal liggen om een zo goed mogelijke microscopische menging te verkrijgen. Dit smeltpunt is afhankelijk van de zuurstofdruk in de omgeving [END88]. Het smeltpunt in 1 atmosfeer O₂ is dan ook ongeveer 20 °C hoger dan in lucht (885 °C ten opzichte van 865 °C).

ad L. Het röntgendiffractogram van het gevormde materiaal, dat vrijwel geheel uit de n=2 fase bestaat, is vrijwel gelijk aan dat in figuur 2.5. De dichtheid van het gesinterde materiaal ($\rho=2.8 \text{ gr/cm}^3$) bedraagt slechts 40 % van de theoretische dichtheid ($\rho=6.6 \text{ gr/cm}^3$). Het blijkt in het algemeen zo te zijn dat de afmetingen van de preparaten nog toenemen tijdens het sinteren en de dichtheid dus afneemt, wanneer de n=2 fase nog niet volledig gevormd is.

ad O. Door een staafje isostatisch te persen ($p = 2500$ bar) wordt de dichtheid ($\rho = 4.3 \text{ gr/cm}^3$) verhoogd tot 65 % van de theoretische dichtheid. Deze hogere dichtheid wordt nagestreefd, omdat er met dit materiaal dilatatie-experimenten worden gedaan.

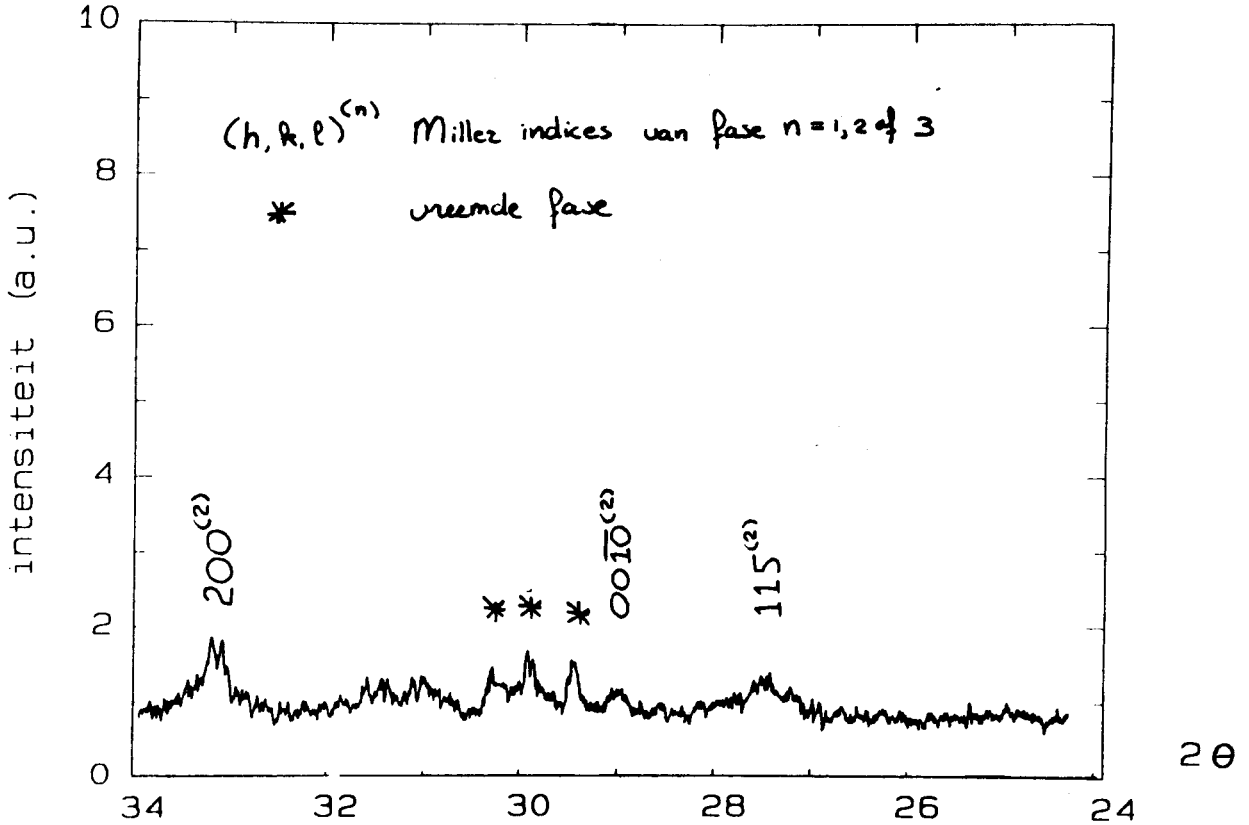
ad Q. Een tweede behandeling op de hoge sintertemperatuur leidt tot het materiaal dat de basis vormt voor de in hoofdstuk 3 beschreven experimenten. De dichtheid van dit materiaal ($\rho = 4.6 \text{ gr/cm}^3$) bedraagt 70% van de theoretische dichtheid. Het röntgendiffractogram wordt getoond in figuur 2.5. Het $n=2$ materiaal bevat een kleine vervuiling, die in de rest van deze paragraaf kort besproken wordt.



figuur 2.5 Röntgendiffractogram van $n=2$ materiaal na stap Q.

In het röntgendiffractogram van figuur 2.5 komen enkele pieken voor, die niet aan de substructuur van de $n=2$ fase (figuur 1.5) kunnen worden toegekend. Deze pieken zijn in figuur 2.5 met * aangegeven. Het kan zijn dat deze pieken veroorzaakt worden door een superstructuur in het Bi-Ca-Sr-Cu-O systeem. Dit is onderzocht met behulp van poeder röntgendiffractie. Figuur 2.6 toont het röntgendiffractogram van sterk verpoederd $n=2$ materiaal. De gelaagde structuur is zodanig verpest dat de pieken, die behoren bij de $n=2$ fase nauwelijks meer te zien zijn. Met uitzondering van een piekje bij $2\theta = 37^\circ$, dat waarschijnlijk door een superstructuur wordt veroorzaakt [KWO89], zijn de pieken, die niet aan de

substructuur kunnen worden toegekend, nog wel duidelijk aanwezig, Dit betekent dat deze pieken niet worden veroorzaakt door een superstructuur van de $n=2$ fase, maar door een vreemde fase.

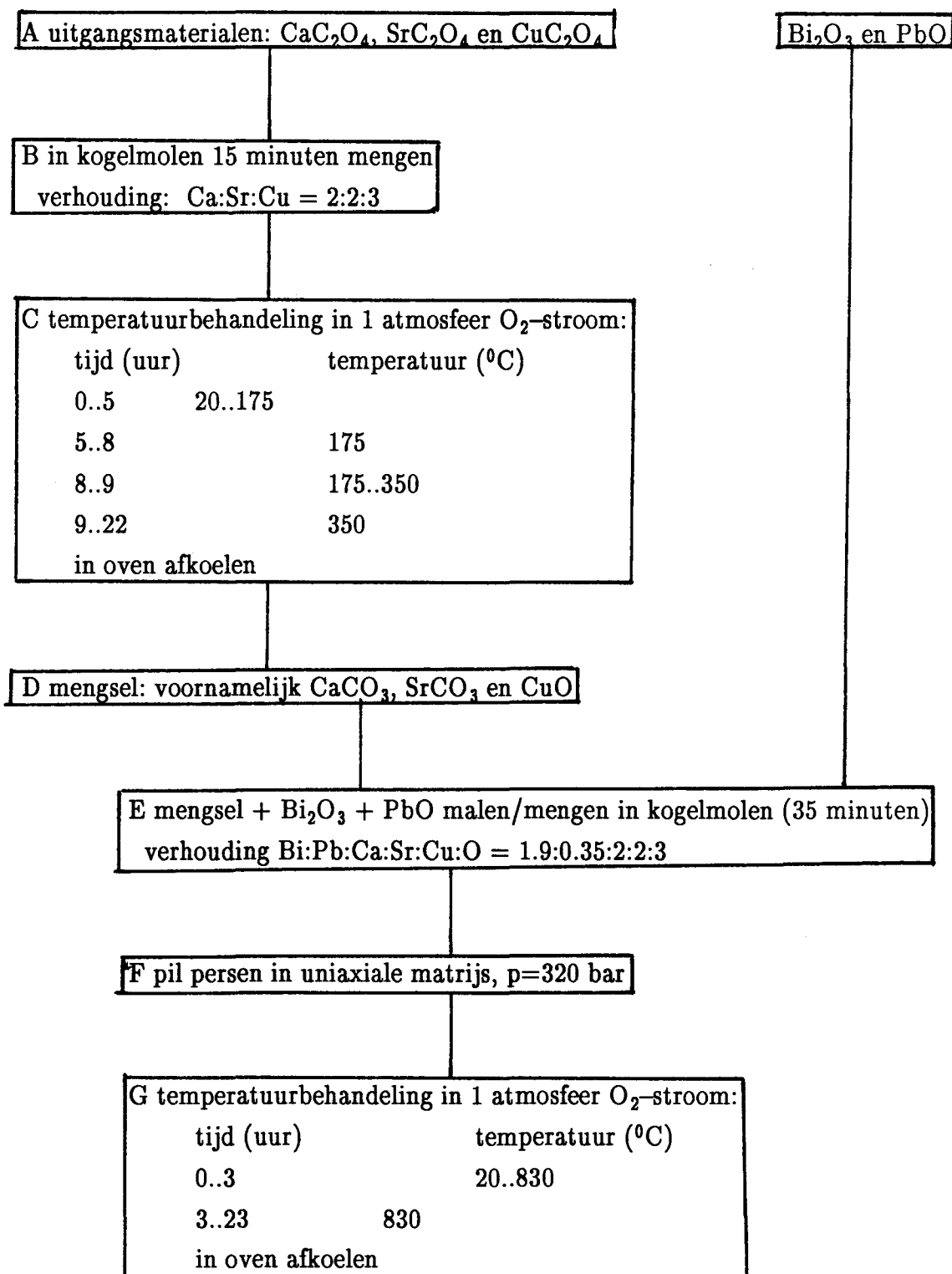


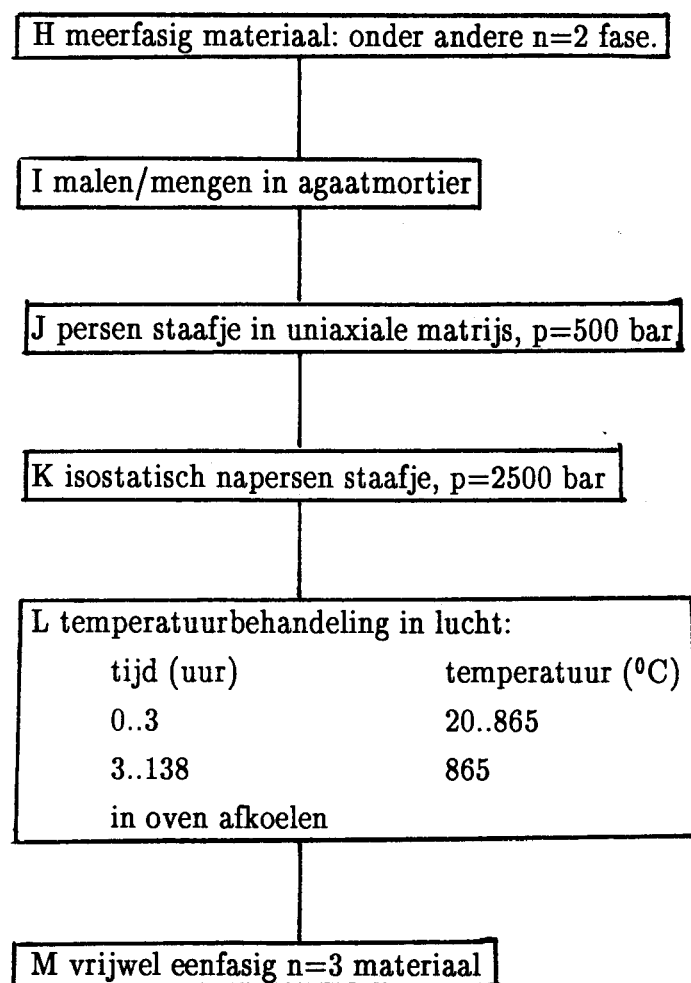
Figuur 2.6. Rontgendiffractogram van sterk verpoederd $n=2$ materiaal.

Verder onderzoek is nodig om de structuur en de samenstelling van deze fase te bepalen. De indruk bestaat dat de intensiteit van de door deze vreemde fase(n) veroorzaakte pieken groter is, wanneer het poeder afkomstig is van een grotere pil. Dit zou er op kunnen wijzen dat de fasevervuiling te maken heeft met het niet homogeen zijn van het materiaal. Immers, het contact tussen de zuurstofomgeving en het midden van een pil zal slechter zijn bij een grotere pil. Een tweede indruk, die bestaat, is dat de intensiteit van deze pieken afneemt met de sintertijd en het aantal keren malen. Het lijkt erop alsof de $n=2$ fase zich uit deze vreemde fase en de $n=1$ fase vormt, ook al omdat in figuur 2.4 de intensiteit van de pieken rond $2\theta=30^\circ$ vrij groot is.

2.4. Bereiding van n=3 materiaal.

De verschillende stappen in de bereiding van het n=3 materiaal, dat gebruikt is voor de dilatatie-experimenten, zijn schematisch weergegeven in figuur 2.7.

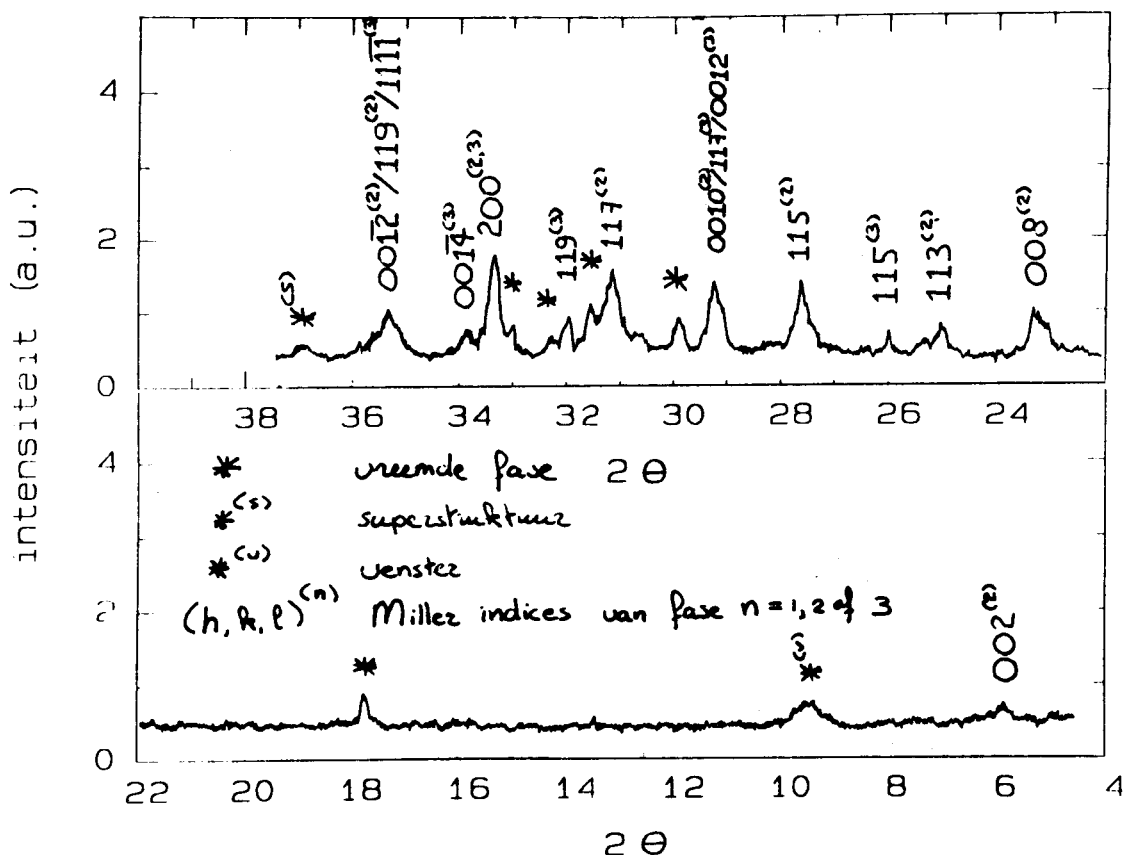




Figuur 2.7. Bereiding n=3 materiaal voor dilatatie-experimenten.

ad E De partiële substitutie van Pb voor Bi blijkt de vorming van de n=3 fase te bevorderen [SUN88]. Zonder deze substitutie is het tot nu toe niet mogelijk gebleken om vrijwel eenfasig n=3 materiaal te maken. Met deze substitutie kan wel vrijwel eenfasig n=3 materiaal gemaakt worden [END88, PIS89, RAM89, TAL89]. In dit afstudeeronderzoek wordt de bereidingsmethode van Tallon et al. gevolgd, die er in geslaagd zijn om vrijwel eenfasig n=3 materiaal te maken met de samenstelling $\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.35}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10.8}$ [TAL89]. De hoeveelheid Bi+Pb is groter dan de stoichiometrische verhouding, omdat de superstructuur verklaard zou kunnen worden door deze afwijkende verhouding van de Bi(Pb)-ionen ten opzichte van de Cu-ionen.

ad H. Figuur 2.8 toont het röntgendiffractogram van het gevormde materiaal. Dit materiaal is meergefasig en bevat vooral de n=2 fase.



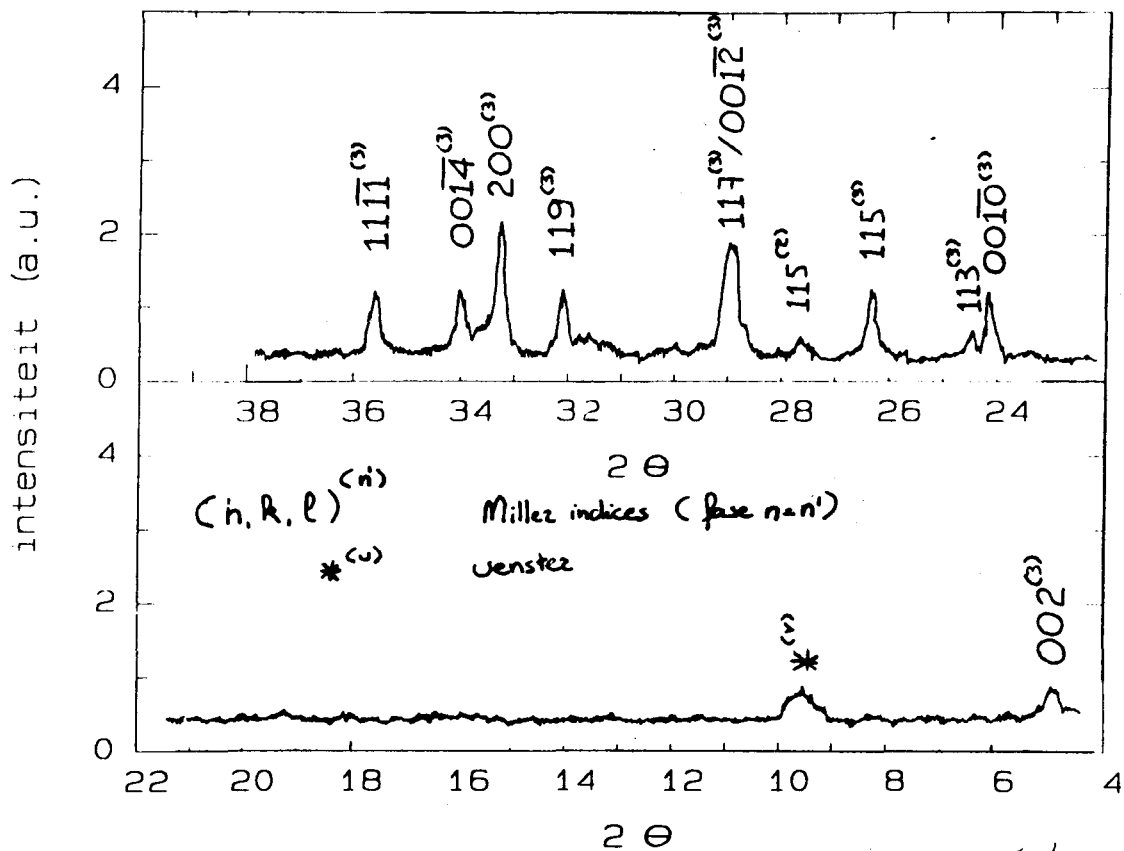
Figuur 2.8. Röntgendiffractogram van n=3 materiaal na stap H.

ad L Het is belangrijk om de temperatuur tijdens het sinteren binnen enkele graden Celsius onder het solidus punt (865 °C) te houden, omdat bij een wat hogere temperatuur afscheiding van Ca_2CuO_3 en de n=2 fase plaatsvindt en omdat bij een wat lagere temperatuur de n=2 fase aanwezig blijft in het materiaal [TAL89]. Bovendien is een lange sintertijd noodzakelijk om de n=3 fase te vormen.

Bij het vaststellen van de exacte temperatuur in de oven moet rekening worden gehouden met het warmtelek van het thermokoppel. Dit leidt ertoe dat de werkelijke temperatuur iets hoger is dan de gemeten temperatuur. Dit verschil kan worden bepaald door van een bekend materiaal het smeltpunt te bepalen, dat dan wel in de buurt van de in te stellen temperatuur moet liggen. Hiervoor is zilver gebruikt ($T_s = 962 \text{ °C}$).

Omdat PbO bij de gebruikte sintertemperaturen vluchtig is worden de pillen verpakt in een gouden plaatje.

Het röntgendiffractogram van het gevormde materiaal is weergegeven in figuur 2.9.



Figuur 2.9. Röntgendiffractogram van $n=3$ materiaal na stap L.

Het $n=3$ materiaal is vrijwel eenfasig, maar de dichtheid ($\rho = 2.7 \text{ gr/cm}^3$) van het materiaal is laag: slechts 40 % van de theoretische optimale dichtheid ($\rho = 6.6 \text{ gr/cm}^3$). Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door het feit dat voor het isostatisch persen het materiaal meerfasig is, zodat bij de eerste behandeling op $865 \text{ }^\circ\text{C}$ de $n=3$ fase wordt gevormd en het materiaal uitzet. De lage dichtheid van het materiaal blijkt echter geen belemmering te zijn om betrouwbare dilatatie-experimenten uit te voeren (zie paragraaf 3.2).

Hoofdstuk 3. Thermische dilatatie-experimenten.

3.1. Inleiding.

De zuurstofopname en afgifte van het Bi-Ca-Sr-Cu-O-systeem kan indirect bestudeerd worden aan de hand van thermische dilatatie-experimenten, omdat de lengte van de c-as varieert met de zuurstofinhoud (zie hoofdstuk 1). Op deze manier kan weliswaar niet de hoeveelheid zuurstof worden gemeten, die wordt opgenomen of afgestaan, maar wel de temperatuur en de annealatmosferaer worden bepaald waarbij deze opname of afgifte plaatsvindt. Omdat de zuurstofinhoud de supergeleidende eigenschappen beïnvloedt is dit van belang bij het begrijpen van het effect van bepaalde temperatuurbehandelingen.

De bereiding van het uitgangsmateriaal is in paragraaf 2.3 en 2.4 beschreven. In dit hoofdstuk worden thermische dilatatie-experimenten beschreven aan dit materiaal, waarbij als laatste behandeling een van de onderstaande twee is toegepast:

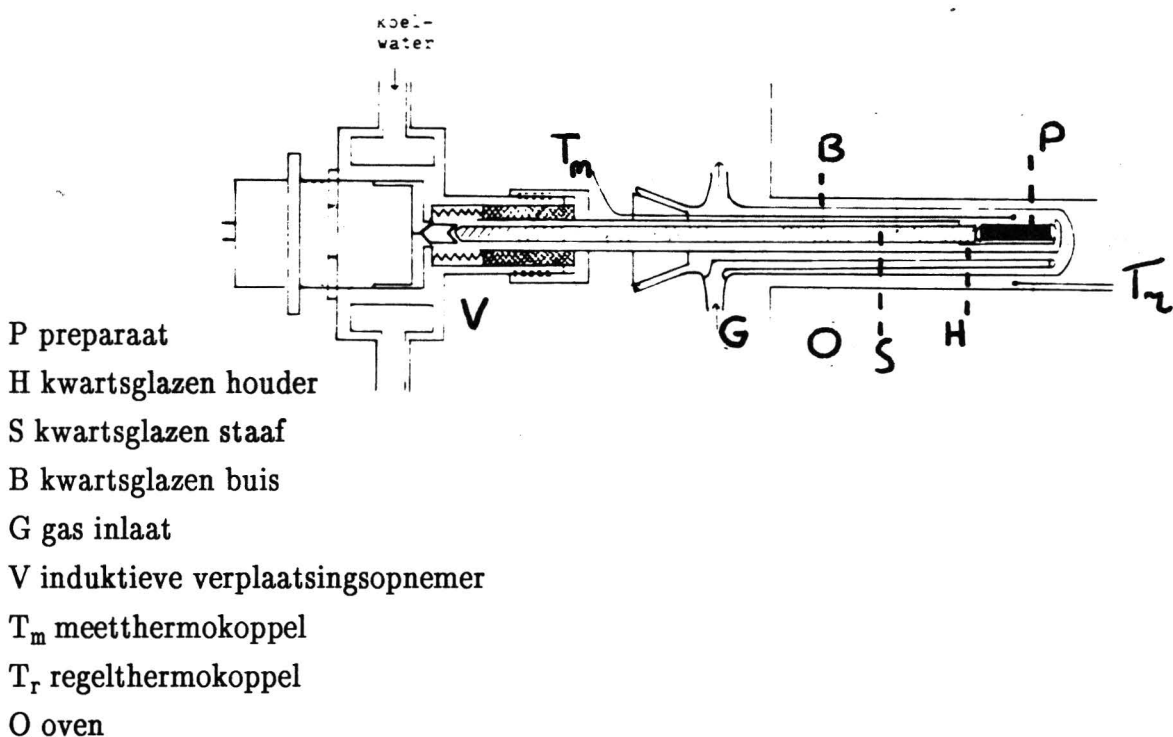
- 1) gequenched vanaf de sintertemperatuur (≈ 870 °C); zuurstofarm materiaal.
- 2) geannealed in een 1 atmosfeer zuurstof stroom op 415 °C en in de oven gekoeld; zuurstofrijk materiaal.

De achterliggende gedachte is dat de zuurstofinhoud van het materiaal volledig bepaald wordt door de laatste temperatuurbehandeling.

In paragraaf 3.2 wordt de meetopstelling van de thermische dilatatie weergegeven, waarna in de daaropvolgende paragraaf de resultaten van de dilatatie-experimenten worden besproken. Uit het poeder röntgendiffractogram wordt in deze paragraaf 3.3 ook de variatie in de lengte van de c-as bepaald. Tenslotte wordt in paragraaf 3.4 de variatie in de kritische temperatuur bepaald aan de hand van metingen van de dynamische susceptibiliteit.

3.2. Meetopstelling van de thermische dilatatie.

De experimentele opstelling om de uitzetting van materialen als functie van de temperatuur te meten is gedeeltelijk geschetst in figuur 3.1.



Figuur 3.1. Meetopstelling thermische dilatatie-experimenten (centrale gedeelte).

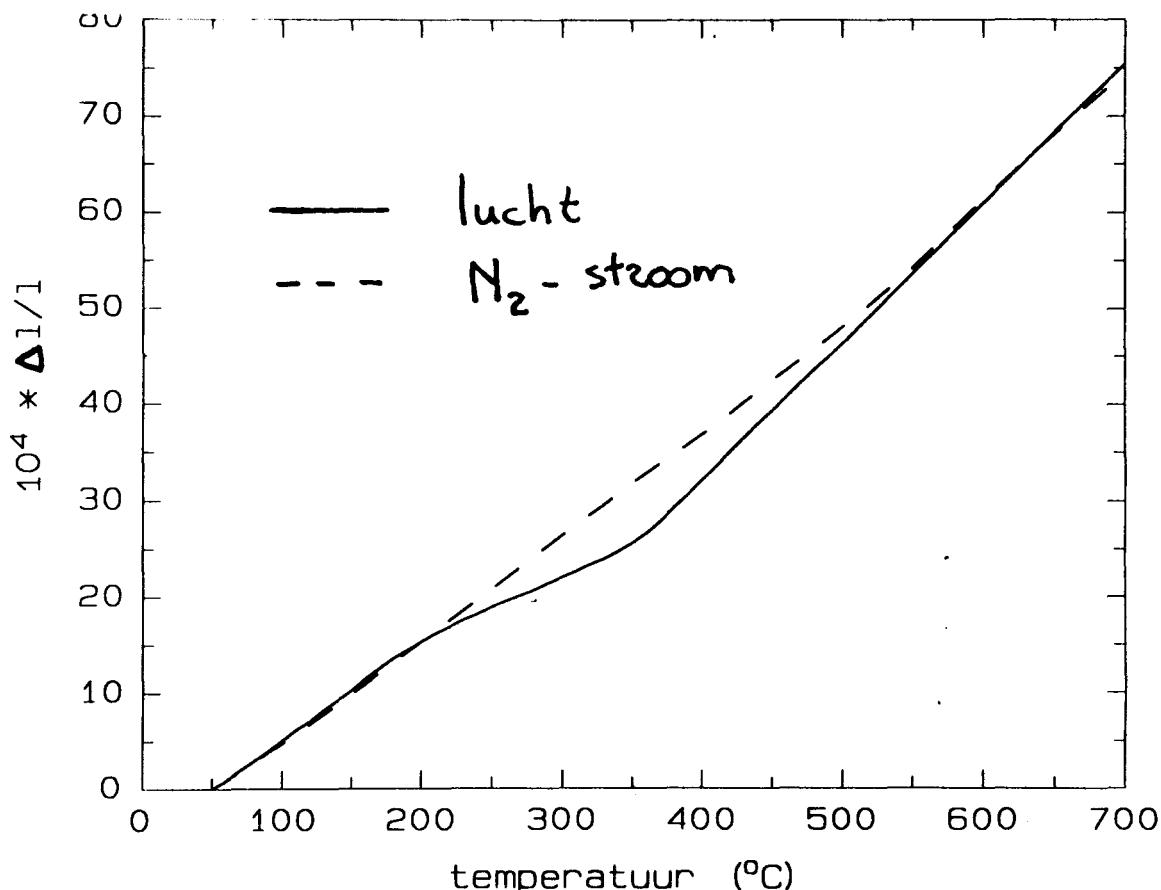
Het preparaat (P) bevindt zich in een kwartsglazen houder (H) en is ingeklemd door een kwartsglazen staaf (S), die de uitzetting van het preparaat overbrengt naar de inductieve verplaatsingsopnemer PR9310/03 (V). Deze verplaatsingsopnemer (V) is geschakeld in de PR9307 meetbrug, waarvan de recorderuitgang is aangesloten op de y-ingang van een X-Y-recorder. Op de x-ingang van deze recorder is het meetthermokoppel (T) aangesloten. Om het preparaat bevindt zich een kwartsglazen buis (B) met een gasinlaat (G), zodat de experimenten uitgevoerd kunnen worden in verschillende omgevingen. De dilatometeroven (O) wordt aangestuurd door een proportionele Honeywell-regeling, die de oven afregelt op een setpoint, dat met een snelheid van ongeveer 120 °C per uur omhoog of omlaag kan lopen. De uitzettingscoëfficiënt van het materiaal, α_x , is gelijk aan:

$$\alpha_x = \alpha_m + \alpha_{\text{kwarts}} \quad \alpha_m = \text{gemeten uitzettingscoëfficiënt}$$
$$\alpha_{\text{kwarts}} = 0.5 * 10^{-6} \text{ [CRC89]}$$

3.3. Thermische dilatatie van de n=2 en n=3 fase.

Met de dilatatie-experimenten kan niet de hoeveelheid O_2 worden bepaald, die wordt opgenomen of afgestaan, maar door dilatatie-experimenten uit te voeren in zuurstofrijke en zuurstofarme omgevingen aan zuurstofarm en zuurstofrijk materiaal kan wel een kwalitatief beeld van het proces van de zuurstofopname worden verkregen.

In figuur 3.2 is de thermische dilatatie in lucht weergegeven van gequenched n=2 materiaal. Opvallend hierbij is de anomalie die optreedt tussen de 200 °C en 400 °C. Verondersteld mag worden dat de anomalie in de uitzetting gepaard gaat met een temperatuurafhankelijke opname van zuurstof door het materiaal. De c-as van de subcel neemt immers af, wanneer er zuurstof wordt opgenomen. Groen et al. [GRO89] vinden overigens ook een anomalie bij lage temperaturen in de dilatatie, maar zij kennen deze toe aan een vreemde fase in het materiaal.

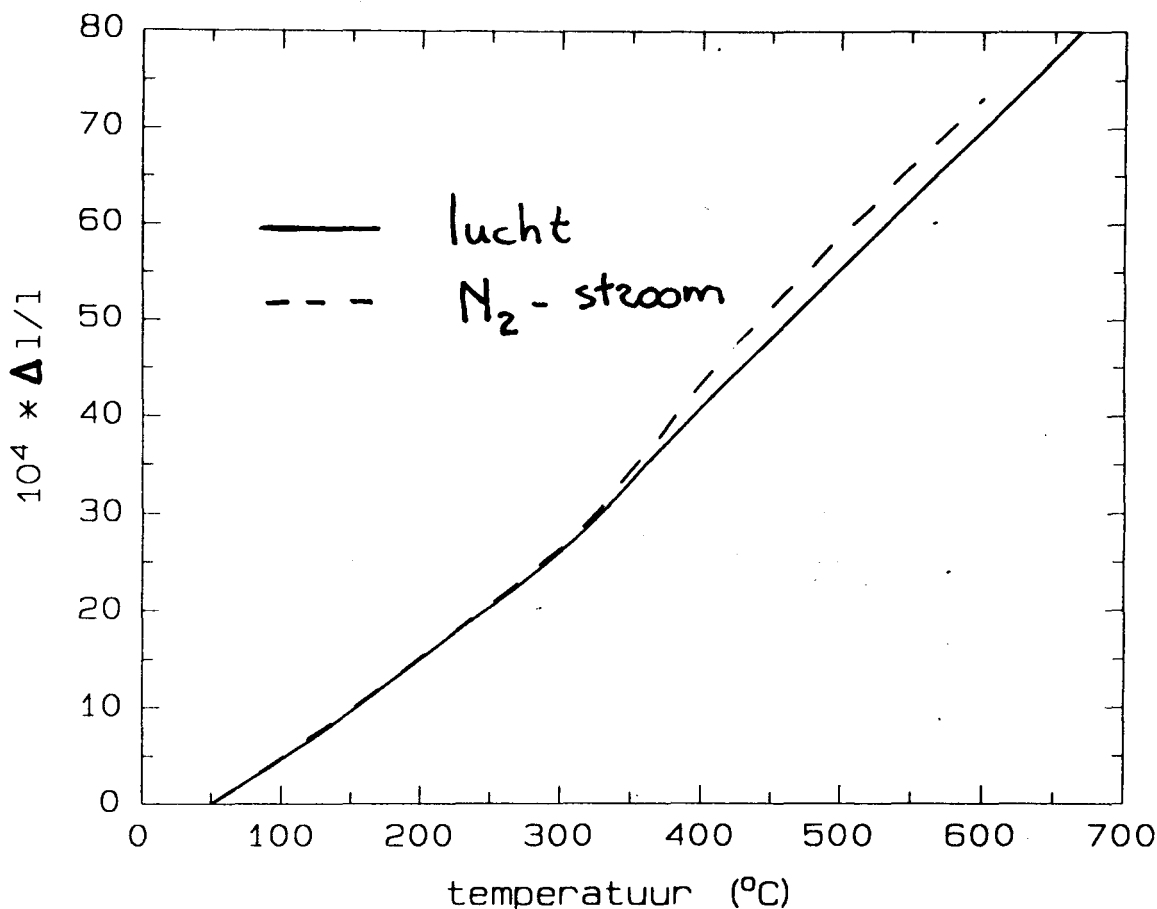


Figuur 3.2. Thermische dilatatie van zuurstofarm n=2 materiaal.

De opname van zuurstof kan worden beschouwd als het streven naar een evenwicht van het materiaal. Door het materiaal vanaf de sintertemperatuur te quenchen is er een toestand met een tekort aan zuurstof ingevroren. In het dilatatie-experiment wordt vanaf een bepaalde temperatuur (≈ 200 °C) zuurstof opgenomen, totdat een evenwichtssituatie ontstaat tussen het materiaal, de temperatuur en de partiële zuurstofdruk van de omgeving. Wanneer zich in het dilatatie-experiment een evenwicht heeft ingesteld tussen dit materiaal, de temperatuur en de partiële zuurstofdruk, betekent dit niet dat dit evenwicht ook blijft bestaan. Immers, omdat tijdens het dilatatie-experiment de temperatuur wordt gevarieerd verschuift dit evenwicht, maar aangenomen wordt dat de snelheid waarmee de oven opwarmt of afkoelt laag genoeg is voor het materiaal om zich aan dit verschuivende evenwicht te kunnen aanpassen door zuurstof af te staan of op te nemen.

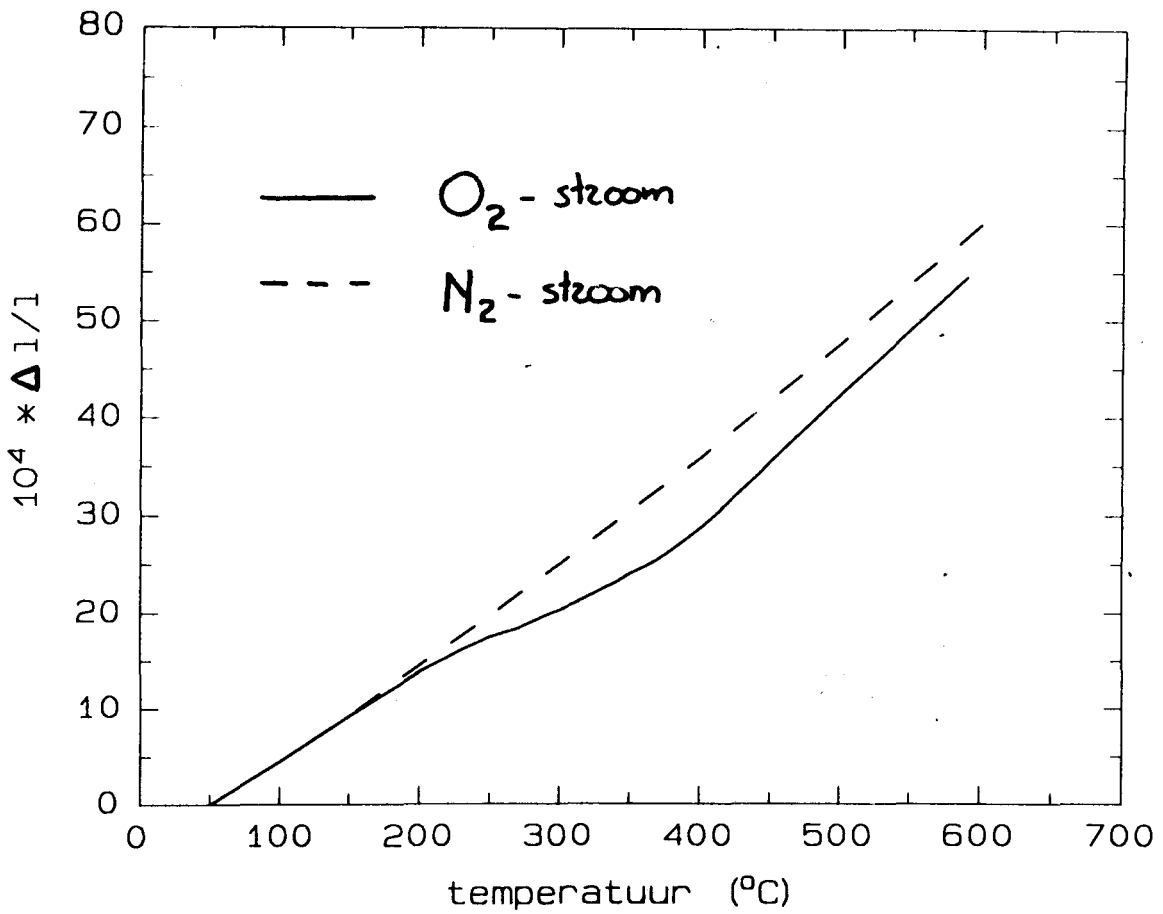
Figuur 3.2 geeft ook de uitzetting van zuurstofarm $n=2$ materiaal in een 1 atmosfeer N_2 -stroom weer. De uitzetting vertoont geen anomalie, hetgeen het beeld bevestigt dat de anomalie in de 1 atmosfeer O_2 -stroom gepaard gaat met zuurstofopname door het materiaal.

In figuur 3.3 is de uitzetting van zuurstofrijk $n=2$ materiaal in lucht en in een 1 atmosfeer N_2 -stroom weergegeven. Deze uitzettingen vertonen een anomalie tussen de 300 °C en 400 °C, waarbij de anomalie groter is voor de uitzetting in een 1 atmosfeer N_2 -stroom. Verondersteld mag worden dat deze anomalie gepaard gaat met de temperatuurafhankelijke afgifte van zuurstof door het materiaal. De c -as van de subcel neemt immers toe, wanneer er zuurstof wordt afgestaan.

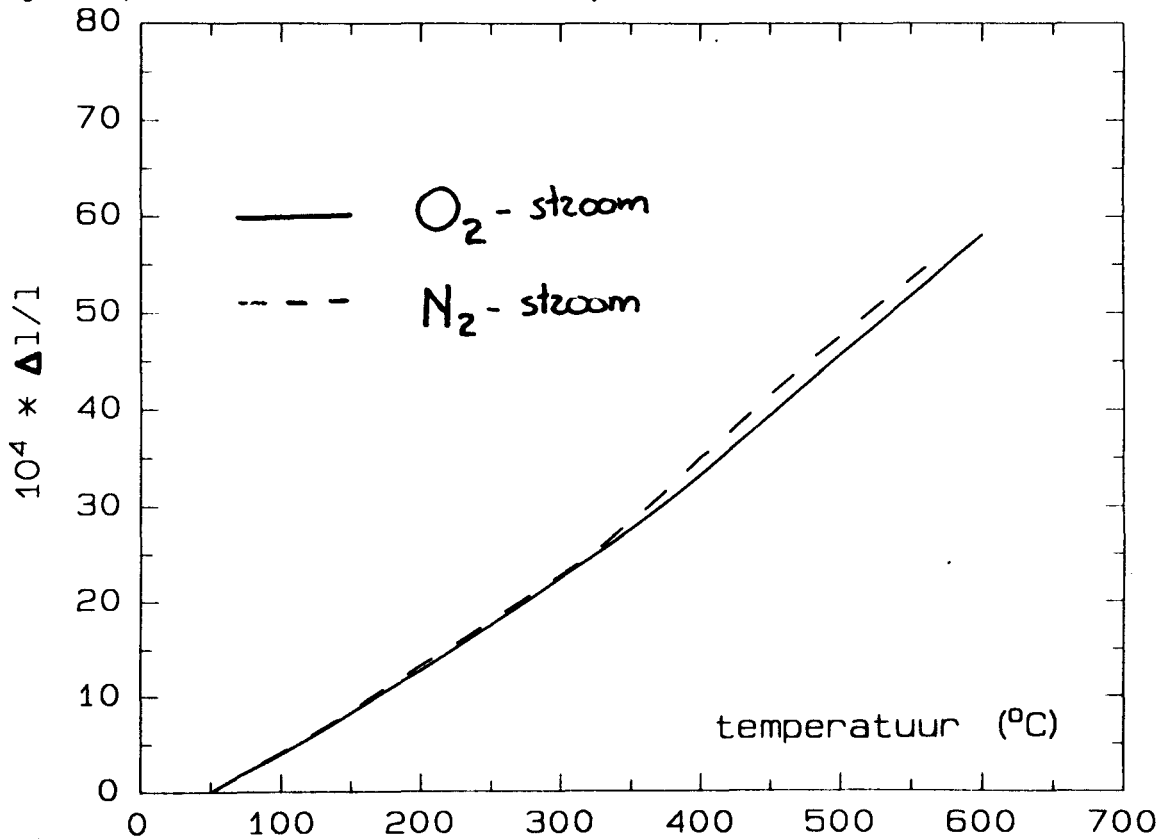


Figuur 3.3. Thermische dilatatie van zuurstofrijk n=2 materiaal.

Het zuurstofrijke materiaal representeert de evenwichtssituatie tussen het materiaal en een 1 atmosfeer O₂-stroom, omdat dit materiaal bij een lage temperatuur in een 1 atmosfeer O₂-stroom is nabehandeld en in de oven is afgekoeld. Wanneer een dilatatie-experiment wordt gedaan in een omgeving met een lagere partiële zuurstofdruk, wordt er boven een bepaalde temperatuur zuurstof afgestaan door het materiaal, totdat een evenwicht is bereikt tussen het materiaal, de temperatuur en de partiële zuurstofdruk van de omgeving. In de figuren 3.4 en 3.5 zijn de verschillende uitzettingen van zuurstofrijk en zuurstofarm n=3 materiaal in een 1 atmosfeer N₂-stroom of een 1 atmosfeer O₂-stroom weergegeven. Deze uitzettingen vertonen het beeld, dat hierboven al voor het n=2 materiaal is besproken. Groen et al [GRO90] vinden geen verandering van de zuurstofinhoud in materiaal met de samenstelling Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr₂Ca_{0,7}Y_{0,3}Cu₂O_{8,3} en stellen dat dit een indicatie is voor de stabilisatie van de kristalstructuur ten gevolge van de partiële substitutie van Bi door Pb. Figuren 3.4 en 3.5 geven aan dat voor de n=3 fase de partiële substitutie van Bi door Pb niet verhindert dat er zuurstof wordt opgenomen of afgestaan.

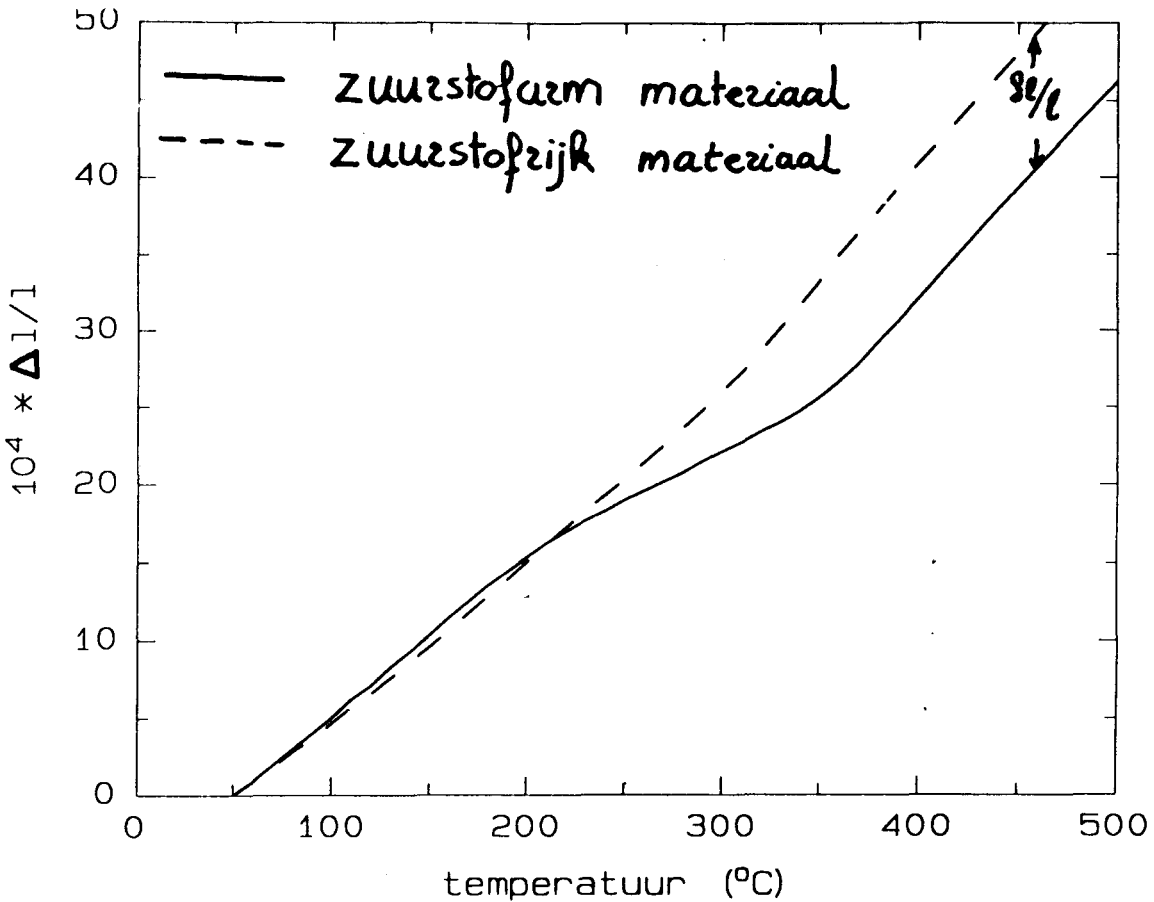


Figuur 3.4. Thermische dilatatie van zuurstofarm n=3 materiaal.



Figuur 3.5. Thermische dilatatie van zuurstofrijk n=3 materiaal.

Het verschil in de uitzetting in dezelfde omgeving tussen materiaal met een verschillende zuurstofinhoud moet in overeenstemming zijn met het verschil in de lengte van de c-as. De lengte van de c-as kan met poeder röntgendiffractie bepaald worden.

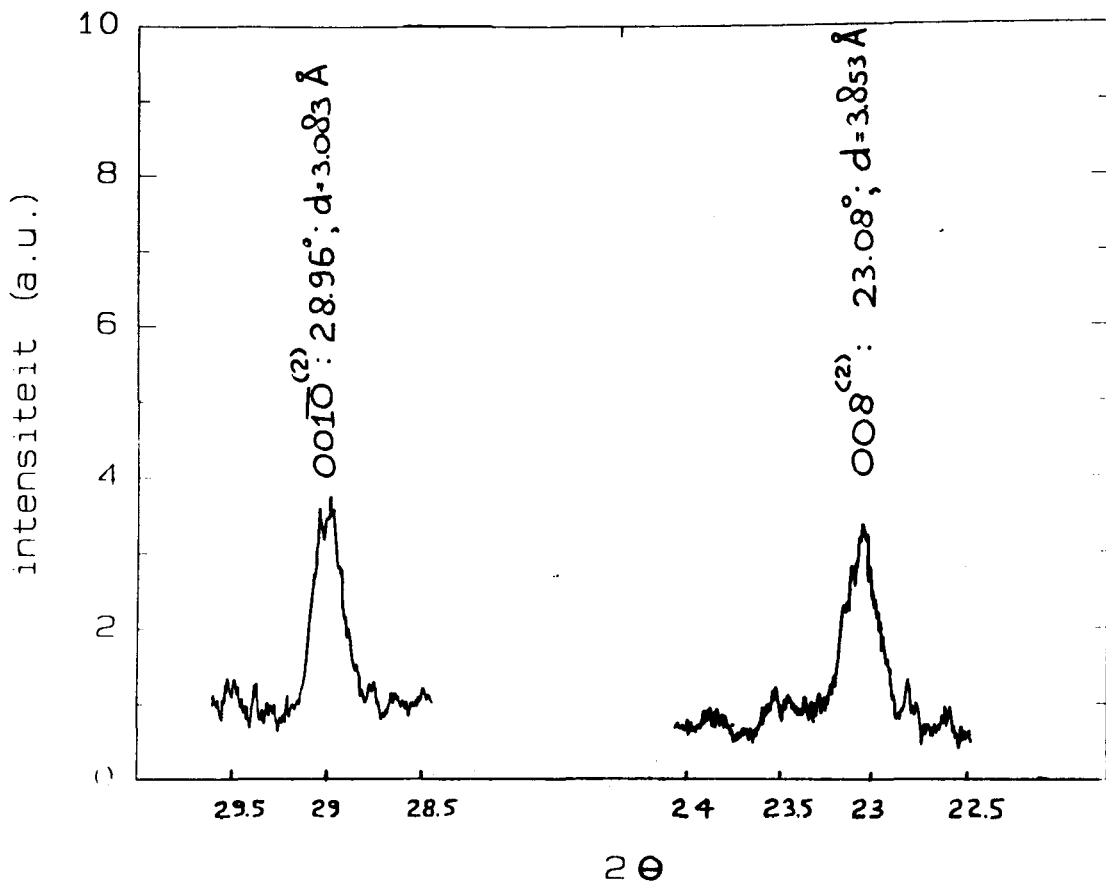


Figuur 3.6. Thermische dilatatie van n=2 materiaal in lucht.

Figuur 3.6 schetst de uitzetting in lucht van zuurstofrijk en zuurstofarm n=2 materiaal. Het verschil in de uitzetting is gelijk aan:

$$\delta l/l = 1.0 * 10^{-3} \pm 0.05 * 10^{-3}$$

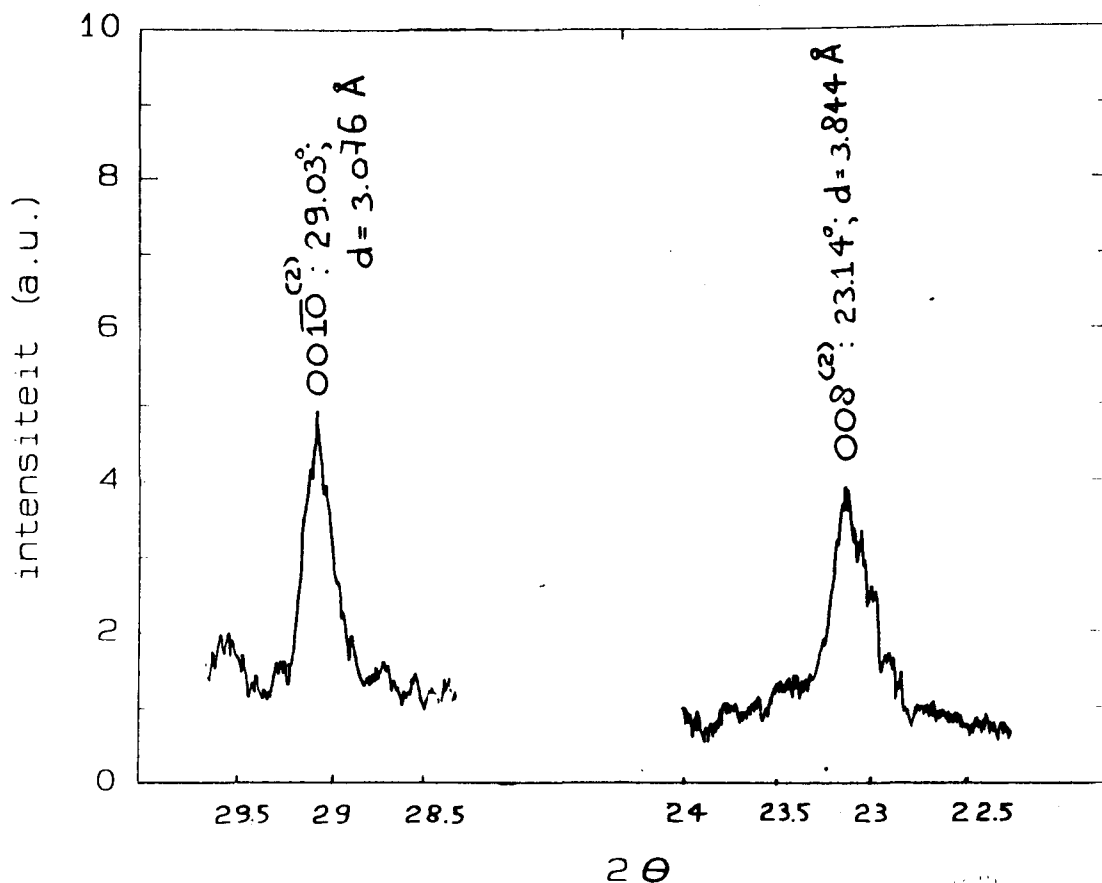
Figuur 3.8 toont de 008 en 0010 pieken in het poeder röntgendiffractogram van een zuurstofarm en van een zuurstofrijk sample. Uit de posities van deze pieken wordt de lengte van de c-as bepaald. De nauwkeurigheid waarmee de positie van de pieken wordt bepaald is gelijk aan: $\delta(2\theta) = 0.02^\circ$.



(008) → $c = 30.82 \text{ \AA} \pm 0.03 \text{ \AA}$

(0010) → $c = 30.83 \text{ \AA} \pm 0.02 \text{ \AA}$

Figuur 3.7a. Posities (008) en (0010) pieken van zuurstofrijk n=2 materiaal.



(008) → $c = 30.75 \pm 0.03 \text{ \AA}$
 (0010) → $c = 30.76 \pm 0.02 \text{ \AA}$

Figuur 3.7b. Posities (008) en (0010) pieken van zuurstofarm n=2 materiaal.

Uit figuur 3.7 volgt:

$$\delta_c/c = 2.3 * 10^{-3} \pm 1.3 * 10^{-3}$$

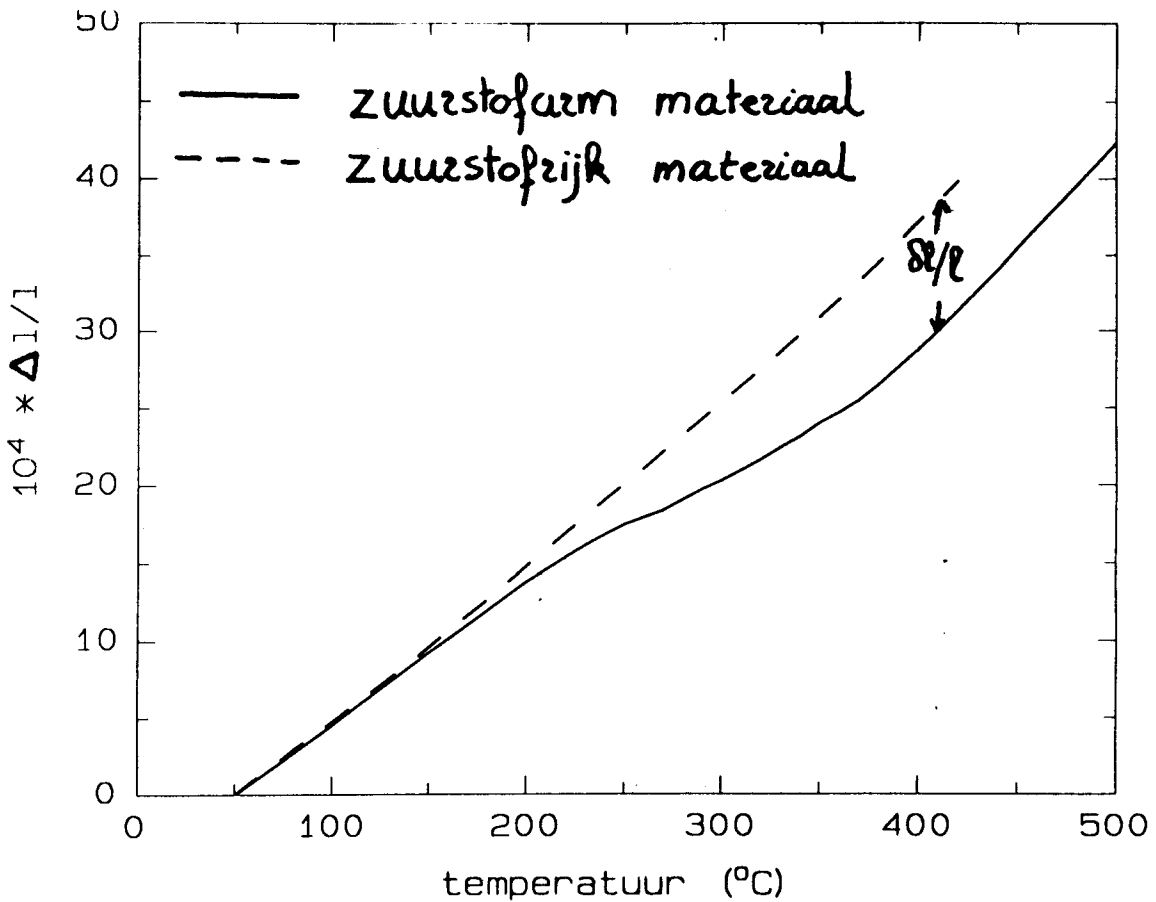
Wanneer een isotrope verdeling van de korrels wordt aangenomen komen deze waarden vrij goed met elkaar overeen. In dat geval geldt namelijk:

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{1}{3} * \left(\frac{\delta a}{a} + \frac{\delta b}{b} + \frac{\delta c}{c} \right) \quad (3.1)$$

Hierbij moet worden opgemerkt dat uit de röntgendiffractogrammen volgt dat de variaties in de a- en b-as te verwaarlozen zijn ten opzichte van de variaties in de c-as.

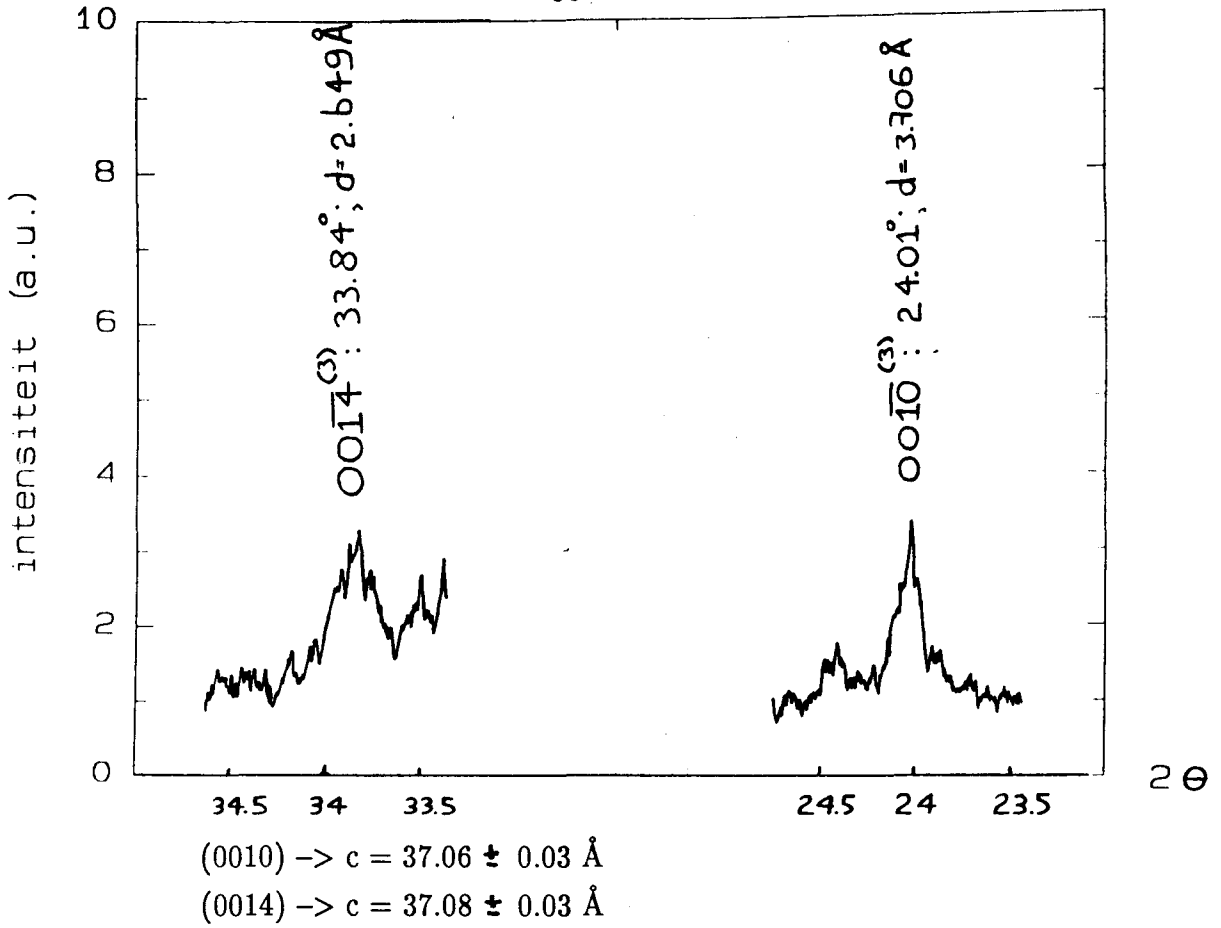
Figuur 3.8 schetst de uitzetting in een 1 atmosfeer O_2 -stroom van zuurstofrijk en zuurstofarm $n=3$ materiaal. Het verschil in de uitzetting is gelijk aan:

$$\delta l/l = 1.0 * 10^{-3} \pm 0.05 * 10^{-3}$$

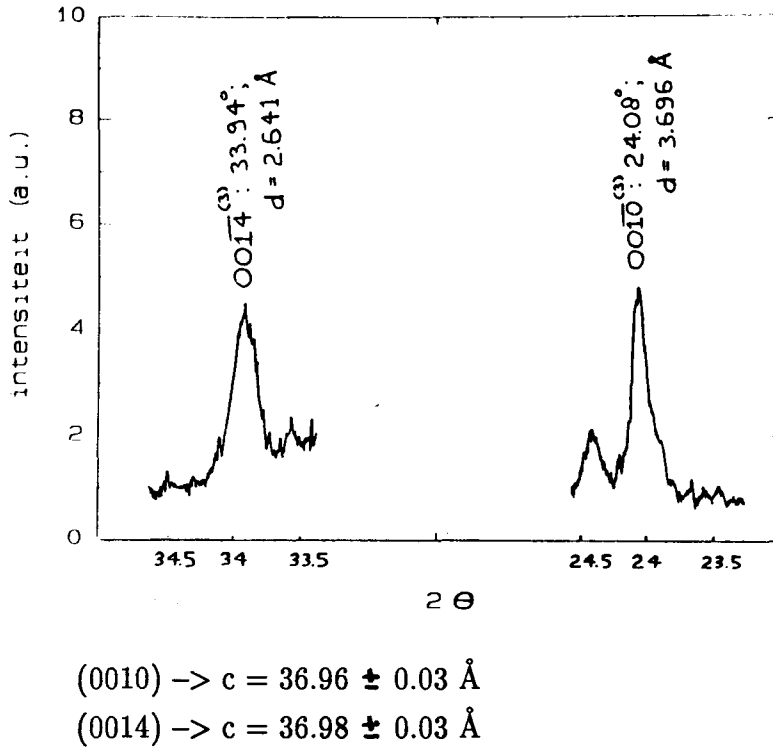


Figuur 3.8. Thermische dilatatie van $n=3$ materiaal in een 1 atmosfeer O_2 -stroom.

Figuur 3.9 toont de 0010 en 0014 pieken in het röntgendiffractogram van zuurstofrijk en zuurstofarm materiaal.



Figuur 3.9a. Posities (0010) en (0014) pieken van zuurstofarm n=3 materiaal.



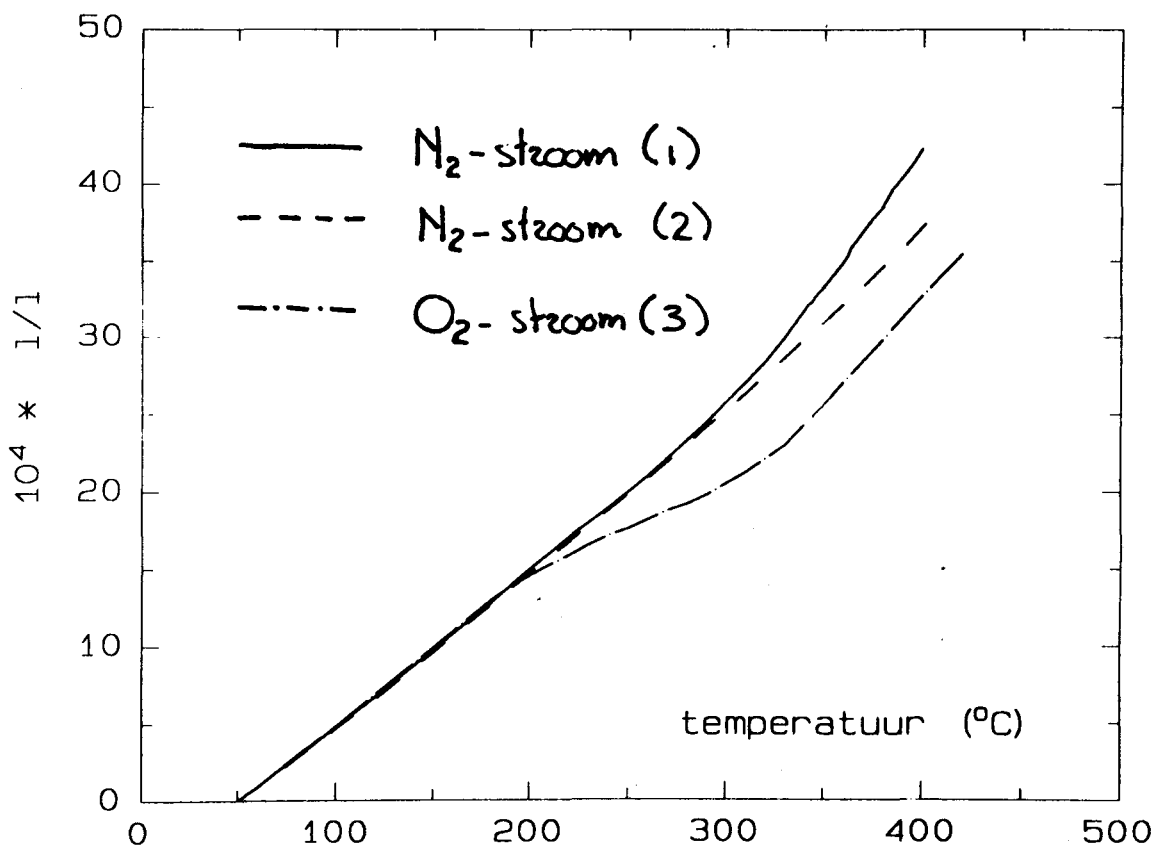
Figuur 3.9b. Posities (0010) en (0014) pieken van zuurstofrijk n=3 materiaal.

Uit deze figuur volgt:

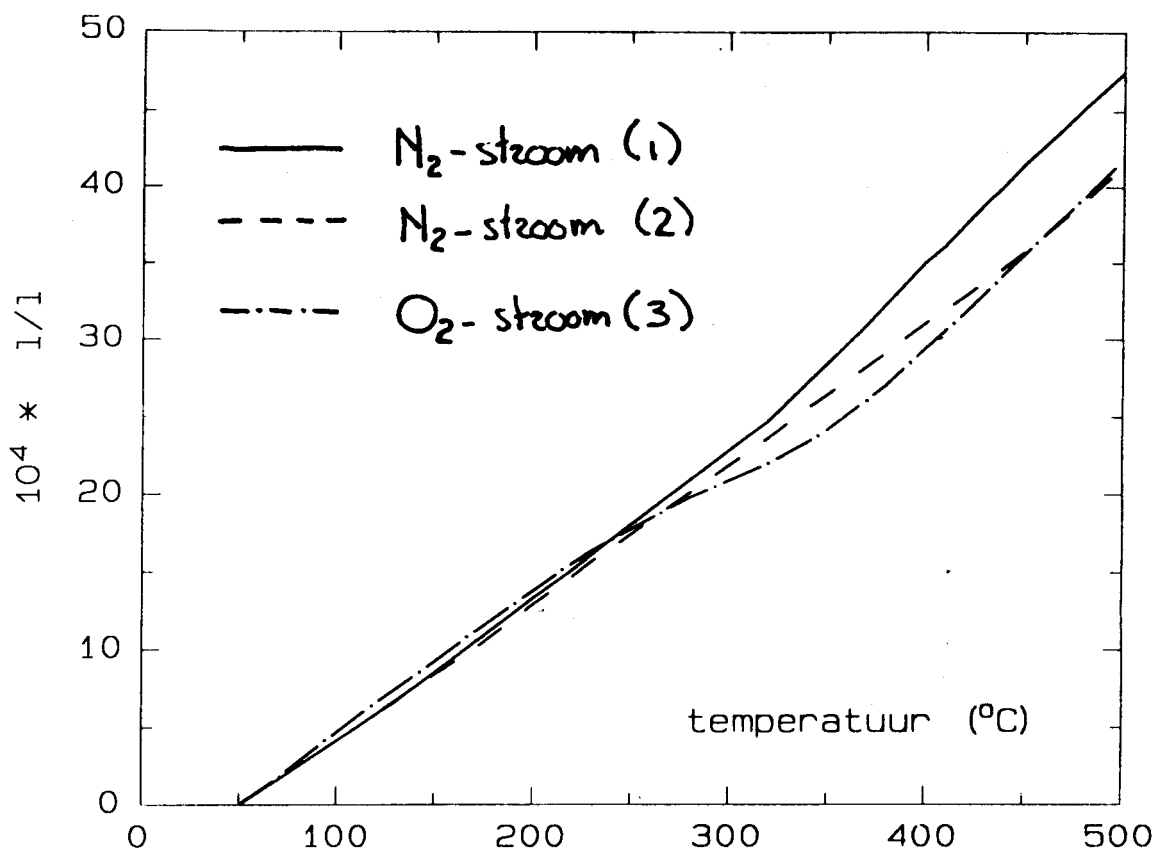
$$\delta c/c = 2.7 * 10^{-3} \pm 1.6 * 10^{-3}$$

De waarden van $\delta l/l$ en $\delta c/c$ komen weer vrij goed met elkaar overeen, wanneer een isotrope verdeling van de korrels (3.1) wordt aangenomen.

Met de verschillende staafjes zijn meerdere dilatatie-experimenten uitgevoerd, waarbij er vanuit wordt gegaan dat de laatste temperatuurbehandeling de eigenschappen van het materiaal bepaalt. De opname en afgifte van zuurstof moet dan wel reversibel zijn. Dit wordt in figuur 3.10 getoond.



Figuur 3.10a. Opeenvolgende thermische dilataties van n=2 materiaal.



Figuur 3.10b. Opeenvolgende thermische dilataties van $n=3$ materiaal.

Als eerste is de uitzetting van zuurstofrijk ($n=2$ of $n=3$) materiaal in een 1 atmosfeer N₂-stroom geschetst, waarbij zuurstof wordt afgestaan. De daaropvolgende meting in een 1 atmosfeer N₂-stroom vertoont geen anomalie. Tenslotte wordt een meting gedaan in een 1 atmosfeer O₂-stroom geschetst, waarbij er weer zuurstof wordt opgenomen.

Het is van belang om bij de interpretatie van de experimenten de dichtheid van het materiaal in beschouwing te nemen, omdat deze wellicht ook invloed heeft op het proces van zuurstofopname en zuurstofafgifte door het materiaal. De dichtheid van het gebruikte materiaal is:

- $n=2$: $\rho = 4.6 \text{ gr/cm}^3$
- $n=3$: $\rho = 2.7 \text{ gr/cm}^3$

In ieder geval moet men er bij de bereiding en nabehandeling van Bi-Ca-Sr-Cu-O supergeleiders op bedacht zijn dat er bij vrij lage temperaturen (vanaf ≈ 200 °C) al veranderingen in de zuurstofinhoud van het materiaal kunnen plaatsvinden. Bijvoorbeeld het uitstoken van contacten voor weerstandsmetingen kan de zuurstofinhoud van het materiaal totaal veranderen, waardoor ook de supergeleidende eigenschappen veranderen.

Het blijkt dat het meten van de thermische dilatatie een geschikte methode is om kwalitatief de zuurstofopname en zuurstofafgifte van n=2 of n=3 materiaal te onderzoeken. Dit is echter niet voor elke zuurstofinhoud het geval, omdat beneden een bepaalde zuurstofinhoud de lengte van de c-as niet meer varieert [TAK89]. Om echter ook kwantitatief de variatie in de c-as met behulp van de dilatatie-experimenten te kunnen bepalen is de beschikbaarheid van eenkristallen, die groot genoeg zijn, noodzakelijk. Bovendien kan dan ook de uitzettingscoëfficiënt langs de verschillende assen van de eenheidscel worden bepaald.

3.4. Variatie van de kritische temperatuur van de n=2 en n=3 fase.

Het is bekend dat de kritische temperatuur van de Bi-Ca-Sr-Cu-O supergeleiders afhankelijk is van de zuurstofinhoud (zie hoofdstuk 1). Daarom wordt in deze paragraaf de kritische temperatuur bepaald van het n=2 en n=3 materiaal, dat een verschillende temperatuurbehandeling heeft ondergaan (zie par. 3.3), waardoor een verschillende zuurstofinhoud is ontstaan. Omdat het materiaal granulair gedrag vertoont (zie hoofdstuk 5) wordt de kritische temperatuur niet gedefinieerd als de temperatuur waarbij de weerstand nul is, maar als de temperatuur waarbij het materiaal diamagnetisch gedrag begint te vertonen. Om dit na te gaan wordt het reële deel van de dynamische susceptibiliteit als functie van de temperatuur gemeten. Voor een meer gedetailleerde beschouwing van de dynamische susceptibiliteitsmetingen aan Bi-Ca-Sr-Cu-O supergeleiders, die met de oxalaatmethode zijn gemaakt, wordt verwezen naar hoofdstuk 5.

De dynamische susceptibiliteit is gedefinieerd als:

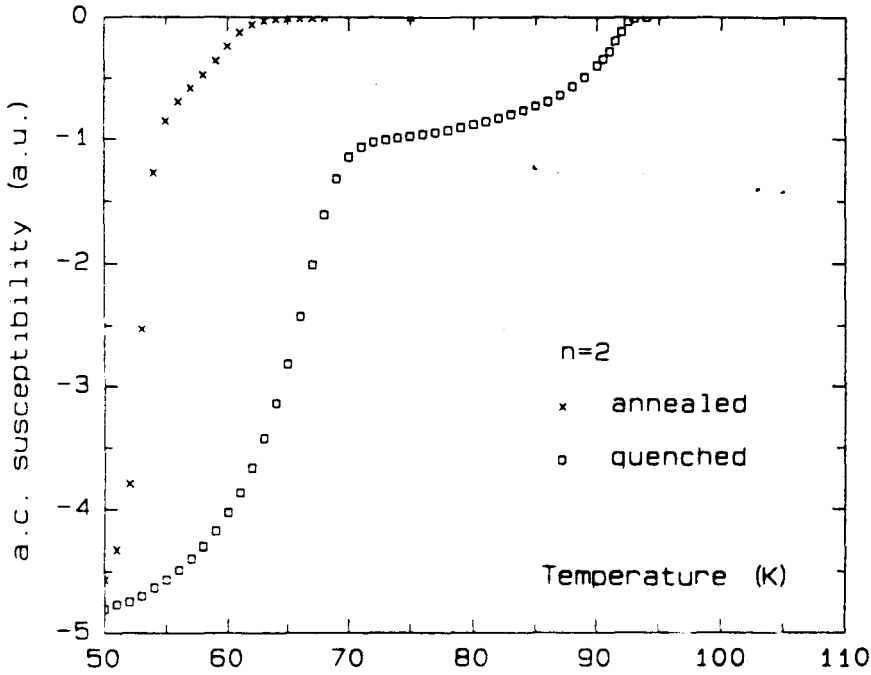
$$\chi = \delta M / \delta H$$

M : magnetisatie [A/m]

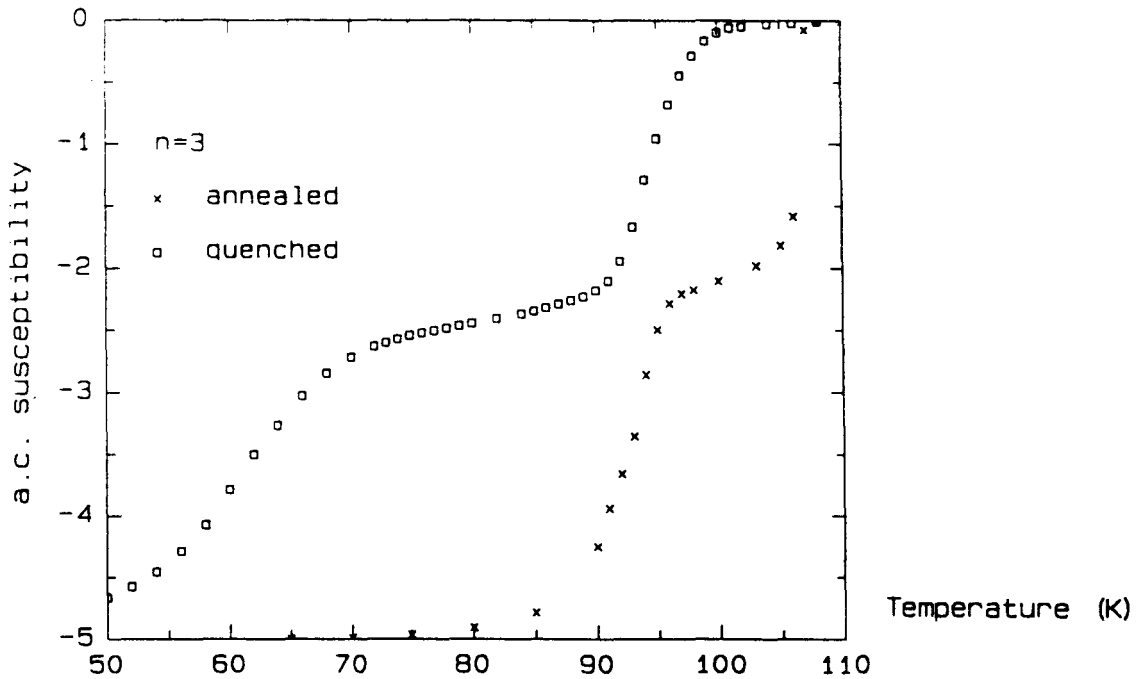
H : magnetische veldsterkte [A/m]

χ : dynamische susceptibiliteit ($= \chi' + i\chi''$)

Omdat het $\chi(T)$ signaal wordt gemeten in een wisselveld h_{ac} met frequentie ω , is de dynamische susceptibiliteit een complexe grootte, waarbij het reële deel een maat is voor de uitstoting van het veld door het materiaal. Het reële deel van de dynamische susceptibiliteit van het $n=2$ en $n=3$ materiaal wordt gegeven in figuur 3.11 en figuur 3.12. Het verloop van deze figuren wordt in hoofdstuk 5 nader toegelicht.



Figuur 3.11. Reële deel van de dynamische susceptibiliteit van $n=2$ materiaal.



Figuur 3.12. Reële deel van de dynamische susceptibiliteit van $n=3$ materiaal.

Omdat de hoge-temperatuur overgang veroorzaakt wordt door het supergeleidend worden van de korrels $n=2/3$ materiaal (zie hoofdstuk 5), wordt de kritische temperatuur van de desbetreffende fase uit deze overgang bepaald. Het blijkt dat het annealen van het materiaal bij $415\text{ }^{\circ}\text{C}$ in een 1 atmosfeer O_2 -stroom voor de $n=2$ fase leidt tot een beduidend lagere T_c (64 K ten opzichte van 92 K), terwijl dit voor de $n=3$ fase een hogere T_c tot gevolg heeft (108 K ten opzichte van 100 K). De gemeten hoogste waarden voor de T_c ($=T_{c,\text{onset}}$) liggen dicht in de buurt van de in de literatuur vermelde maxima ($n=2: \pm 90\text{ K}$, $n=3: \pm 110\text{ K}$). Wellicht dat door de zuurstofinhoud iets te variëren de T_c nog iets verhoogd kan worden, maar dit is niet verder onderzocht.

In het volgende hoofdstuk wordt ingegaan op de vraag hoe het komt dat het annealen van het materiaal bij $415\text{ }^{\circ}\text{C}$ in een 1 atmosfeer O_2 -stroom voor de $n=2$ fase leidt tot een lagere T_c , terwijl dit voor de $n=3$ fase leidt tot een hogere T_c .

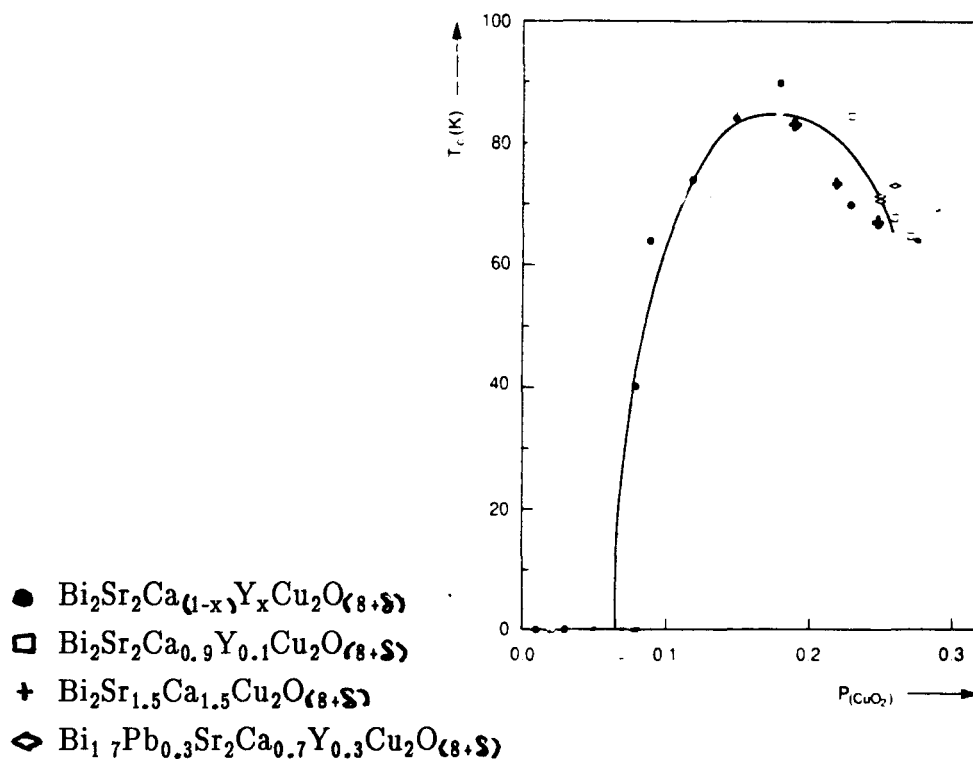
Hoofdstuk 4. Kritische temperatuur als functie van de gatendichtheid.

Een van de aandachtspunten in het onderzoek naar hoge temperatuur supergeleiders is de relatie tussen de kritische temperatuur en de gatendichtheid in de CuO_2 lagen. In dit hoofdstuk wordt aan de hand van literatuurgegevens deze relatie bekeken voor de $n=2$ en $n=3$ fase van het Bi–Ca–Sr–Cu–O systeem.

Met behulp van spectroscopische technieken is voor de $n=2$ fase aangetoond dat de energietoestanden van de electronen nabij het Fermi-niveau voornamelijk niet bezette O 2p toestanden zijn [TAK88,WAG89,HIM88,KUI89,NUC89] en dat deze toestanden afkomstig zijn van de zuurstof in de CuO_2 lagen [TAN89]. De eerder genoemde O 2p toestanden zijn niet bezet vanwege de overmaat zuurstof in de verbinding; er treedt p-type geleiding op. Berekeningen aan de elektronische structuur van de $n=2$ fase bevestigen dit beeld [REN89]. De gatendichtheid in de CuO_2 lagen van de $n=2$ fase is dus vrijwel gelijk aan de totale gatendichtheid, die bepaald kan worden aan de hand van het oxyderend vermogen [GRO90,TAM90] of het Hall effect [TAM90,HAT90].

Om de relatie tussen T_c en de gatendichtheid in de CuO_2 lagen te bepalen wordt deze gatendichtheid experimenteel gevarieerd door de samenstelling van het materiaal te veranderen. Dit kan onder meer gedaan worden door de zuurstofinhoud van het materiaal te veranderen. De extra zuurstof bevindt zich in de Bi_2O_2 lagen (zie hoofdstuk 1) en veroorzaakt een toename in de gatendichtheid, omdat de lading van het extra O^{2-} -ion in de Bi_2O_2 laag gecompenseerd wordt door extra gaten in de zuurstof van de CuO_2 laag..

In figuur 4.1 is T_c als functie van de gatendichtheid per CuO_2 laag per eenheidscel weergegeven, zoals die door Groen et al [GRO90] is bepaald.

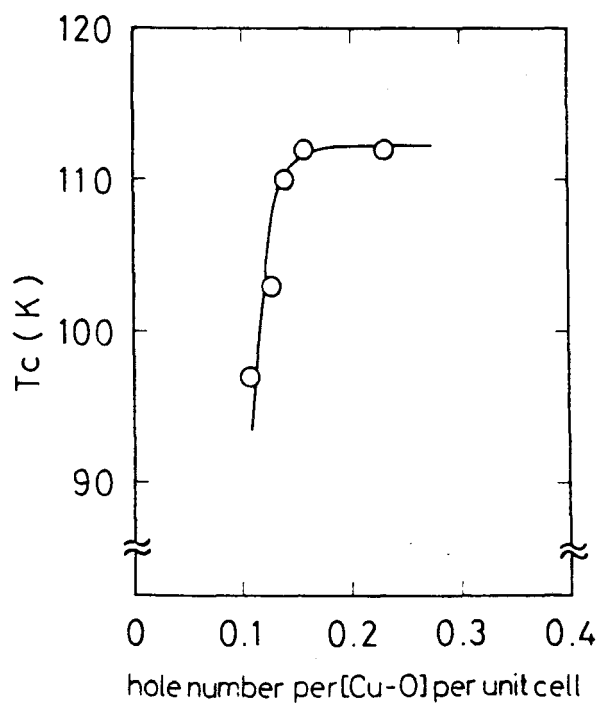


Figuur 4.1. T_c als functie van de gatendichtheid per CuO_2 laag per Cu -ion.

De kritische temperatuur heeft een maximale waarde bij een gatendichtheid van ongeveer 0.2 per CuO_2 laag per eenheidscel.

Hattori et al. [HAT90] meten T_c als functie van de gatendichtheid voor de $n=3$ fase, waarbij ze er vanuit gaan dat de gaten kunnen worden toegekend aan de CuO_2 lagen. Figuur 4.2 geeft T_c weer als functie van deze gatendichtheid. Deze T_c wordt bepaald door de lineaire verbanden tussen de weerstand en de temperatuur in het normale gebied en in het overgangsg gebied te extrapoleren. Het snijpunt van deze twee lijnen legt T_c vast.

De kritische temperatuur heeft evenals de $n=2$ fase een maximale waarde bij een gatendichtheid van ongeveer 0.2 per CuO_2 laag per eenheidscel. Omdat de $n=3$ fase een extra CuO_2 laag heeft, betekent dit dat de $n=3$ fase voor een maximale T_c meer zuurstof in de Bi_2O_2 lagen nodig heeft dan de $n=2$ fase. Dit is in overeenstemming met de metingen, die in paragraaf 3.4 zijn besproken.



Figuur 4.2. T_c als functie van de gatendichtheid per CuO_2 laag per Cu ion voor $(\text{Bi,Pb})_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(10-x)}$

Hoofdstuk 5. Granulair gedrag van $n=2$ en $n=3$ materiaal.

5.1. Inleiding.

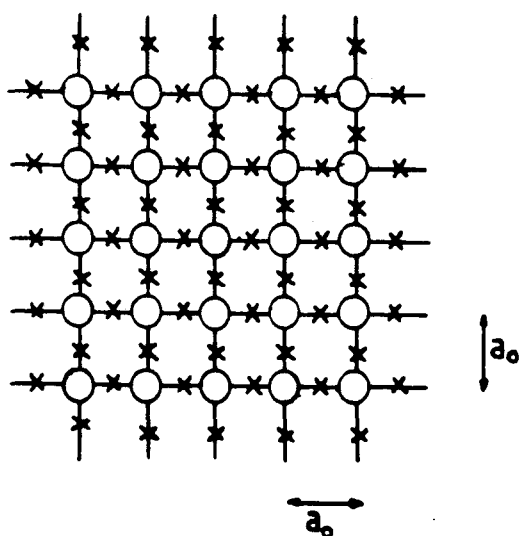
Zoals reeds in de algemene inleiding is vermeld is het granulaire gedrag van het polykristallijne Bi-Ca-Sr-Cu-O materiaal een vervelende eigenschap, omdat dit leidt tot een kritische temperatuur T_{cJ} voor het materiaal als geheel, die een stuk lager is dan de kritische temperatuur $T_{c, \text{onset}}$ van de korrels. Pas bij deze lagere temperatuur zijn de korrels gekoppeld en kunnen er macroscopische stromen weerstandloos in het materiaal lopen. Nadat in de vorige hoofdstukken vooral de eigenschappen van de supergeleidende fase, oftewel de eigenschappen van de korrels supergeleidend materiaal, centraal hebben gestaan, wordt in dit hoofdstuk de koppeling tussen de korrels bekeken. De eerste vraag, die daarbij opkomt, is of de "oxalaatmethode" leidt tot een betere koppeling tussen de korrels. Uit de meting van de dynamische susceptibiliteit van het $n=2$ materiaal blijkt dat dit niet het geval is. Ook het $n=3$ materiaal vertoont granulair gedrag, hetgeen naar voren komt bij metingen van de dynamische susceptibiliteit en de weerstand.

Het idee bestaat dat het mogelijk moet zijn om, zonder het materiaal te smelten, polykristallijn materiaal te maken dat een kritische temperatuur T_{cJ} heeft, die ongeveer gelijk is aan de kritische temperatuur $T_{c, \text{onset}}$ van de korrels. Dit idee is gebaseerd op metingen, die in de literatuur gepresenteerd worden. In dit hoofdstuk wordt een eerste aanzet gegeven tot de bereiding van dergelijk materiaal.

Allereerst wordt in paragraaf 5.2 het model van Clem behandeld aan de hand waarvan dynamische susceptibiliteitsmetingen aan $n=2$ en $n=3$ materiaal en weerstandsmetingen aan $n=3$ materiaal worden geïnterpreteerd. De metingen zelf komen aan bod in paragraaf 5.3 en 5.4, waarna in paragraaf 5.5 de eerste poging wordt beschreven om $n=2$ materiaal te maken, dat een betere koppeling tussen de korrels vertoont.

5.2. Het granulaire model van Clem [CLE88].

Om de elektrische en magnetische eigenschappen van een granulaire supergeleider te kunnen verklaren, introduceert Clem een model, waarin de hoge temperatuur supergeleider bestaat uit korrels supergeleidend materiaal, van elkaar gescheiden door niet-magnetisch intergranulair materiaal, dat niet supergeleidend is. Er wordt onderscheid gemaakt tussen de effecten, die afkomstig zijn van het supergeleidende materiaal (de intragranulaire effecten) en de effecten, die veroorzaakt worden door de koppeling (de intergranulaire effecten). In dit hoofdstuk ligt de nadruk op de intergranulaire effecten. Daarom worden alleen die aspecten uit het model van Clem besproken, die betrekking hebben op deze intergranulaire effecten. Voor een meer uitgebreide beschouwing van het model van Clem wordt verwezen naar Lenczowski [LEN89].



figuur 5.1 Kubisch rooster met roosterparameter a_0 .

In het model van Clem is de supergeleider opgebouwd uit identieke korrels supergeleidend materiaal, welke zich bevinden op een kubisch rooster met roosterparameter a_0 (figuur 5.1). Tussen de korrels bestaat een zwakke koppeling, een "weak link", die vaak Josephson-koppeling wordt genoemd, omdat deze koppeling eigenschappen van een Josephson-junctie worden toegedicht. De supergeleidende stroom, die tussen de korrels kan bestaan wordt begrensd door de maximale Josephsonstroom I_0 . Onder de aanname van een homogene stroomdichtheid wordt de kritische stroomdichtheid van de weak link gegeven door:

$$J_0 = I_0/a_0^2. \quad (5.1)$$

De koppelingsenergie tussen de korrels wordt gegeven door

$$E_J = \hbar/2e * I_0. \quad (5.2)$$

Deze koppelingsenergie blijkt evenredig te zijn met $T_c - T$. Wanneer de temperatuur nu hoog genoeg wordt is de thermische energie $k_B T$ ongeveer gelijk aan E_J , zodat de koppeling verbroken wordt en het materiaal als geheel een bepaalde weerstand heeft, terwijl de korrels zelf nog wel sterk supergeleidend kunnen zijn. De overgangstemperatuur, waarbij dit optreedt wordt grofweg gegeven door:

$$k_B T_{cJ} = E_J(T_{cJ}). \quad (5.3)$$

Uit de Ambegaokar-Baratoff theorie [AMB63] volgt dat voor temperaturen in de buurt van T_c , de Josephsonstroom $I_0(T=0)$ wordt gegeven door:

$$I_0(0) = (1.57 * 10^{-8} \text{ A/K}) * (T_c / (T_c - T)) * (E_J / k_B). \quad (5.4)$$

Wanneer T_{cJ} ongeveer gelijk is aan T_c kan (5.3) worden ingevuld in (5.4) en wordt de Josephsonstroom gegeven door:

$$I_0(0) = (1.57 * 10^{-8} \text{ A/K}) * (T_c^2 / (T_c - T_{cJ})). \quad (5.5)$$

Deze uitdrukking is geldig voor $I_0(0) \gg 1.57 * 10^{-8} T_c$.

Uit een meting van de dynamische susceptibiliteit $\chi = \chi' + i\chi''$ als functie van de temperatuur bij een meetveld $H_a = H_0 + h_0 \cos \omega t$ kan belangrijke informatie worden verkregen over de supergeleidende eigenschappen van het materiaal. Volgens het model van Clem verschijnen er twee overgangen in het reële deel van de dynamische susceptibiliteit $\chi'(T)$, waarbij de hoge-temperatuur overgang wordt veroorzaakt door het supergeleidend worden van de korrels, terwijl de lage-temperatuur overgang wordt veroorzaakt door de koppeling tussen de korrels. Deze lage-temperatuur overgang treedt op bij de koppelingstemperatuur T_{cJ} en is afhankelijk van het aangelegde wisselveld, hetgeen een eigenschap is van een weak link. Het imaginaire deel van de dynamische susceptibiliteit kan volgens het model van Clem twee pieken vertonen, waarbij de hoge-temperatuur piek optreedt bij het supergeleidend worden van de korrels, terwijl de lage-temperatuur piek optreedt bij de koppeling tussen de korrels. De pieken kunnen worden geassocieerd met respectievelijk de intragranulaire en intergranulaire verliezen. Verondersteld wordt

dat het materiaal zich beneden T_{cJ} in de critical state bevindt, hetgeen betekent dat de intergranulaire stroomdichtheid gelijk is aan de kritische intergranulaire stroomdichtheid J_{cJ} en dat de verdeling van de intergranulaire magnetische flux dB/dr voldoet aan de critical state vergelijking:

$$dB/dr = \mu_0 J_{cJ}. \quad (5.6)$$

De lage-temperatuurpiek van $\chi''(T)$ heeft een maximum bij die temperatuur, waarbij het aangelegde wisselveld juist niet helemaal kan worden uitgestoten uit het midden van het preparaat met straal R . De dimensieloze parameter $x=h_0/J_{cJ}R$ is dan ongeveer gelijk aan 1. Uit de posities van deze pieken bij verschillende wisselvelden kan $J_{cJ}(H_0=0,T)$ worden bepaald voor die temperaturen, waarbij een piek optreedt.

5.3. Dynamische susceptibiliteit van $n=2$ materiaal.

De opstelling om de dynamische susceptibiliteit te meten wordt elders uitvoerig beschreven [LEN89,MIE80]. Centraal in de opstelling staat het spoelenstelsel, dat bestaat uit 2 concentrische spoelen: de primaire en de secundaire spoel. De buitenste (primaire) spoel wordt gebruikt om een wisselveld $h_a=h_0\cos\omega t$ op te wekken, terwijl de binnenste (secundaire) spoel de meetspoel is, die een secundaire spanning V_s aflevert. De secundaire spoel bestaat uit twee spoeldelen, die tegengesteld gewikkeld zijn, zodat de secundaire spanning V_s nul is, wanneer beide spoeldelen evenveel flux omvatten. Het preparaat wordt in een van beide spoeldelen geplaatst, zodat de secundaire spanning V_s wordt gegeven door:

$$V_s = -i\omega M_0 f(\chi' + i\chi'') I_m \quad (5.7)$$

ω : hoekfrequentie meetveld (rad/s)

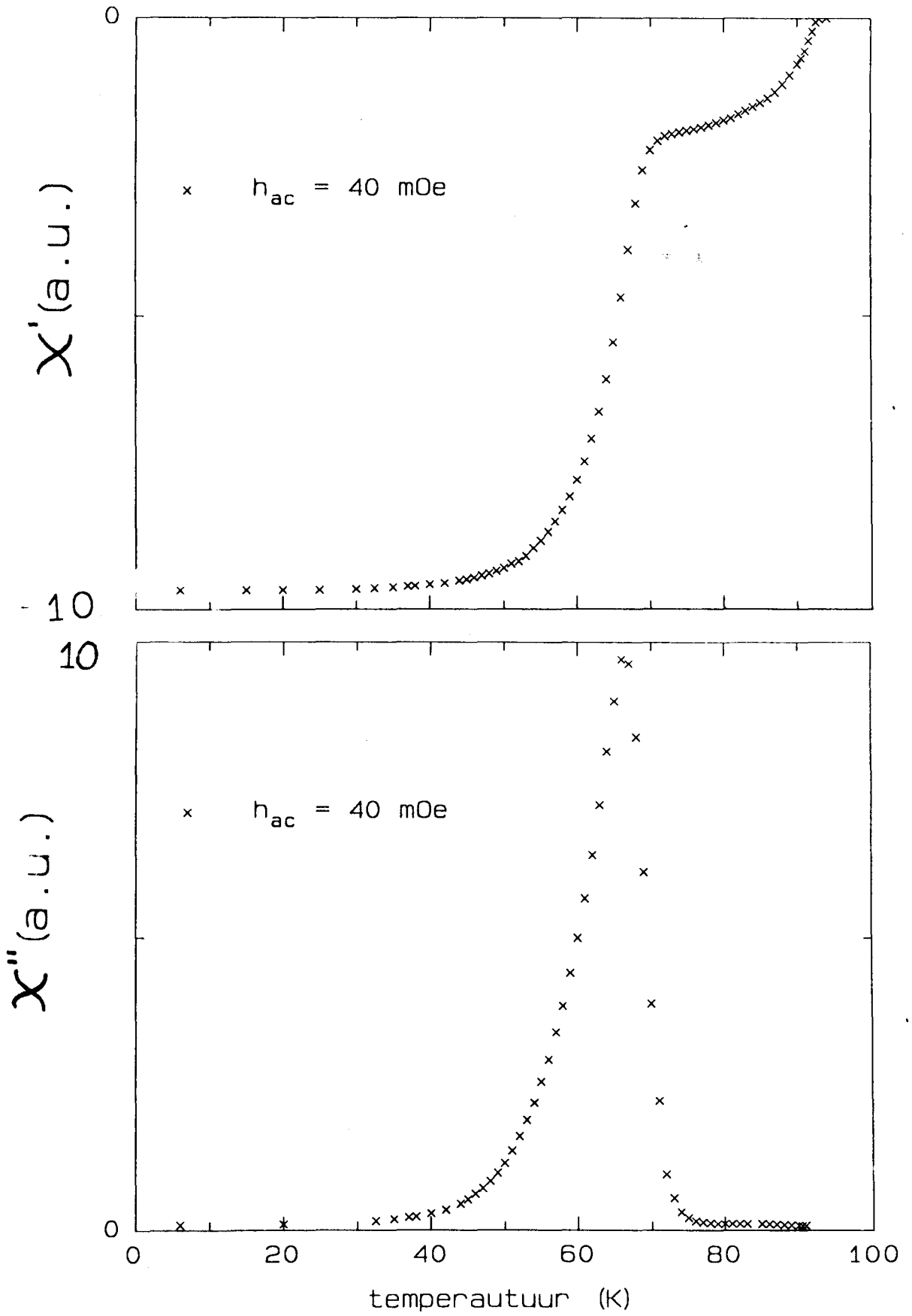
M_0 : coëfficiënt van wederkerige inductie in vacuüm (Vs/A)

f : vulfactor

I_m : meetstroom in primaire spoel (A)

Met behulp van een superspoel, die concentrisch geplaatst is rondom het hierboven beschreven spoelenstelsel kan een homogeen dc veld H_0 worden aangelegd. In dit afstudeeronderzoek is gemeten bij dc veld $H_0=0$ A/m.

Figuur 5.2 toont de dynamische susceptibiliteit van gequenched $n=2$ materiaal, dat met de "oxalaatmethode" is gemaakt. Het reële deel $\chi'(T)$ vertoont twee overgangen, waarbij de hoge-temperatuur overgang wordt veroorzaakt door het supergeleidend worden van de korrels en de lage-temperatuur overgang wordt geassocieerd met de intergranulaire koppeling. Het imaginaire deel $\chi''(T)$ vertoont één piek, die gerelateerd kan worden aan de intergranulaire verliezen. Dit is niet in overeenstemming met het model van Clem, dat twee pieken voorspelt. Ook Lenczowski [LEN89] vindt twee overgangen in het $\chi'(T)$ signaal en slechts een piek in het $\chi''(T)$ signaal. De afwezigheid van de tweede piek zou verklaard kunnen worden doordat de afmetingen van de korrels kleiner zijn dan de penetratiediepte in de korrels [LEN89].

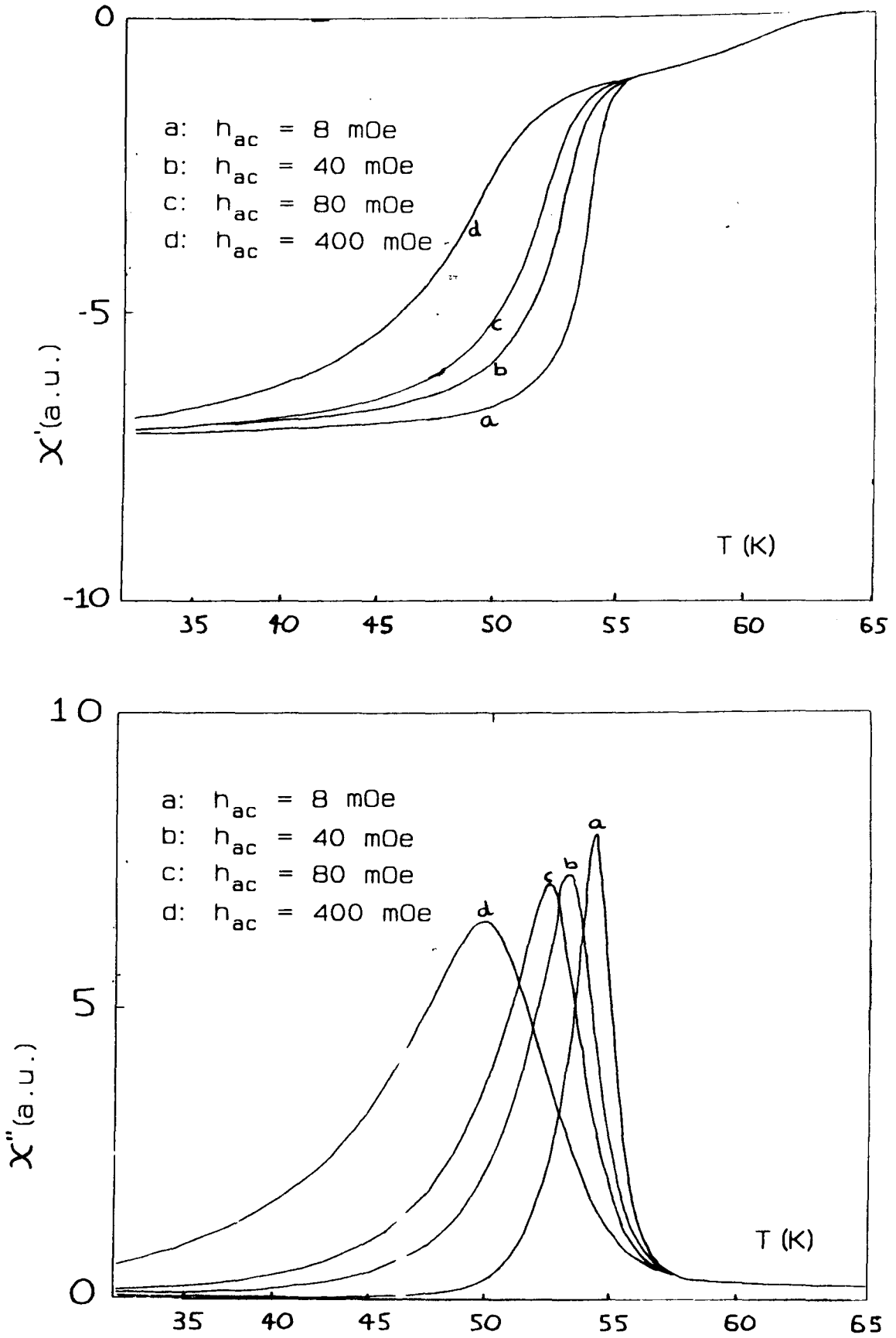


Figuur 5.2. Dynamische susceptibiliteit van gequenched $n=2$ materiaal.

Om de kritische temperatuur van de $n=2$ fase te bepalen, zoals in paragraaf 3.4 gebeurt, wordt uitsluitend gekeken naar de hoge-temperatuur overgang, omdat deze het supergeleidend worden van de korrels weergeeft. Deze kritische temperatuur wordt aangeduid met $T_{c,onset}$, omdat bij deze temperatuur het materiaal diamagnetisch gedrag begint te vertonen. Voor het gequenched $n=2$ materiaal geldt: $T_{c,onset}=92$ K. Aangenomen wordt dat de lage-temperatuur overgang in het $\chi'(T)$ signaal plaats vindt bij $T=T_{cJ}$, zodat de koppelingstemperatuur wordt gegeven door: $T_{cJ}=73$ K. De sterkte van de koppeling kan dan worden afgeschat met behulp van relatie (5.5). De waarde van de maximale Josephsonstroom wordt gegeven door: $I_0(0) \approx 7 \mu A$. Dit is ongeveer gelijk aan de maximale Josephsonstroom in het door Lenczowski onderzochte polykristallijne $n=2$ materiaal ($I_0(0) \approx 5 \mu A$ / $I_0(0) \approx 7.5 \mu A$). De toegepaste "oxalaatmethode" blijkt dus niet direct te leiden tot een betere koppeling tussen de korrels.

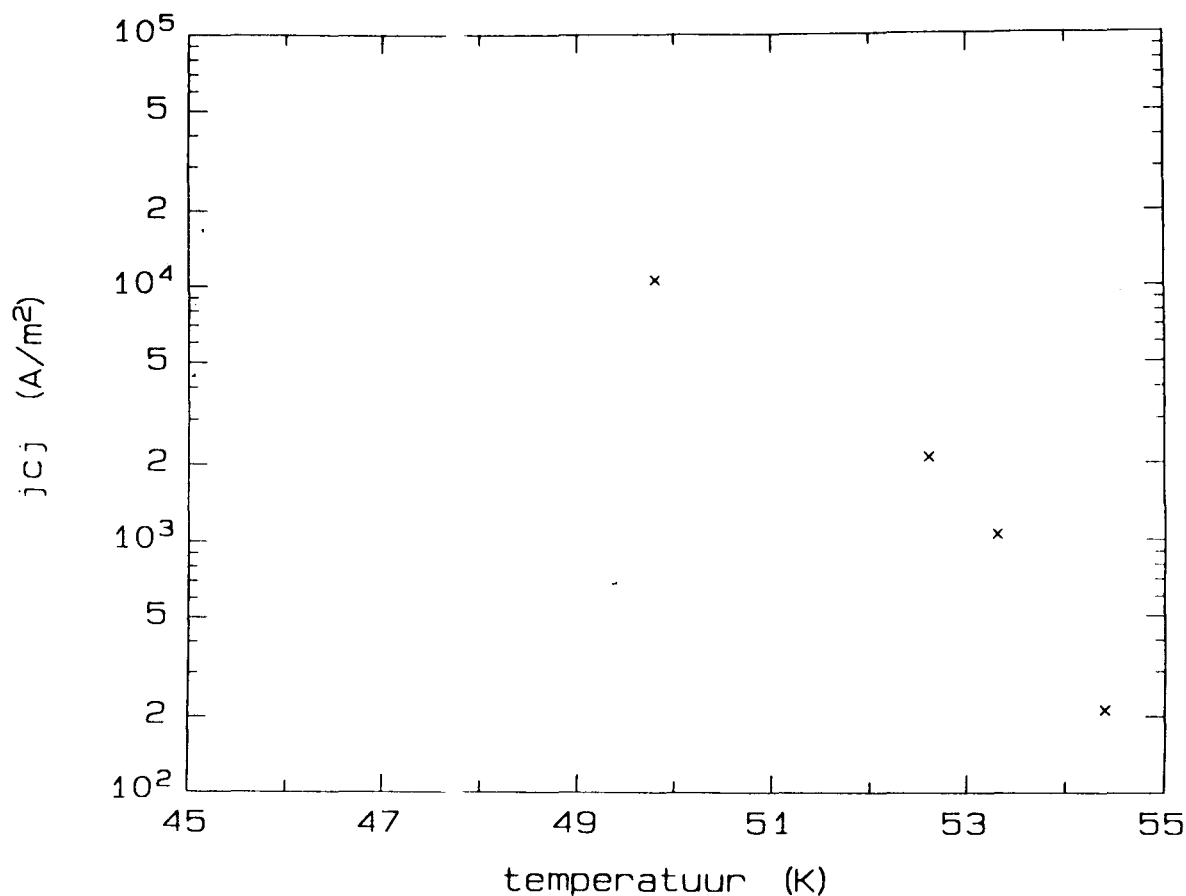
Wat betreft de bepaling van $I_0(0)$ uit (5.4) dient te worden opgemerkt dat de maximale Josephsonstroom marginaal aan de eis voldoet dat $I_0(0) \gg 1.57 * 10^{-8} T_c$. De kritische temperatuur is namelijk ongeveer 100 K, zodat de eis voor de maximale Josephsonstroom luidt: $I_0(0) \gg 1.5 \mu A$. De bepaalde waarde voor $I_0(0)$ is slechts een factor 5 groter dan $1.5 \mu A$.

De vraag is nu hoe het $\chi(T)$ signaal er uit ziet van $n=2$ materiaal met een andere zuurstofinhoud. Figuur 5.3 toont het $\chi(T)$ signaal van materiaal, dat bij $415^\circ C$ in een 1 atmosfeer O_2 -stroom annealed is. Wederom vertoont het $\chi'(T)$ signaal twee overgangen, terwijl het $\chi''(T)$ signaal slechts een piek laat zien, die zich in het temperatuurgebied bevindt, waar de koppeling tussen de korrels optreedt. Kwalitatief vertoont de dynamische susceptibiliteit van annealed $n=2$ materiaal hetzelfde gedrag als gequenched $n=2$ materiaal, maar de zuurstofinhoud beïnvloedt de kritische temperatuur van de $n=2$ fase (zie paragraaf 3.4), zodat de overgangen zijn verschoven naar een lagere temperatuur. De kritische temperatuur $T_{c,onset}$ van de $n=2$ fase, zoals die is bepaald uit de hoge-temperatuur overgang, is gelijk aan: $T_{c,onset}=64$ K, terwijl de koppelingstemperatuur wordt gegeven door: $T_{cJ}=56$ K.



Figuur 5.3. Dynamische susceptibiliteit van annealed $n=2$ materiaal.

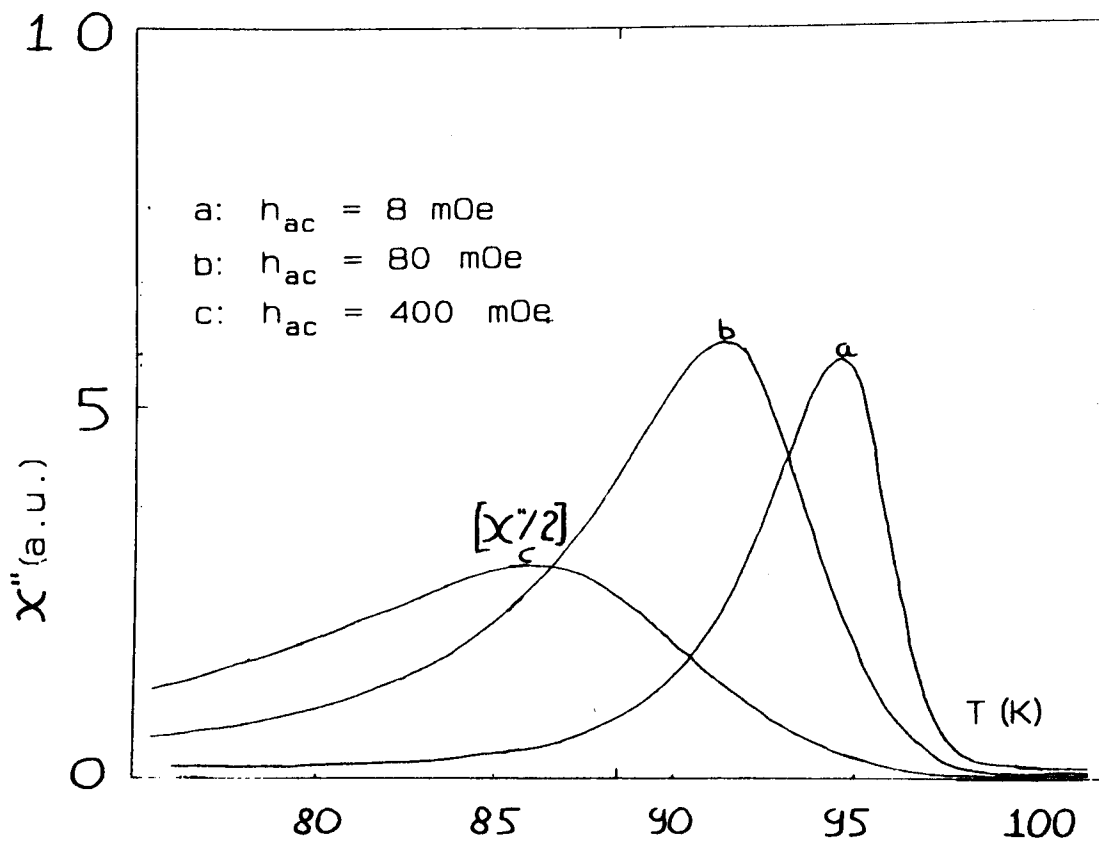
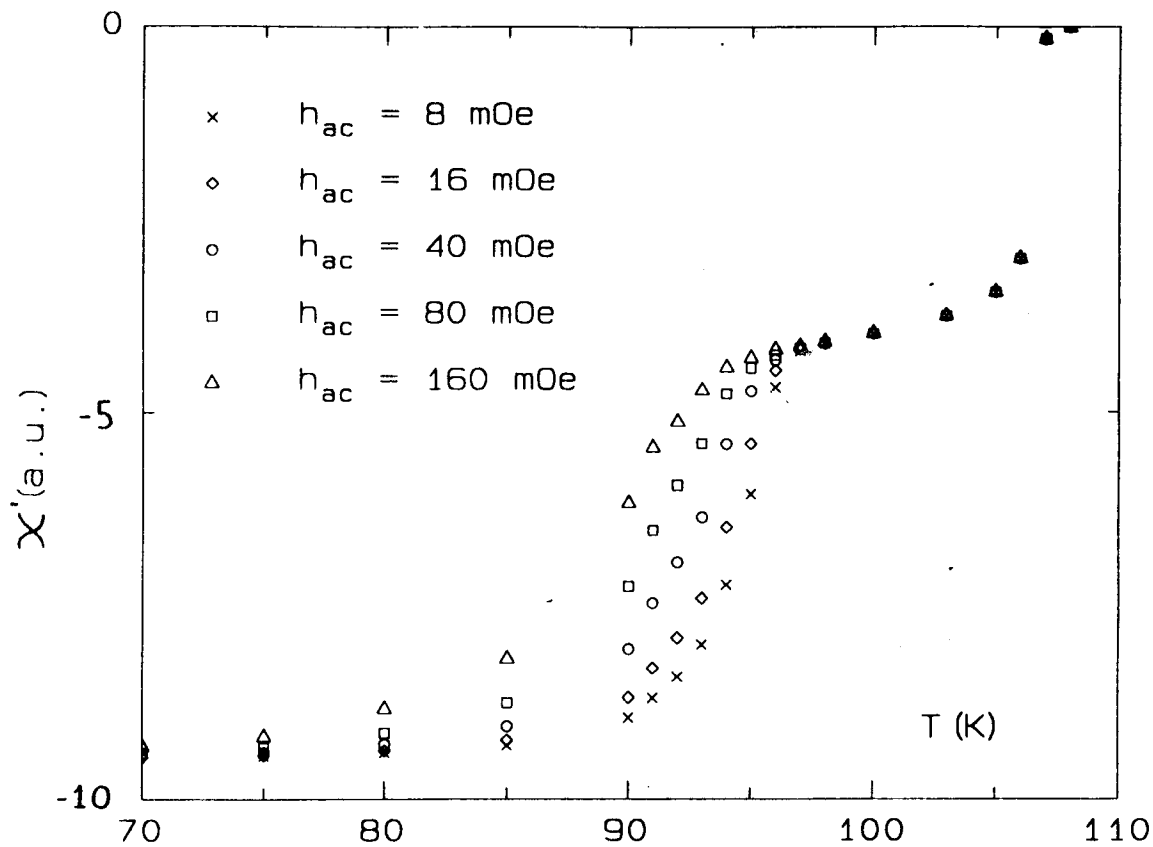
De sterkte van de koppeling tussen de korrels kan worden afgeschat met relatie (5.5) en wordt gegeven door: $I_0(0) \approx 8 \mu\text{A}$. Dit is ongeveer gelijk aan de maximale Josephsonstroom in het gequenched $n=2$ materiaal (figuur 5.2). Bovendien kan $J_{cJ}(0,T)$ uit de ligging van de pieken van $\chi''(T)$ worden bepaald, wanneer aangenomen wordt dat het materiaal bevindt zich in de critical state bevindt. In figuur 5.4 is $J_{cJ}(0,T)$ op een logaritmische schaal als functie van de temperatuur weergegeven. De afname van $J_{cJ}(T)$ met toenemende temperatuur wordt niet alleen veroorzaakt door de afname van $I_0(T)$, maar ook door de invloed van de thermische energie, die de pinning van de intergranulaire vortices verbreekt. In tegenstelling tot hetgeen Lenczowski vindt [LEN89], is er geen lineair logaritmische verband tussen $J_{cJ}(0,T)$ en de temperatuur T . Lenczowski extrapoleert $J_{cJ}(0,T)$ naar $T=0$ K en maakt met behulp van $J_{cJ}(0,0)$ en relatie (5.1) een schatting voor de waarde van de roosterparameter a_0 . Dit is voor het annealed $n=2$ materiaal (figuur 5.4) niet mogelijk, omdat $J_{cJ}(0,t)$ niet op een verantwoorde manier geëxtrapoleerd kan worden naar $T=0$ K.



Figuur 5.4. Kritische intergranulaire stroomdichtheid als functie van de temperatuur voor $n=2$ materiaal.

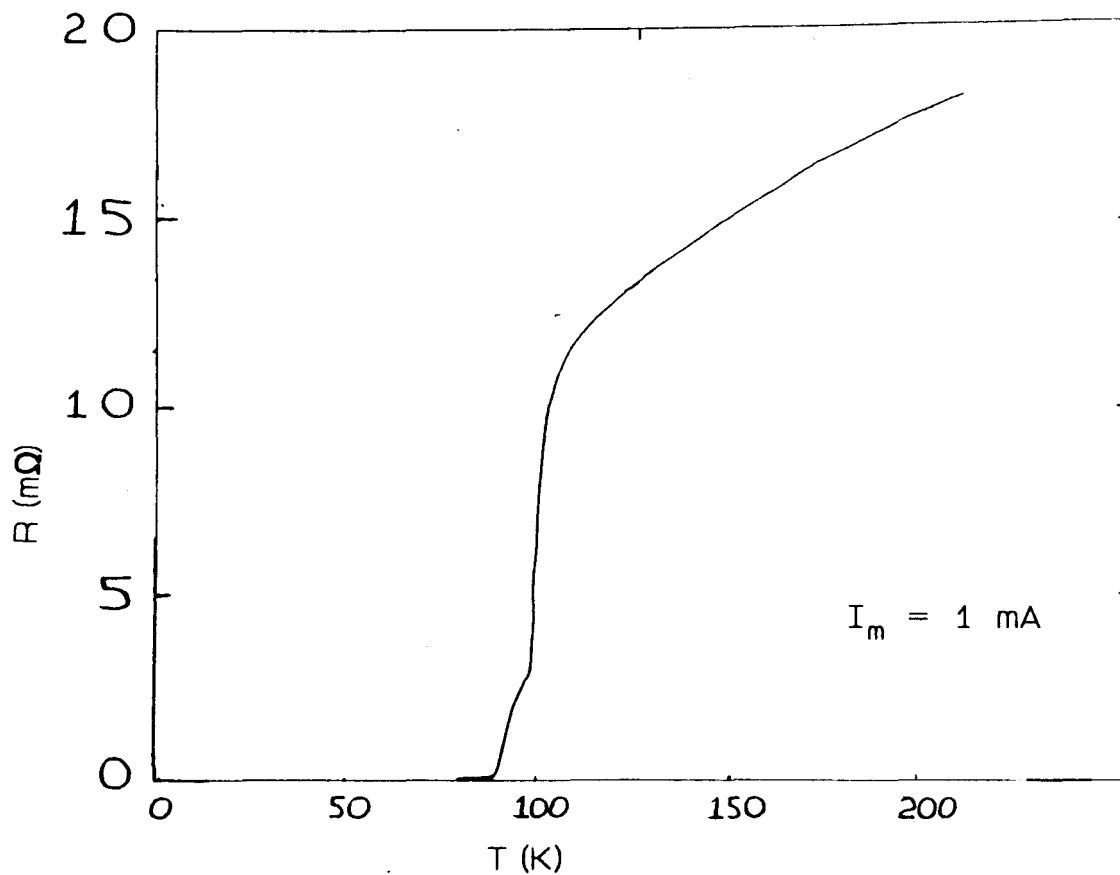
5.4. Dynamische susceptibiliteit en weerstand van n=3 materiaal.

In figuur 5.5 is de dynamische susceptibiliteit weergegeven van geannealed n=3 materiaal, dat met de "oxalaatmethode" is gemaakt. Het n=3 materiaal vertoont evenals het n=2 materiaal twee overgangen in het $\chi'(T)$ signaal, waarbij de tweede overgang afhankelijk is van het wisselveld. Het met de "oxalaatmethode" gemaakte n=3 materiaal vertoont dus evenals het in paragraaf 5.3 besproken n=2 materiaal granulair gedrag. De kritische temperatuur van de n=3 fase wordt bepaald uit de hoge-temperatuur overgang in het $\chi'(T)$ signaal: $T_{c,onset}=107$ K, terwijl de koppelingstemperatuur wordt bepaald uit de lage-temperatuur overgang: $T_{cJ}=97$ K.



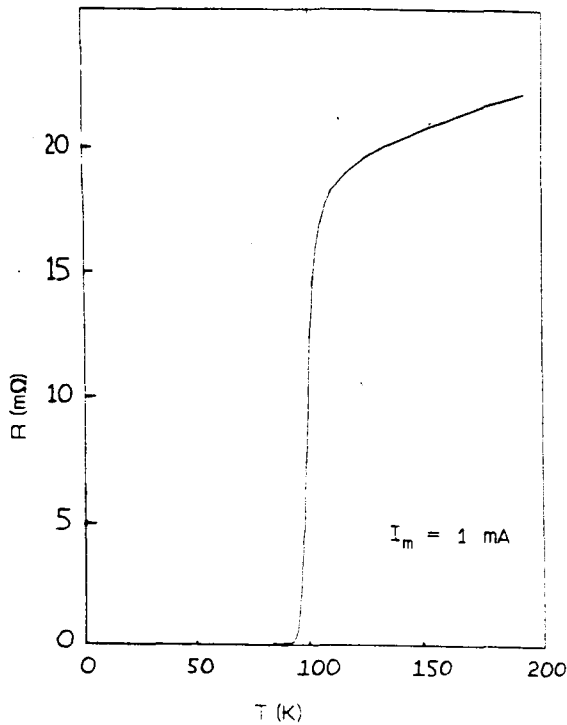
figuur 5.5 Dynamische susceptibiliteit van annealed $n=3$ materiaal.

Met behulp van relatie (5.5) kan de sterkte van de koppeling worden bepaald: $I_0(0) \approx 18 \mu\text{A}$. De bepaling van de intergranulaire kritische stroomdichtheid uit het $\chi''(T)$ signaal wordt verderop in deze paragraaf besproken. Allereerst wordt de weerstandskarakteristiek van het materiaal bekeken. In figuur 5.6 is de weerstand van dit annealed $n=3$ preparaat als functie van de temperatuur weergegeven.



Figuur 5.6. Weerstandskarakteristiek van annealed $n=3$ preparaat.

Behalve de sprong bij ongeveer 100 K valt in deze figuur het knikje bij lage temperatuur op, dat tot gevolg heeft dat de weerstand van het materiaal pas nul is bij $T_{c,R=0} \approx 88$ K. Dit is niet in overeenstemming met het beeld dat er beneden de koppelingstemperatuur een weerstandloos percolatiepad in het materiaal ontstaat. Extrapolatie van de hoge-temperatuur sprong leidt tot $T_{c,R=0 \text{ extr}} \approx 97$ K, welke temperatuur veel beter aansluit bij de koppelingstemperatuur $T_{cJ} = 97$ K, zoals die is bepaald uit de dynamische susceptibiliteit. Het idee bestaat dat het knikje in de weerstandscurve veroorzaakt wordt door de aanwezigheid van de $n=2$ fase. Tijdens het langzaam afkoelen vanaf de sintertemperatuur in lucht zou deze fase gevormd kunnen zijn. Door nu $n=3$ materiaal vanaf de sintertemperatuur te quenchen en vervolgens in een 1 atmosfeer O_2 -stroom te annealen kan wellicht een hogere $T_{c,R=0}$ bereikt worden. In figuur 5.7 is de weerstandscurve van dergelijk materiaal weergegeven, waarin geen knikje meer voorkomt. De temperatuur $T_{c,R=0} \approx 94$ K komt vrij goed overeen met de koppelingstemperatuur $T_{cJ} = 97$ K, zoals die uit de dynamische susceptibiliteit is bepaald.

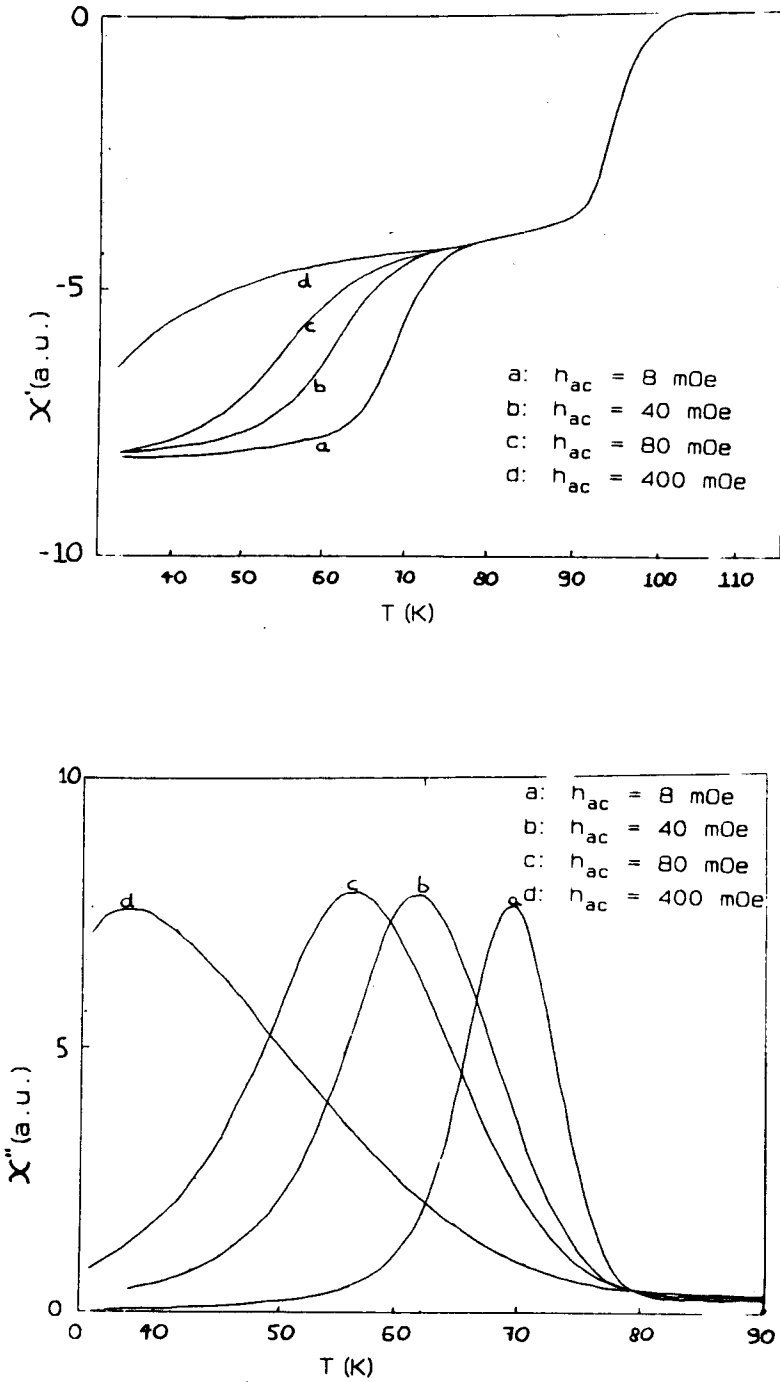


Figuur 5.7. Weerstandskarakteristiek van annealed $n=3$ materiaal, dat voordien vanaf de sintertemperatuur in vloeibare stikstof gequenched is.

Het is opmerkelijk dat het $\chi'(T)$ signaal van het langzaam afgekoelde materiaal (figuur 5.5) geen spoor toont van de eventueel aanwezige $n=2$ fase. Dit wordt wellicht veroorzaakt door het feit dat de weerstand met de 4-puntsmethode over een bepaald traject wordt gemeten. Wanneer dit traject wordt doorsneden door een laag $n=2$ materiaal, dan heeft dit tot gevolg dat er tussen de contacten geen weerstandloos percolatiepad is, terwijl het veld wel door het preparaat kan worden uitgestoten aan weerszijden van de laag $n=2$ materiaal. Het is onwaarschijnlijk dat een dergelijke laag is gevormd midden in het preparaat, zodat het idee bestaat dat de $n=2$ fase aan het oppervlak van het preparaat wordt gevormd.

Ook voor het $n=3$ materiaal is de invloed van de zuurstofinhoud op het $\chi(T)$ signaal bekeken. Het annealed $n=3$ materiaal (figuur 5.5/5.6) wordt weer bij de sintertemperatuur ($t=865$ °C) behandeld en vanaf deze temperatuur gequenched in vloeibare stikstof. Figuur 5.8 toont het $\chi(T)$ signaal van dit zuurstofarme materiaal. Het $\chi'(T)$ signaal vertoont weer twee overgangen. De hoge-temperatuur overgang legt de kritische temperatuur van het gequenched $n=3$ materiaal vast:

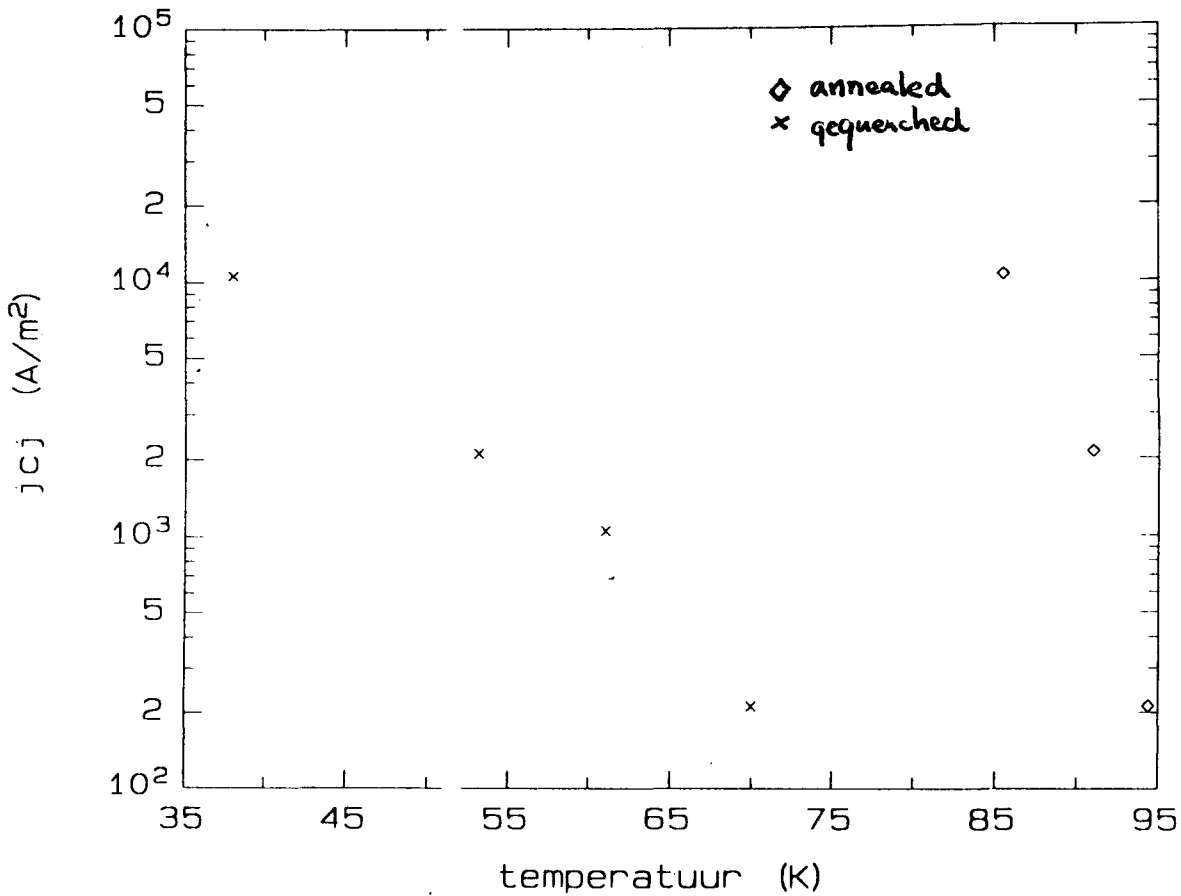
$T_{c,onset}=102$ K en de lage-temperatuur overgang bepaalt de waarde van de koppelingstemperatuur: $T_{cJ}=78$ K. Door de veranderde zuurstofinhoud van het materiaal zijn de overgangen verschoven naar een lagere temperatuur (zie paragraaf 3.4).



Figuur 5.8. Dynamische susceptibiliteit van gequenched $n=3$ materiaal.

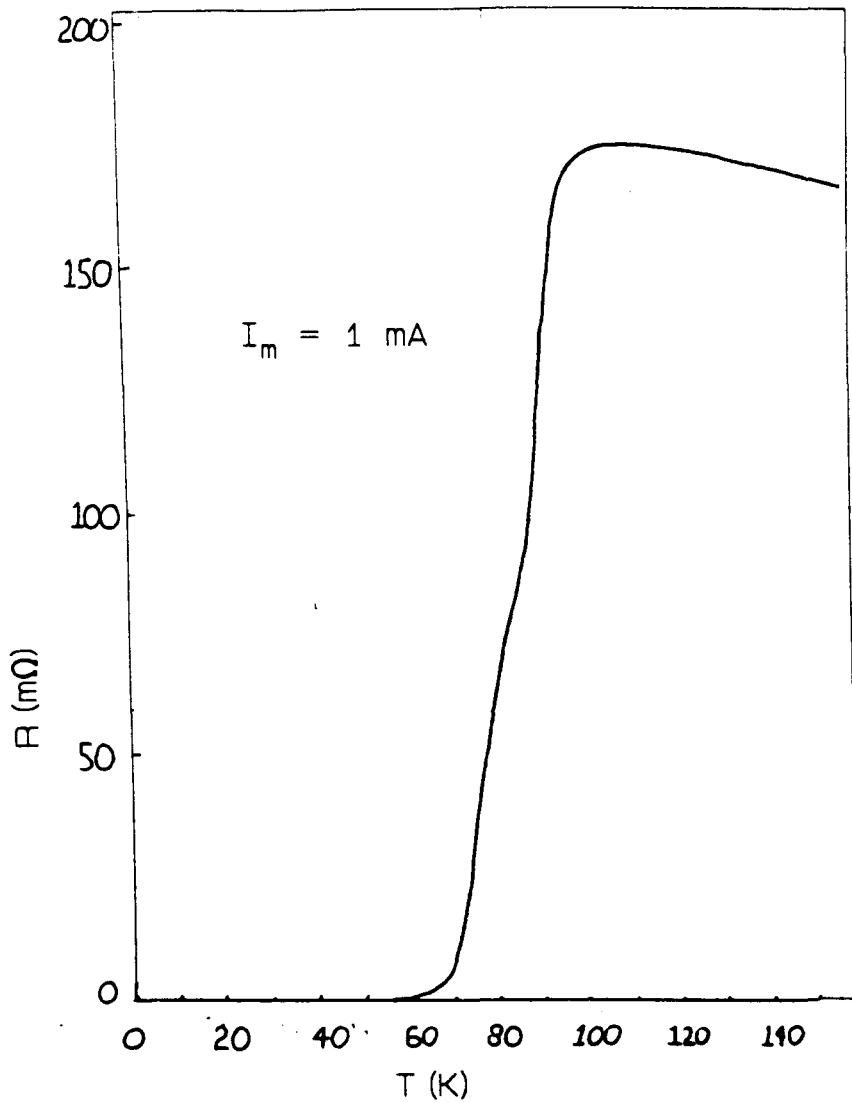
Met behulp van relatie (5.5) kan de waarde van de maximale Josephsonstroom worden bepaald: $I_0(0) = 7 \mu\text{A}$. Deze waarde is een stuk kleiner dan de waarde van de maximale Josephsonstroom in annealed $n=3$ materiaal. Het is niet duidelijk of dit veroorzaakt wordt door een verandering in de supergeleidende eigenschappen van de korrels zelf, of dat ook tussen de korrels veranderingen zijn opgetreden.

Het χ'' signaal van het gequenched (figuur 5.8) en het annealed (figuur 5.5) $n=3$ materiaal is alleen in het lage-temperatuur gebied gemeten. De waarden van $J_{cJ}(0,T)$ voor zowel gequenched als annealed $n=3$ materiaal zijn in figuur 5.9 als functie van de temperatuur op een logarithmische schaal uitgezet. Er is geen lineair logarithmisch verband tussen $J_{cJ}(0,T)$ en T . Ook voor het $n=3$ materiaal is het niet mogelijk om $J_{cJ}(0,T)$ verantwoord te extrapoleren naar $T=0$, zodat er geen schatting kan worden gemaakt voor de roosterparameter a_0 (zie paragraaf 5.3).



Figuur 5.9. Kritische intergranulaire stroomdichtheid van $n=3$ materiaal.

In figuur 5.10 is de weerstandskarakteristiek van een gequenched $n=3$ preparaat weergegeven. Deze figuur vertoont naast een sprong bij ongeveer 90 K ook een kleine knik bij een lagere temperatuur, die ertoe leidt dat de weerstand pas nul is bij $T_{c,R=0} \approx 60$ K. Extrapolatie van de hoge-temperatuur sprong leidt ook in dit geval tot een bepaling van $T_{c,R=0,extr} \approx 74$ K, die veel beter overeenstemt met $T_{cJ} = 78$ K, zoals die uit de dynamische susceptibiliteit wordt bepaald.



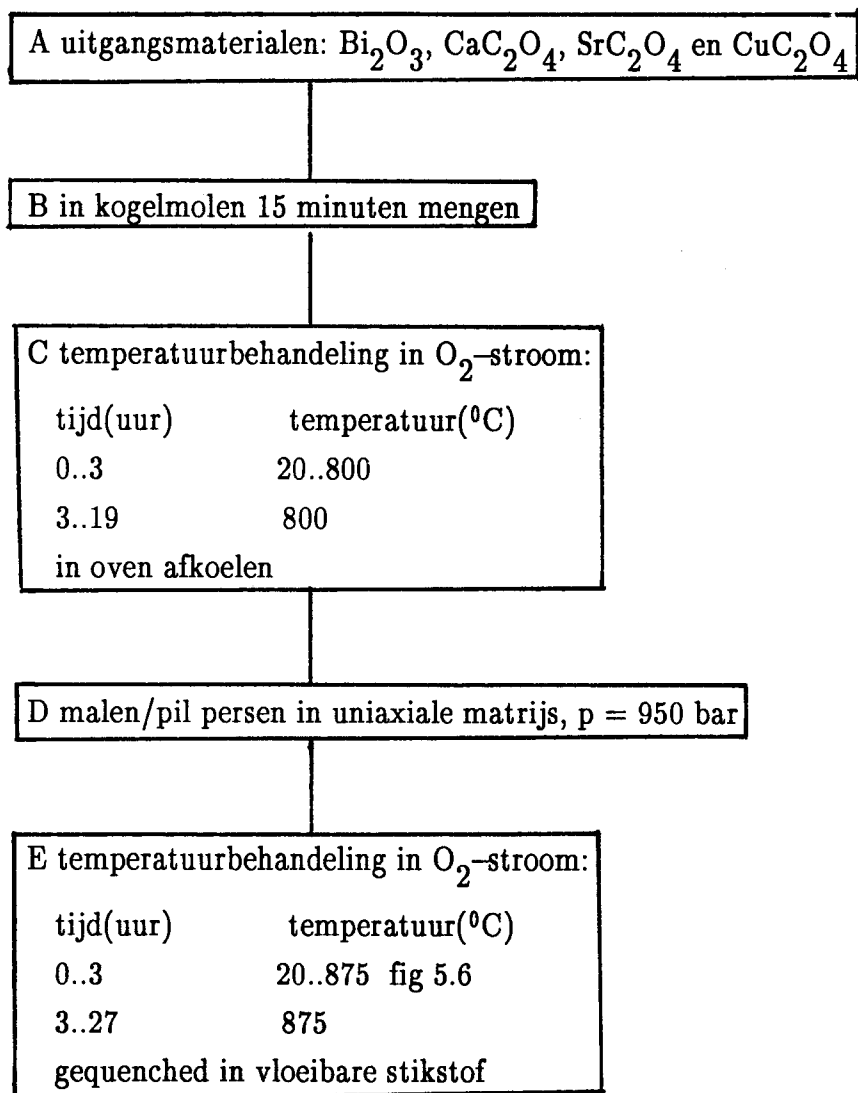
Figuur 5.10. Weerstandskarakteristiek van een gequenched $n=3$ preparaat.

Het is niet duidelijk waar de knik in bovenstaande figuur door wordt veroorzaakt. Een mogelijkheid zou kunnen zijn dat er tijdens het quenchen inhomogeniteiten zijn ontstaan in het preparaat en dat er lagen in het preparaat bestaan met een slechtere koppeling. Opnieuw is het niet waarschijnlijk dat deze lagen zich zouden bevinden in het midden van het materiaal, zodat het idee bestaat dat deze lagen zich aan het oppervlak van het preparaat bevinden.

De interpretatie van de weerstandskarakteristieken van polykristallijn materiaal blijkt nogal wat problemen op te leveren, vooral wanneer wordt vergeleken met de metingen van de dynamische susceptibiliteit. De vraag is hoe de resultaten van de beide meetmethoden aan elkaar gekoppeld kunnen worden. Vooral bij de vergelijking van waarden voor de kritische temperatuur in de literatuur moet rekening worden gehouden met de manier waarop deze kritische temperatuur bepaald wordt. Om aan de hand van een weerstandskarakteristiek de kritische temperatuur van de supergeleidende fase zelf te bepalen, dient men te beschikken over eenkristallen of over polykristallijn materiaal, dat een sterke koppeling vertoont. Op de bereiding van dergelijk materiaal wordt in de volgende paragraaf nader ingegaan.

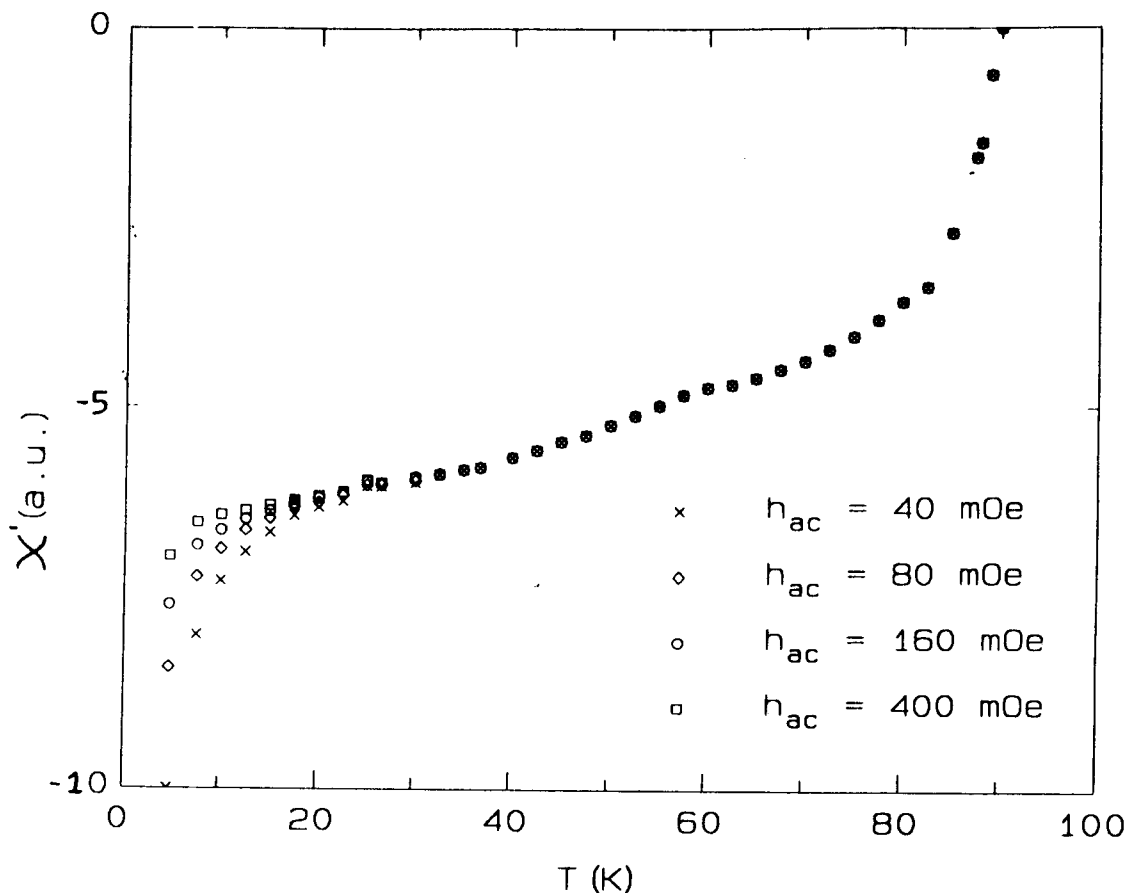
5.5. Verbeterde koppeling tussen de korrels.

Een van de eigenschappen van het granulaire materiaal is dat de weerstand van het materiaal pas nul kan worden bij de temperatuur, waarbij koppeling tussen de korrels optreedt. Dit geldt zowel voor het $n=2$ materiaal [LEN89] als het $n=3$ materiaal. Toch worden in de literatuur experimenten beschreven aan gesinterd materiaal, dat niet gesmolten is geweest, waarbij de weerstand al nul is bij de temperatuur, waarbij in ons geval alleen de korrels supergeleidend zijn. Dit geldt zowel voor polykristallijn $n=2$ materiaal [NAM89,TAL89,MOT89] als voor polykristallijn $n=3$ materiaal [GRE88,MUR88,END88,KOY88]. Wellicht dat in deze materialen de koppeling tussen de korrels zo goed is dat het granulaire karakter van het materiaal niet direct tot uiting komt bij meting van de weerstand. De daarbij gevolgde bereidingsmethoden wijken op één punt essentieel af van de in hoofdstuk 2 gevolgde methode: de uitgangsmaterialen worden eerst als poeder behandeld bij een hoge temperatuur (800 °C). Om te onderzoeken of dit inderdaad de supergeleidende eigenschappen van het materiaal sterk beïnvloedt, is er $n=2$ materiaal gemaakt volgens de in figuur 5.11 beschreven methode.



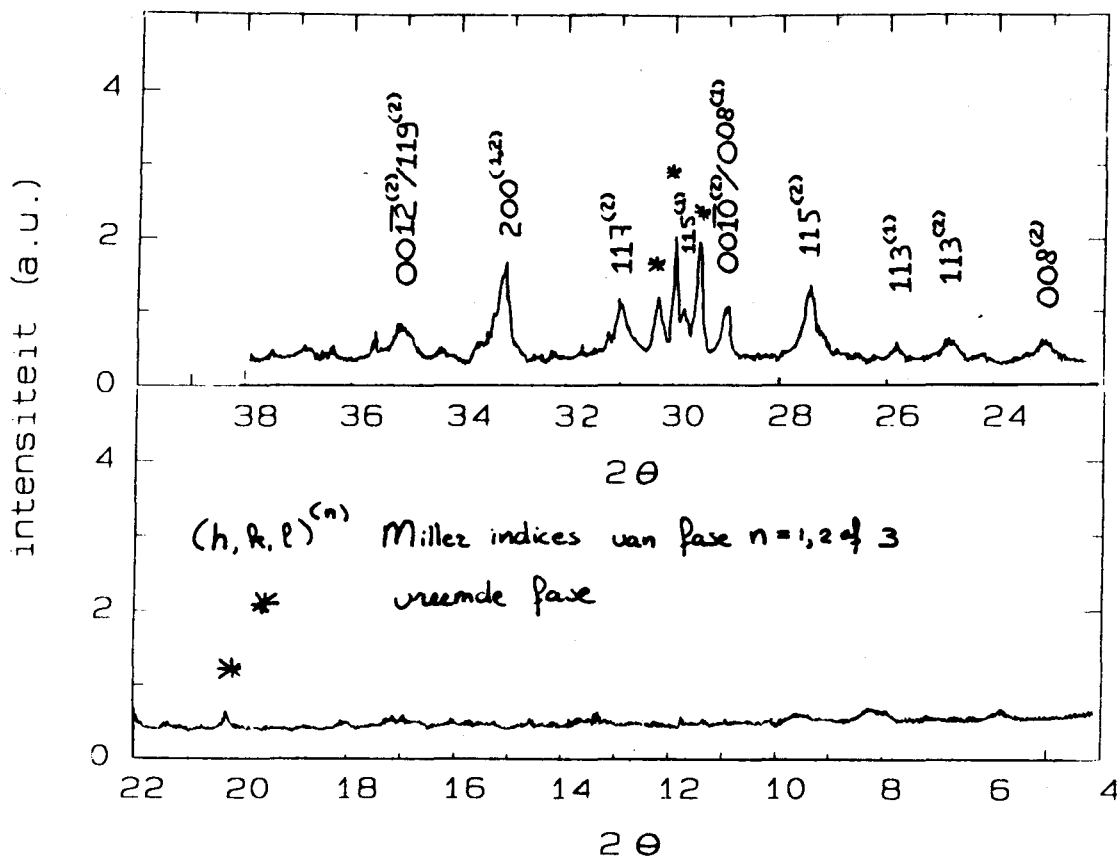
Figuur 5.11. Bereiding $n=2$ materiaal, waarbij de uitgangsmaterialen eerst als poeder worden behandeld.

Figuur 5.12 toont het $\chi'(T)$ signaal van het gevormde materiaal.



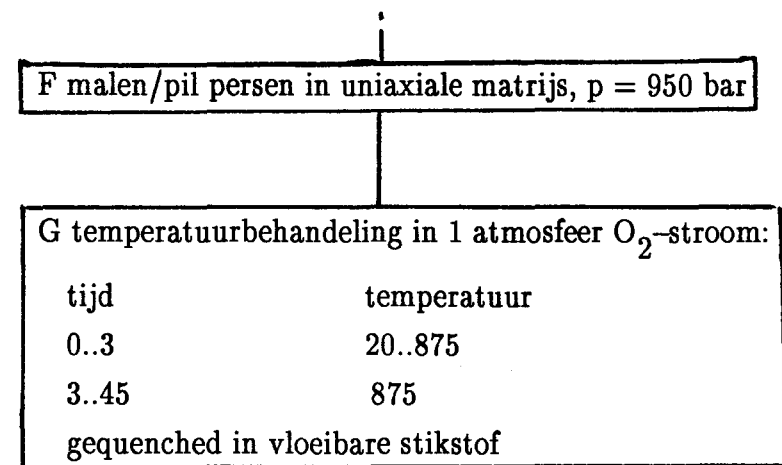
Figuur 5.12. Dynamische susceptibiliteit van $n=2$ materiaal (bereiding: figuur 5.11).

Dit signaal vertoont wederom twee stappen, maar de tweede stap bevindt zich bij een heel lage temperatuur (≈ 20 K). Vanwege deze lage temperatuur wordt verondersteld dat deze tweede stap veroorzaakt wordt door de $n=1$ fase ($T_c \approx 20$ °C). In figuur 5.13 is het poeder röntgendiffractogram weergegeven van het gevormde materiaal, waarin te zien is dat het materiaal meefasig is en naast de $n=2$ fase en de in hoofdstuk 2 bekeken vreemde fase ook de $n=1$ fase bevat.



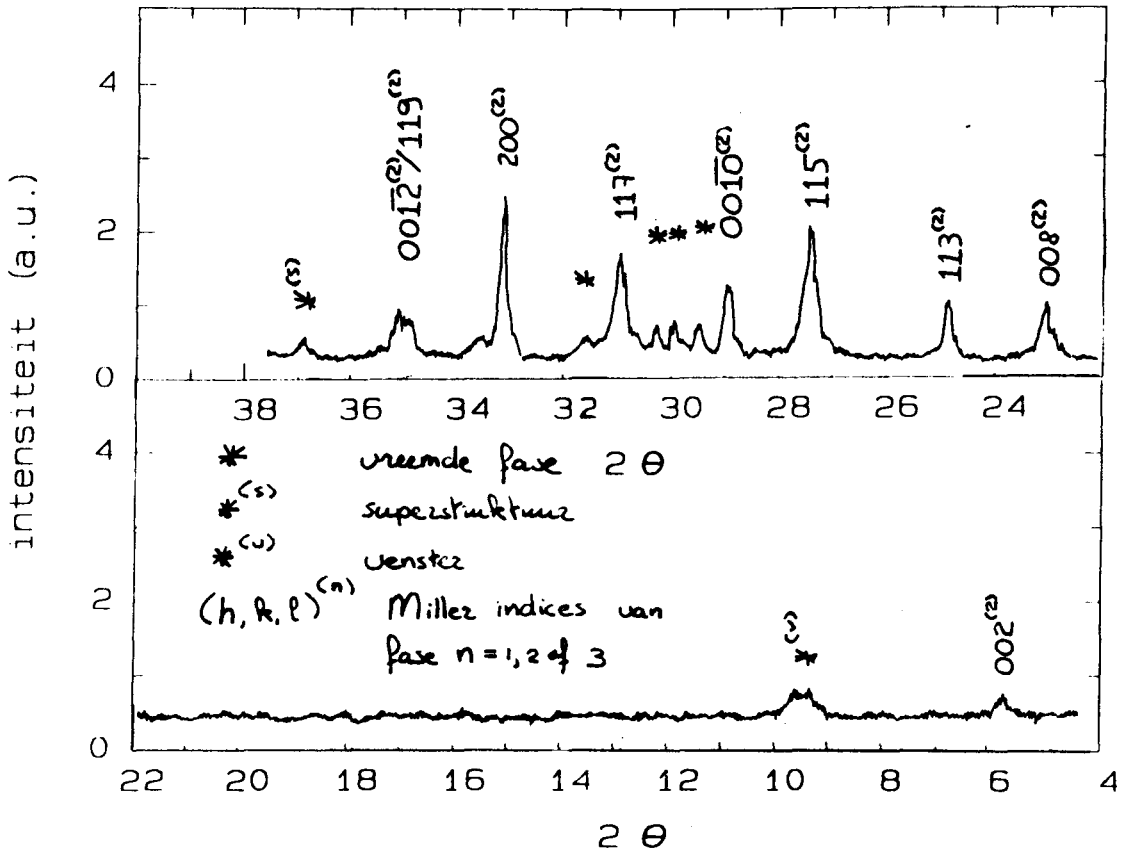
Figuur 5.13. Poeder röntgendiffractogram van $n=2$ materiaal (bereiding: figuur 5.11).

Wellicht dat het nabehandelen van het materiaal nog verbetering geeft. Deze nabehandeling is beschreven in figuur 5.14.



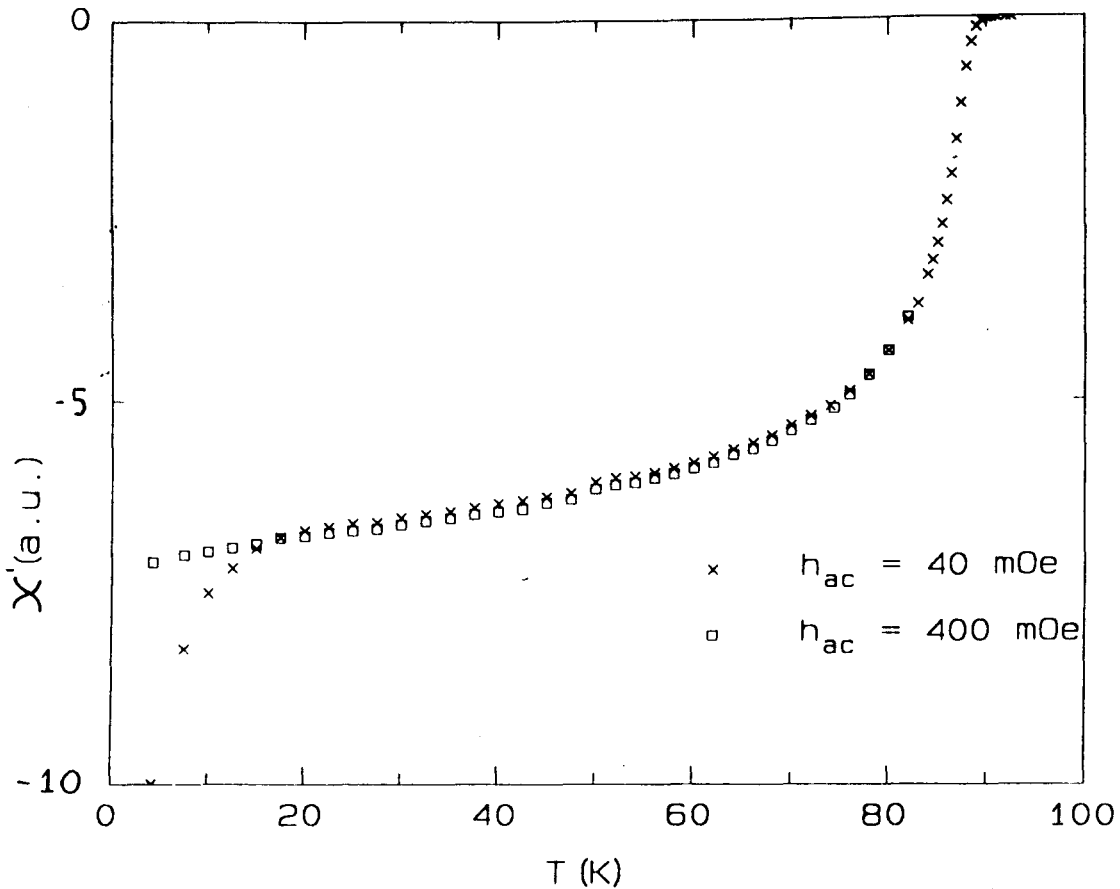
Figuur 5.14. Nabehandeling $n=2$ materiaal (bereiding: figuur 5.11)

Figuur 5.15 toont het röntgendiffractogram van het gevormde materiaal, dat nu vrijwel eenfasig $n=2$ materiaal is.



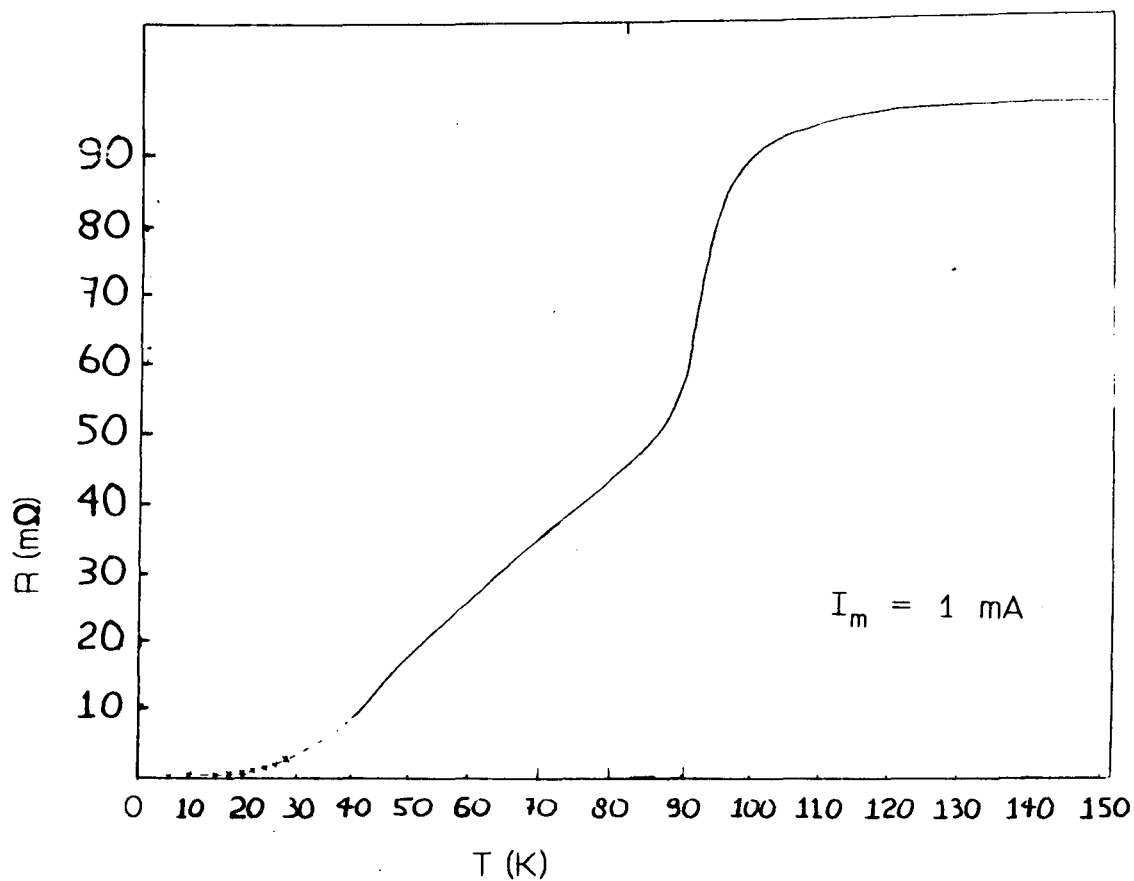
Figuur 5.15. Poeder röntgendiffractogram van nabehandeld $n=2$ materiaal (bereiding: figuur 5.11/5.14).

Het reële deel van de dynamische susceptibiliteit wordt gegeven in figuur 5.16.



Figuur 5.16. Reële deel van de dynamische susceptibiliteit van nabehandeld $n=2$ materiaal (bereiding: figuur 5.11/5.14).

Hoewel het poeder röntgendiffractogram sterk gewijzigd is, is de dynamische susceptibiliteit van het materiaal nauwelijks veranderd. De lage-temperatuur overgang bevindt zich ongeveer bij 20 K, hetgeen erop wijst dat er zich nog steeds een hoeveelheid van de $n=1$ fase in het materiaal bevindt. Wellicht dat de $n=1$ fase zich aan de buitenkant van de korrels $n=2$ materiaal heeft gevormd en zodoende de koppeling tussen de korrels in de weg staat. De korrels vertonen in ieder geval zelfs een slechtere koppeling dan de korrels van het materiaal, dat gemaakt is volgens de in paragraaf 2.3 beschreven methode. De meetresultaten wijzen er helemaal niet op dat de koppeling in materiaal, waarvan de uitgangsmaterialen eerst als poeder zijn uitgestookt, veel beter kan zijn. In figuur 5.17 wordt de weerstandskarakteristiek van het materiaal weergegeven, dat gemaakt is volgens de in figuur 5.11/5.14 beschreven methode.



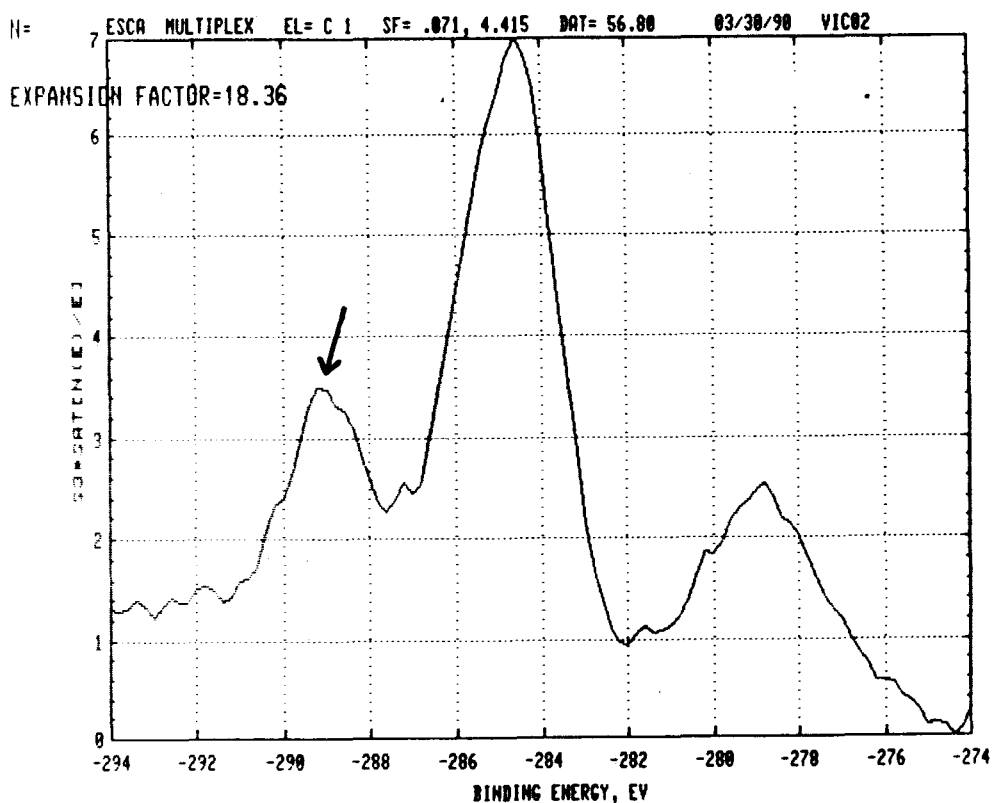
Figuur 5.17. Weerstandskarakteristiek van nabehandeld $n=2$ materiaal (bereiding: figuur 5.11/5.14).

De weerstand vertoont een sprong bij 90 K, maar wordt pas nul bij ongeveer 20 K, de temperatuur waarbij de tweede stap in het χ' signaal voorkomt. De eerste sprong bij 90 K versterkt het vermoeden dat het mogelijk moet zijn om met deze methode $n=2$ materiaal te maken dat bij ongeveer $T=90$ K weerstand $R=0 \Omega$ heeft. Het lijkt daarvoor allereerst noodzakelijk om de $n=1$ fase uit het materiaal te verwijderen. Betere menging en/of langere sintertijden zouden daarvoor een mogelijkheid kunnen zijn, omdat de $n=2$ fase uit de $n=1$ fase gevormd wordt. Een vergelijkbare bereidingsmethode zou ook kunnen worden toegepast om $n=3$ materiaal te maken dat bij ongeveer $T=110$ K weerstand $R=0 \Omega$ heeft.

De reden voor de betere koppeling in materialen, waarbij de uitgangsmaterialen eerst als poeder bij een hoge temperatuur is behandeld, zou kunnen zijn dat de carbonaten volledig uit het materiaal verdwijnen, terwijl ze wellicht in kleine hoeveelheden aanwezig blijven in materiaal dat in pilvorm wordt verhit. Het idee is

dat de carbonaten niet gemakkelijk ontleden in geperst materiaal, omdat er een te grote partiële CO_2 -druk wordt opgebouwd in het materiaal.

Met behulp van XPS (X-ray Photon Spectroscopy) kan worden onderzocht of er CO_3 -verbindingen in het materiaal voorkomen. Dit is tot nu toe alleen gebeurd voor $n=2$ materiaal, waarbij de uitgangsmaterialen niet eerst als poeder zijn uitgestookt. Figuur 5.18 toont de C-pieken in het spectrum. De piek bij 289 eV wijst erop dat er CO_3 -verbindingen aanwezig zijn in het materiaal. Een XPS experiment aan materiaal dat volgens de in figuur 5.11/5.14 beschreven methode is gemaakt moet uitwijzen of dit materiaal inderdaad geen of veel minder CO_3 -verbindingen bevat.



Figuur 5.18 XPS multiplex voor C.

Op grond van de in deze paragrafen besproken resultaten blijkt het niet mogelijk te zijn om aan de hand van het röntgendiffractogram de supergeleidende eigenschappen van het materiaal te voorspellen. Kleine hoeveelheden van een andere supergeleidende fase, die niet zijn terug te vinden in dit röntgendiffractogram kunnen de supergeleidende eigenschappen danig beïnvloeden (figuur 5.6/5.11/5.12).

Om de eenfasigheid van het materiaal te onderzoeken is het dan ook niet voldoende om het röntgendiffractogram te bekijken, maar moeten ook de supergeleidende eigenschappen worden gemeten.

Hoofdstuk 6. Conclusies en aanbevelingen.

De "oxalaatmethode" blijkt geschikt te zijn om polykristallijn materiaal te maken. Gebruikmakend van oxalaten als uitgangsmaterialen is er namelijk vrijwel eenfasig polykristallijn $n=2$ en $n=3$ materiaal gemaakt. Voor de bereiding van het $n=3$ materiaal is partiële substitutie van Bi door Pb en een sintertemperatuur, die binnen enkele graden onder het solidus punt ligt, noodzakelijk. Wat de vormgeving van de Bi-Ca-Sr-Cu-O supergeleiders betreft is het belangrijk om eerst het gewenste materiaal te maken. Tijdens de sinterprocedure, waarbij de gewenste fase wordt gevormd, zet het materiaal namelijk nog sterk uit.

Omdat de lengte van de c -as van de eenheidscel afhankelijk is van de zuurstofinhoud, kan met behulp van thermische dilatatie-experimenten de opname en afgifte van zuurstof bestudeerd worden. Deze thermische dilatatie-experimenten tonen aan dat er bij vrij lage temperaturen al zuurstof kan worden opgenomen (vanaf ≈ 200 °C) of afgestaan (vanaf ≈ 300 °C). Of dit ook werkelijk gebeurt is afhankelijk van de zuurstofinhoud van het materiaal en de partiële zuurstofdruk van de omgeving. De variaties in de lengte van de c -as zijn bepaald met behulp van poeder röntgendiffractie en komen vrij goed overeen met de grootte van de anomalie in de dilatatie.

Niet alleen de lengte van de c -as, ook de kritische temperatuur blijkt afhankelijk te zijn van de zuurstofinhoud. Voor een maximale T_c heeft de $n=2$ fase een relatief lage zuurstofinhoud nodig, die bereikt kan worden door het materiaal vanaf de sintertemperatuur (875 °C) te quenchen in vloeibare stikstof. Daarentegen heeft de $n=3$ fase een relatief hoge zuurstofinhoud nodig, die bereikt kan worden door het materiaal te annealen in een 1 atmosfeer O_2 -stroom bij 415 °C. Dit verschil tussen de $n=2$ en $n=3$ fase kan verklaard worden door te veronderstellen dat de kritische temperatuur optimaal is bij een bepaalde gatendichtheid in de CuO_2 lagen (hoofdstuk 4).

Metingen van de temperatuurafhankelijkheid van de dynamische susceptibiliteit ($n=2$ en $n=3$) en de weerstand ($n=3$) tonen aan dat het materiaal granulair gedrag vertoont. Aan de hand van het granulaire model van Clem is vooral de koppeling tussen de korrels, die leidt tot macroscopisch diamagnetisme en een weerstandloos percolatiepad, nader bekeken. Het blijkt dat deze koppeling niet erg verbeterd is, wanneer vergeleken wordt met de koppeling in $n=2$ materiaal dat gemaakt is volgens een bereidingsmethode, waarbij wordt uitgegaan van Bi_2O_3 , CaCO_3 , $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en CuO . De vraag is dan hoe de koppeling tussen de korrels wel verbeterd zou kunnen worden. Gebaseerd op literatuurgegevens bestaat het idee dat het uitstoken van de uitgangsmaterialen als poeder een betere koppeling zou kunnen geven. Dit is in overeenstemming met het idee dat de koppeling tussen de korrels veroorzaakt wordt door het niet volledig uitstoken van de carbonaten. Een eerste aanzet tot de bereiding van $n=2$ materiaal, waarbij de uitgangsmaterialen eerst als poeder zijn uitgestookt, is in dit afstudeeronderzoek gedaan, maar het gemaakte $n=2$ materiaal vertoont een koppelingsgedrag, dat waarschijnlijk veroorzaakt wordt door de aanwezigheid van de $n=1$ fase in het materiaal. Verder onderzoek moet uitwijzen of er inderdaad $n=2$ materiaal gemaakt kan worden dat een veel betere koppeling tussen de korrels vertoont. Het lijkt daarvoor allereerst noodzakelijk om de $n=1$ fase uit het materiaal te verwijderen. Langere sintertijden en betere menging van de uitgangsmaterialen zouden daarvoor een mogelijkheid kunnen zijn.

REFERENTIES.

- [AMB63] V. Ambegaokar en A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.* 10, 486 (1963);
erratum 11, 104 (1963).
- [BED86] J.G. Bednorz en K.A. Müller, *Z. Phys. B* 64, 189 (1986).
- [BOR88] P. Bordet, J.J. Cappini, C. Chaillout, J. Chenavas, A.W. Hewat,
E.A. Hewat, J.L. Hodeau, M. Marezio, J.L. Tholence en D. Tranqui,
Physica C 153–155, 623 (1988).
- [BUC88] R.G. Buckley, J.L. Tallon, I.W.M. Brown, M.R. Presland, N.E. Flower,
P.W. Gilberd, M. Bowden en N.B. Milestone, *Physica C* 156, 629 (1988).
- [CLE88] J.R. Clem, *Physica C* 50, 153 (1988).
- [CRC89] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69th edition, F-59 (1989).
- [EMM89] J.H.P.M. Emmen, V. Brabers, W. de Jonge, C. vd Steen, H. Dalderop,
P. Geppaart en K. Kopinga, *J. Less-Common Met.* 151, 63 (1989).
- [END88] U. Endo, S. Koyama en T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1476 (1988).
- [GRE88] S.M. Green, C. Jiang, Y. Mei, H.L. Lao en C. Politis, *Phys. Rev. B* 38,
5016 (1988).
- [GRO89] W.A. Groen en D.M. de Leeuw, *Physica C* 159, 417 (1989).
- [GRO90] W.A. Groen, D.M. de Leeuw en L.F. Feiner, *Physica C* 165, 55 (1990).
- [HAG89] J. Hagberg, A. Uusimäki, J. Levoska en S. Leppävuori, *Physica C* 160,
369 (1989).
- [HAT90] H. Hattori, K. Nakamura en K. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L36
(1990).
- [HIM88] F.J. Himpsel, G.V. Chandrashekar, A.B. McLean en M.W. Shafer,
Phys. Rev. B 38, 11946 (1988).
- [KOY88] S. Koyama, U. Endo en T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1861 (1988).
- [KUI89] P. Kuiper, M. Grioni, G.A. Sawatsky, D.B. Mitzi, A. Kapitulnik,
A. Santaniello, P. de Padova en P. Thyry, *Physica C* 157, 260 (1989).
- [KWO89] K.J. Kwon, Z.S. Lin, T.Y. Kim, J.K. Son en S. Lei, *Physica C* 159,
659 (1989).
- [LEN89] S.K.J. Lenczowski, afstudeerverslag TUE (1990).
- [MAE88] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi en T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27,
L209 (1988).
- [MIC87] C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslades, J. Provost
en B. Raveau, *Z. Phys. B* 68, 421 (1987).
- [MIE80] R. v Mierlo, stageverslag TUE (1980).

- [MOR89] D.E. Morris, C.T. Hultgren, A.M. Markelz, J.Y.T. Wei, N.G. Asmar en J.H. Nickel, *Phys. Rev. B* 39, 6612 (1989).
- [MOT89] Y. Motoi, Y. Ikeda, H. Kwe en T. Sakudo, *Physica C* 159, 417 (1989).
- [MUR88] N. Murayama, E. Sudo, M. Awano, K. Kani en Y. Torii, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1629 (1988).
- [NAM89] C. Namgung, J.T.S. Irvine, J.H. Binks, E.E. Lachowski en A.R. West, *Superc. Sci. Technol.* 2, 181 (1989).
- [NUC89] N. Nücker, H. Romberg, X.X. Xi, J. Fink, B. Gegenheimer en Z.X. Zhao, *Phys. Rev. B* 39, 6619 (1989).
- [PIS89] M. Pissas en D. Niarchos, *Physica C* 159, 643 (1989).
- [RAM89] B.L. Ramakrishna, J.C. Barry, Z. Iqbal, E.W. Ong, A. Bose en H. Eckhardt, *Physica C* 158, 203 (1989).
- [RAO88] C.N.R. Rao, L. Gamapathi, R. Vijayaraghavan, G. Ranga Rao, K. Munthy en R.A. Mohanram, *Physica C* 156, 827 (1988).
- [REN89] J. Ren, D. Jung, M.H. Whangbo, J.M. Tarascon, Y. le Page, W.R. McKinnon en C.C. Torardi, *Physica C* 158, 501 (1989).
- [SAS88] P.V.S.S. Sastry, I.K. Gopalakrishnan, A. Sequeira, H. Rajagopal, K. Gangadharan, G.M. Phatak en R.M. Iyer, *Physica C* 156, 230 (1988).
- [SUN88] S.A. Sunshine, T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, D.W. Murphy, R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. v Dover, R.M. Fleming, S.H. Glarum, S. Nakahara, R. Farrow, J.J. Krajewski, J.M. Zahurak, J.V. Waszczak, J.K. Marshall, P. Marsh, L.W. Rupp, Jr en W.F. Peck, *Phys. Rev B* 38, 893 (1988).
- [TAK88] T. Takahashi, H. Matsuyama, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, S. Hosoya, K. Seki, H. Fujimoto, M. Sato en H. Inokuchi, *Nature* 334, 691 (1988).
- [TAK89] Y. Takeda, R. Kanno, F. Tanigawa, O. Yamamoto, Y. Ikeda en M. Takano, *Physica C* 159, 789 (1989).
- [TAL89] J.L. Tallon, R.G. Buckley, P.W. Gilberd en M.R. Presland, *Physica C*, 158, 247 (1989).
- [TAM89] T. Tamegai, K. Koga, K. Suzuki, M. Ichihara, F. Sakai en Y. Iye, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L112 (1989).
- [TAN89] M. Tanaka, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, S. Yamazaki, M. Fujinami, Y. Okabe, W. Mizutani, M. Ono en K. Kajimura, *Nature* 339, 691 (1989).
- [TAR88] J.M. Tarascon, Y. le Page, P. Barboux, B.G. Bagley, L.H. Greene, W.R. McKinnon, G.W. Hull, M. Giroud en D.W. Hwang, *Phys. Rev. B* 37, 9382, (1988).

- [WAG89] T.J. Wagener, Y. Hu, Y. Gao, M.B. Jost, J.H. Weaver, N.D. Spencer en K.G. Goretta, *Phys. Rev. B* 39, 2928 (1989).
- [ZAN88] H.W. Zandbergen, W.A. Groen, F.C. Mijlhoff, G. v Tendeloo en S. Amelinckx, *Physica C* 156, 325 (1988).
- [ZHA89] Y. Zhang, Z. Fang, M. Muhammed, K.V. Rao, V. Skamryev, H. Medelius en J.L. Costa, *Physica C* 157, 108 (1989).

APPENDIX A. Röntgendiffractie piekposities.

n=1 fase

BRAVAIS rooster: tetragonaal, P (primitief)

roosterparameters:

a: 5.4 Å α : 90°

b: 5.4 Å β : 90°

c: 24.5 Å γ : 90°

golflengte röntgenstraling: 1.5418 Å

H	K	L	2 Θ	d(Å)
0	0	2	7.22	12.2500
0	0	3	10.83	8.1667
0	0	4	14.46	6.1250
1	0	0	16.41	5.4000
1	0	1	16.81	5.2734
1	0	2	17.95	4.9412
0	0	5	18.10	4.9000
1	0	3	19.71	4.5044
0	0	6	21.76	4.0833
1	0	4	21.94	4.0506
1	1	0	23.30	3.8184
1	1	1	23.58	3.7728
1	1	2	24.42	3.6454
1	0	5	24.53	3.6287
0	0	7	25.45	3.5000
1	1	3	25.76	3.4590
1	0	6	27.38	3.2570
1	1	4	27.53	3.2403
0	0	8	29.16	3.0625
1	1	5	29.66	3.0119
1	0	7	30.43	2.9370

1	1	6	32.09	2.7890
0	0	9	32.90	2.7222
2	0	0	33.18	2.7000
2	0	1	33.39	2.6838
1	0	8	33.64	2.6639
2	0	2	34.00	2.6367
1	1	7	34.77	2.5801
2	0	3	35.00	2.5635
2	0	4	36.36	2.4706
0	0	10	36.68	2.4500
1	0	9	36.98	2.4308
2	1	0	37.23	2.4150
2	1	1	37.42	2.4033
1	1	8	37.65	2.3890
2	1	2	37.98	2.3694

n=2 fase

BRAVAIS rooster: tetragonaal, P (primitief)

roosterparameters:

a: 5.4 Å α : 90°

b: 5.4 Å β : 90°

c: 30.8 Å γ : 90°

golflengte röntgenstraling: 1.5418 Å

H	K	L	2 θ	d(Å)
---	---	---	------------	------

0	0	2	5.74	15.4000
0	0	3	8.61	10.2667
0	0	4	11.49	7.7000
0	0	5	14.38	6.1600
1	0	0	16.41	5.4000
1	0	1	16.67	5.3189
0	0	6	17.27	5.1333
1	0	2	17.40	5.0958
1	0	3	18.56	4.7792
1	0	4	20.08	4.4212
0	0	7	20.18	4.4000
1	0	5	21.89	4.0606
0	0	8	23.10	3.8500
1	1	0	23.30	3.8184
1	1	1	23.48	3.7894
1	0	6	23.92	3.7205
1	1	2	24.01	3.7062
1	1	3	24.88	3.5789
0	0	9	26.04	3.4222
1	1	4	26.05	3.4209
1	0	7	26.12	3.4110
1	1	5	27.48	3.2454
1	0	8	28.47	3.1348

0	0	10	28.99	3.0800
1	1	6	29.15	3.0637
1	0	9	30.94	2.8906
1	1	7	31.01	2.8839
0	0	11	31.96	2.8000
1	1	8	33.04	2.7111
2	0	0	33.18	2.7000
2	0	1	33.31	2.6897
1	0	10	33.49	2.6754
2	0	2	33.70	2.6594
2	0	3	34.34	2.6112
0	0	12	34.96	2.5667
1	1	9	35.22	2.5485
2	0	4	35.22	2.5479
1	0	11	36.14	2.4857
2	0	5	36.33	2.4729
2	1	0	37.23	2.4150
2	1	1	37.35	2.4076
1	1	10	37.52	2.3973
2	0	6	37.64	2.3896
2	1	2	37.70	2.3858
0	0	13	37.98	2.3692

n=3 fase

BRAVAIS rooster: tetragonaal, P (primitief)

roosterparameters:

a: 5.4 Å α : 90°

b: 5.4 Å β : 90°

c: 37.1 Å γ : 90°

golflengte röntgenstraling: 1.5418 Å

H	K	L	2 θ	d(Å)
---	---	---	------------	------

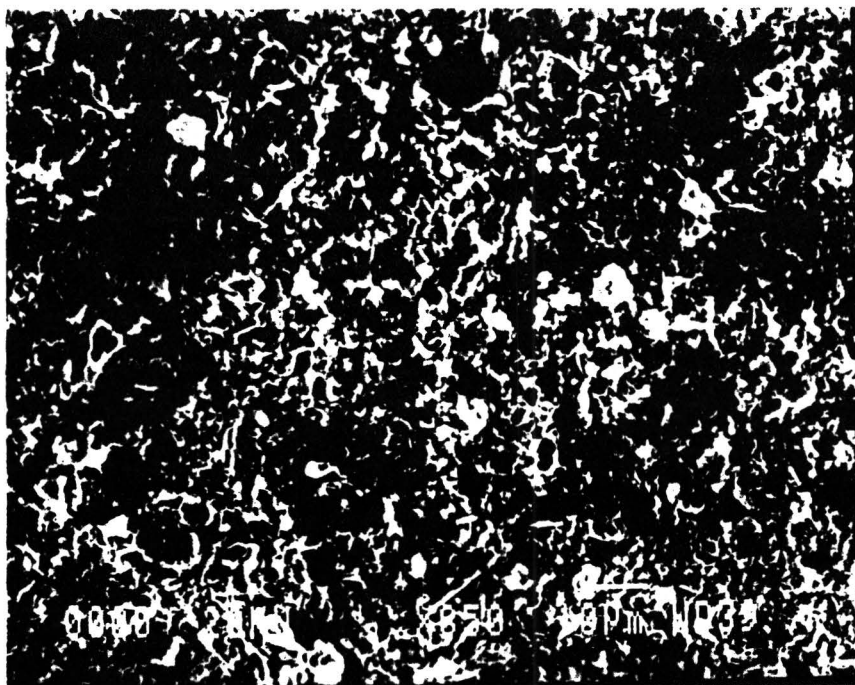
0	0	2	4.76	18.5500
0	0	3	7.15	12.3667
0	0	4	9.53	9.2750
0	0	5	11.93	7.4200
0	0	6	14.32	6.1833
1	0	0	16.41	5.4000
1	0	1	16.59	5.3437
0	0	7	16.73	5.3000
1	0	2	17.10	5.1848
1	0	3	17.92	4.9488
1	0	4	19.02	4.6667
0	0	8	19.14	4.6375
1	0	5	20.34	4.3662
0	0	9	21.56	4.1222
1	0	6	21.85	4.0673
1	1	0	23.30	3.8184
1	1	1	23.42	3.7983
1	0	7	23.52	3.7825
1	1	2	23.79	3.7400
0	0	10	23.99	3.7100
1	1	3	24.40	3.6484
1	1	4	25.22	3.5309
1	0	8	25.31	3.5182

1	1	5	26.25	3.3952
0	0	11	26.43	3.3727
1	0	9	27.22	3.2766
1	1	6	27.45	3.2488
1	1	7	28.82	3.0981
0	0	12	28.88	3.0917
1	0	10	29.20	3.0579
1	1	8	30.32	2.9478
1	0	11	31.27	2.8606
0	0	13	31.34	2.8538
1	1	9	31.95	2.8013
2	0	0	33.18	2.7000
2	0	1	33.27	2.6929
1	0	12	33.40	2.6830
2	0	2	33.54	2.6718
1	1	10	33.68	2.6609
0	0	14	33.83	2.6500
2	0	3	33.99	2.6379
2	0	4	34.60	2.5924
2	0	5	35.38	2.5372
1	1	11	35.51	2.5278
1	0	13	35.58	2.5232
2	0	6	36.31	2.4744
0	0	15	36.32	2.4733
2	1	0	37.23	2.4150
2	1	1	37.31	2.4099
2	0	7	37.38	2.4058
1	1	12	37.43	2.4028
2	1	2	37.56	2.3947
1	0	14	37.82	2.3790
2	1	3	37.96	2.3702

Appendix B. Scanning Electron Microscopy.

Met de scanning electronen microscoop zijn opnamen gemaakt van de in dit afstudeerverslag besproken materialen. De polykristallijne Bi-Ca-Sr-Cu-O supergeleiders blijken allemaal te zijn opgebouwd uit plaatvormige korrels. Echter, de grootte van deze korrels kan nogal variëren. Het is in dit afstudeeronderzoek niet onderzocht, waardoor de grootte van de korrels wordt bepaald.

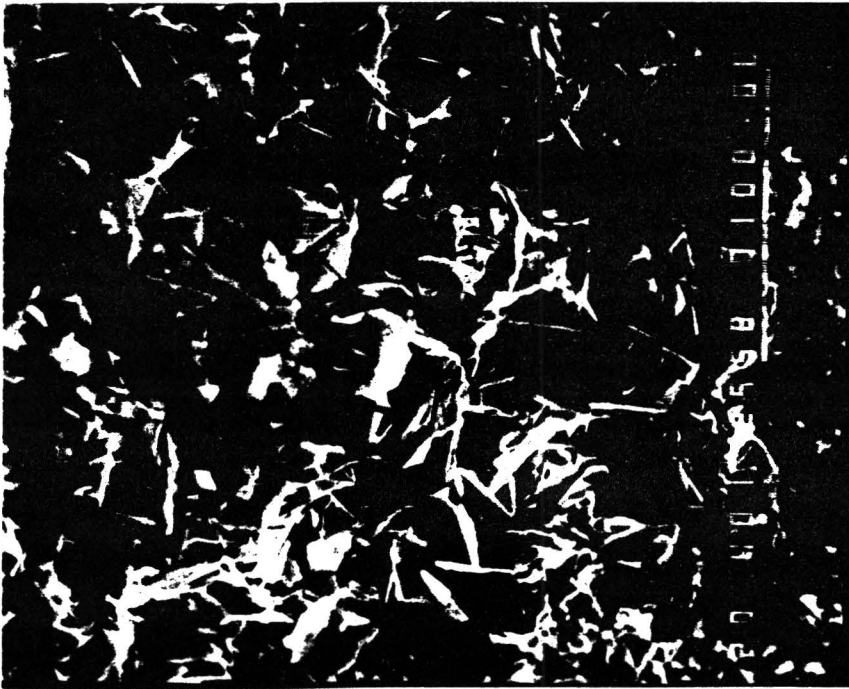
Bij het vergelijken van de opnames moet er rekening worden gehouden met de verschillende vergrotingen, die gebruikt zijn. Figuur B1 toont het oppervlak van een preparaat, dat volgens de in paragraaf 2.3 beschreven methode is gemaakt. De plaatvormige structuur komt niet zo goed tot uiting, omdat geen breukvlak wordt bekeken. De diameter van de plaatjes (in het vlak evenwijdig aan de plaatjes) varieert tussen de 1 μm en 10 μm .



— 10 μm

Figuur B1. Opname van $n=2$ materiaal (bereiding: paragraaf 2.3); vergroting 850 X.

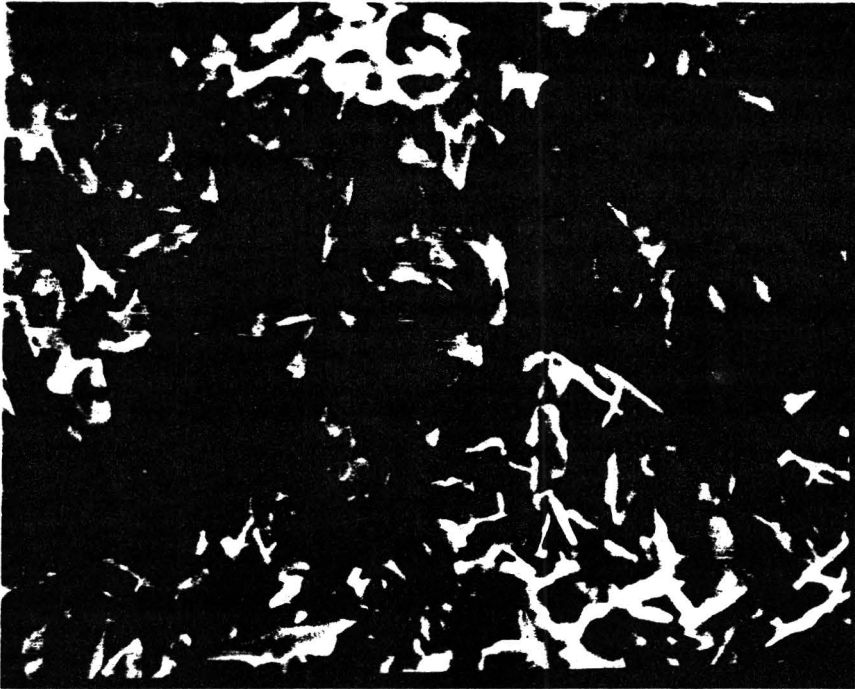
Figuur B2 toont een breukvlak van een $n=3$ preparaat, dat is gemaakt volgens de in paragraaf 2.4 beschreven methode. De plaatvormige structuur van het materiaal komt nu veel beter naar voren. De diameter van de plaatjes ligt tussen $10\ \mu\text{m}$ en $50\ \mu\text{m}$.



— $10\ \mu\text{m}$

Figuur B2. Opname van $n=3$ materiaal (bereiding: paragraaf 2.4); vergroting 400 X.

Figuur B3 toont $n=2$ materiaal, dat is gemaakt volgens de in paragraaf 5.5 beschreven methode (figuur 5.11 en 5.14). De diameter van de plaatjes ligt tussen $10\ \mu\text{m}$ en $30\ \mu\text{m}$.



— 10 μm

Figuur B3. Opname van $n=2$ materiaal (bereiding: paragraaf 5.5); vergroting $10^3 X$.