Neue Oxidnitrate als reaktive Precursoren im supraleitfähigen System (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

2005

vorgelegt von

Peter Ziegler

Tag der mündlichen Prüfung:

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

04. Februar 2005

Prof. Dr. S. Laufer Prof. Dr. H.-J. Meyer Prof. Dr. E. Schweda Die vorliegende Arbeit wurde von November 2001 bis August 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, für die guten Arbeitsbedingungen, die weit reichenden Freiheiten bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten sowie die stete Diskussionsbereitschaft während meiner Promotionszeit. Weiterer Dank gilt:

- in allererster Linie Katharina Gibson f
 ür ihre Freundlichkeit und Geduld, ihre st
 ändige Diskussionsbereitschaft und Anregungen bei Fachfragen sowie ihre organisatorische Kompetenz
- Dr. Jochen Glaser für seine Hilfe in fachlichen und auch gerätetechnischen Dingen sowie für Korrekturen bei der ersten Version dieser Arbeit
- Dr. Markus Ströbele für seine ständige Ansprechbarkeit bei Computerproblemen
- Simone Dill für viele Diskussionen im Bereich der Oxidnitratforschung
- Michael Neukirch und Marco H\u00e4berlen insbesondere f\u00fcr Unterst\u00fctzung in organisatorischen Fragen
- Martina Weisser, Ruth Schmitt, Sonja Tragl und Radhakrishnan Srinivasan f
 ür das gute und produktive Arbeitsklima
- von den ehemaligen Kollegen im AK insbesondere Dr. Björn Blaschkowski für viele Denkanstöße; den Doctores Bernd Sailer und Frank Schwaigerer für kompetente Fröhlichkeit und große Geduld während meiner Zulassungsarbeit (Bernd außerdem für die Beherbergung bei der Vacuumschmelze Hanau)
- Inga Grigoraviciute und Yoriko Kawamoto f
 ür ihren Einsatz und ihre gro
 ßartigen Ergebnisse
- Heinz-Jürgen Kolb für die Durchführung der DTA/TG-Messungen und Einkristallanalysen
- Herrn Wolfgang Bock für die Durchführung der Elementaranalysen
- Priv.-Doz. Dr. Thomas Wenzel f
 ür die Durchf
 ührung von R
 öntgenfluoreszenzanalysen
- Maura Kasper für Korrekturlesen und Verbesserungsvorschläge
- Markus Ziegler für Hilfe betreffs elektronischer Datenverarbeitung
- in besonderem Maße natürlich Jenny für ausdauernde Geduld und Unterstützung.

Zuletzt sei allen hier nicht namentlich genannten Personen und Institutionen gedankt, deren Hilfe nichtsdestotrotz zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Inhaltsverzeichnis

| 1 | Einleitung | | | | | | |
|---|--|--|---|------|--|--|--|
| 2 | Supraleitung | | | | | | |
| | 2.1 Entdeckung der Supraleitung | | | | | | |
| | 2.2 Theoretische Grundlagen | | | | | | |
| | 2.3 | 3 Magnetische Eigenschaften von Supraleitern | | | | | |
| 3 | Die | e Strukturen im System (Bi,Pb) ₂ Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2n+4+z} | | | | | |
| 4 | Ма | Magnetische Eigenschaften im System (Bi,Pb) ₂ Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2n+4+z} 1 | | | | | |
| | 4.1 Suszeptibilität | | | | | | |
| | 4.2 Hysterese | | | | | | |
| 5 | (Bi | (Bi.Pb)-2223-Bandleiter | | | | | |
| 6 | Reaktionen bei der Bildung der (Bi.Pb)-2223-Phase 1 | | | | | | |
| | 6.1 Precursorherstellung in der Technik | | | | | | |
| | 6.2 | Real | ktionen von Nitratgemischen bei 480 ℃ und 700 ℃ | 21 | | | |
| 7 | Svi | nthese | n. Kristallstrukturen und Eigenschaften von BiMO ₂ NO ₃ (M = Pb. Ca. Sr. Ba | a)24 | | | |
| | $\frac{1}{2} = \frac{1}{2} = \frac{1}$ | | | | | | |
| | 1.1 EINIEITUNG | | | | | | |
| | 7.2 | Expe | erimentelles und Ergebnisse | 26 | | | |
| | | 7.2.1 | Darstellung | 26 | | | |
| | | 7.2.2 | Strukturanalysen | 27 | | | |
| | | 7.2.3 | IR-Daten | 32 | | | |
| | | 7.2.4 | DTA/TG | 32 | | | |
| | 7.3 | Kris | tallstrukturen und Diskussion der Ergebnisse | 33 | | | |
| | 7.4 | Vers | suche mit Einwaagen Bi _{1-x} M _{1+x} O _y (NO ₃) _z | 36 | | | |
| | | 7.4.1 | Experimentelles | 36 | | | |
| | | 7.4.2 | Strukturanalysen | 37 | | | |
| | | 7.4.3 | Bestimmung des Oxidationsgrades der Bismutionen | 40 | | | |

| | | 7.4.4 | DTA/TG | 40 | | | |
|---|--|--------|--|----|--|--|--|
| | | 7.4.5 | IR-Messungen | 42 | | | |
| | | 7.4.6 | Versuche in Argonatmosphäre | 43 | | | |
| | | 7.4.7 | Zusammenfassung | 44 | | | |
| 8 | W | eitere | Untersuchungen im System Bi-O-NO3 | 45 | | | |
| | 8.1 Zersetzungsprodukte von Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O: Die Phasen BiO _{1+n} (NO ₃) _{1-2n} | | | | | | |
| | | 8.1.1 | DTA/TG | 45 | | | |
| | | 8.1.2 | Experimentelles | 47 | | | |
| | | 8.1.3 | Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen | 47 | | | |
| | 8.2 | Bi₅O | 7NO3: Synthese und Kristallstruktur | 50 | | | |
| | | 8.2.1 | Experimentelles | 50 | | | |
| | | 8.2.2 | Strukturanalysen | 50 | | | |
| | | 8.2.3 | DTA/TG | 53 | | | |
| | | 8.2.4 | Diskussion | 54 | | | |
| 9 | Νε | eue Sy | ntheserouten für (Bi,Pb) ₂ Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2n+4+z} in NO _x -Atmosphäre | 56 | | | |
| | 9.1 Synthese von Bi-2201 | | | | | | |
| | | 9.1.1 | Experimentelles | 60 | | | |
| | | 9.1.2 | Reaktionsweg | 61 | | | |
| | | 9.1.3 | Effektive Synthese von Bi-2201 | 66 | | | |
| | | 9.1.4 | Zusammenfassung | 66 | | | |
| | 9.2 | Synt | hese von Bi-2212 und (Bi,Pb)-2212 | 68 | | | |
| | | 9.2.1 | Experimentelles | 68 | | | |
| | | 9.2.2 | Synthesen | 69 | | | |
| | | 9.2.3 | Reaktionsweg für Bi-2212 | 69 | | | |
| | | 9.2.4 | Reaktionsweg für (Bi,Pb)-2212 | 75 | | | |
| | | 9.2.5 | Effektive Synthese von Bi-2212 und (Bi,Pb)-2212 | 79 | | | |
| | | 9.2.6 | Zusammenfassung | 79 | | | |
| | 9.3 | Synt | hese von (Bi,Pb)-2223 | 80 | | | |
| | | 9.3.1 | Experimentelles | 80 | | | |
| | | 9.3.2 | Reaktionsweg | 81 | | | |
| | | 9.3.3 | Effektive Precursorensynthese für (Bi,Pb)-2223 | 88 | | | |
| | | 9.3.4 | Zusammenfassung | 89 | | | |

| 10 Zusammenfassung | | | | |
|--|----|--|--|--|
| 11 Wissenschaftliche Publikationen | | | | |
| 12 Experimenteller Teil | | | | |
| 12.1 Festkörperreaktionen | 94 | | | |
| 12.1.1 Ausgangsverbindungen | 94 | | | |
| 12.1.2 Durchführung der Reaktionen | 94 | | | |
| 12.2 Röntgenographische Untersuchungen | 95 | | | |
| 12.3 Magnetische Messungen | 95 | | | |
| 12.4 DTA/TG | 95 | | | |
| 12.5 IR-Messungen | 96 | | | |
| 12.6 Bestimmungen der Bi⁵+-Gehalte | 96 | | | |
| 13 Literaturverzeichnis | | | | |

1 Einleitung

1986 entdeckten K. A. Müller und J. G. Bednorz bei Untersuchungen im System La-Ba-Cu-O erstmals Supraleitfähigkeit bei Temperaturen oberhalb von 30 K [1]. Auf dem Gebiet der Supraleitung, die bis dahin ausschließlich als Tieftemperaturerscheinung gegolten hatte, begann daraufhin eine stürmische Forschungstätigkeit in der Hoffnung, Supraleitung für technische Anwendungen besser ausnutzen und somit diese Technologie einem breiteren Kreis von Anwendern erschließen zu können. Schnell kam es Entdeckung neuer supraleitfähiger Verbindungen, zur deren Sprungtemperaturen T_{C(ritical)} deutlich oberhalb des Siedepunktes von flüssigem Stickstoff (77 K) liegen. Solche Verbindungen wurden beispielsweise im System Y-Ba-Cu-O mit Sprungtemperaturen von 80-100 K [2, 3] und im System (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O mit Sprungtemperaturen von bis zu 110 K [4] gefunden; im letzteren Fall handelt es sich um Cuprate mit der allgemeinen Formel ((Bi,Pb)O)_mSr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}, wobei insbesondere die Glieder mit m = 2 und n = 2 oder 3, kurz als (Bi,Pb)-2212 bzw. (Bi,Pb)-2223 bezeichnet, technologische Bedeutung erlangt haben. Unter Druck erreichen TI- und Hg-haltige Verbindungen Sprungtemperaturen von bis zu 164 K [5]; diese Materialien sind jedoch aufgrund ihrer im Vergleich zu Blei höheren Toxizität von keiner technischen Bedeutung.

Anwendungsgebiete der Supraleiter sind zum Beispiel die Magnet-, Mess- und Energietechnik. Während sich YBa₂Cu₃O_{7-x} besonders zum Bau supraleitender Schaltelemente und Elektronik eignet, findet (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+z} vorwiegend in Anwendungen der Energietechnik seinen Platz. Die Herstellung von dafür benötigten Kabeln oder Drähten geschieht mit Hilfe der Powder-In-Tube- (kurz PIT-) Technologie. Dabei wird die spröde Keramik von einem Hüllmaterial, das meist aus Silber oder einer Silberlegierung besteht, umgeben. In dieser Hülle kann das Material zu dünnen Bandleitern ausgeformt werden und erhält damit eine gewisse Elastizität und Flexibilität, was zur Handhabung dieser Werkstoffe erforderlich ist. Die Entwicklungen der Anwendungen sind in den verschiedensten Bereichen - wie z.B. Magnetschwebebahnen, HTSL-Kabel, Transistor- und Computertechnik oder medizinische Anwendungen - teilweise schon weit fortgeschritten [6].

Allerdings sind weitere Forschungs- und Optimierungsarbeiten an den supraleitenden Materialien und den Bandleitern notwendig, wenn sie in Konkurrenz zu den herkömmlichen Technologien treten sollen. Um hohe Stromtragfähigkeiten erreichen zu können, machen es die Materialeigenschaften von (Bi,Pb)-2212 und -2223 erforderlich, diese Phase innerhalb der Bandleiter zu synthetisieren. Die hierzu pulverförmigen Ausgangsmaterialien verwendeten werden als Precursoren bezeichnet. Die Qualität der daraus gefertigten Bandleiter wird durch die Herstellungsweise der Precursoren erheblich beeinflusst. Der Mechanismus der Reaktionen ist jedoch ausgehend von den in den Precursoren enthaltenen Phasen noch nicht vollständig geklärt, weswegen noch keine Einigkeit über ideale Precursormaterialien besteht. Ausgehend von verschiedenen Precursoren müssen die Prozessparameter wie verschiedene Gasatmosphären. Temperaturen und Reaktionszeiten für die Herstellung der supraleitenden Bandleiter jedes Mal neu optimiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden, neben einer kurzen Einführung in die Eigenschaften von Supraleitern im Allgemeinen und der Phasen $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}$ (mit n = 1-3) im Besonderen, in **Kapitel 6** Untersuchungen zur Bildung der (Bi,Pb)-2223-Phase und ihrer Precursoren beschrieben. Um ein Verständnis für die frühen Prozessstadien zu entwickeln, wurden zusätzliche Versuche an pulverförmigen Proben durchgeführt und ausgewertet. Diese Versuche führten zu Erkenntnissen über neue reaktive Phasen im Kalzinierungsprozess, die Oxidnitrate $(Bi,M)_2O_2NO_3$. Die Darstellung und Charakterisierung dieser Phasen, die u.a. durch ihre Schichtstruktur für die Darstellung der Bismutcuprate interessant sind, wird in **Kapitel 7** beschrieben. In **Kapitel 9** werden ausführlich neue Syntheserouten für $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}$ vorgestellt, bei welchen die neuen Oxidnitrate eine entscheidende Rolle als Bestandteile neuer, nitrathaltiger Precursoren spielen und welche die Darstellung von nitratfreien Precursoren mit einfachen und reproduzierbaren Phasenbeständen ermöglichen.

Zur Identifizierung von Phasen und Verbindungen sowie zur Klärung ihrer Strukturen wurden röntgenographische Methoden, Infrarotspektroskopie, potentiometrische Redoxtitrationen, Elementaranalyse sowie DTA/TG-Untersuchungen eingesetzt. Zur weiteren Charakterisierung der supraleitenden Eigenschaften der Pulver fanden magnetische Messungen Verwendung.

2 Supraleitung

Eine typische Eigenschaft supraleitender Materialien ist das vollständige Verschwinden des elektrischen Widerstandes, wenn das Material unter eine charakteristische Übergangstemperatur $T_{C(ritical)}$ abgekühlt wird. Im Idealfall findet dieser Übergang sprunghaft statt, weshalb T_C auch oft als "Sprungtemperatur" bezeichnet wird. Supraleiter weisen unterhalb von T_C keinen Ohmschen Widerstand auf, so dass z.B. ein in einem geschlossenen supraleitenden Ring induzierter Strom beliebig lange Zeit fließt, wie anhand des hierdurch aufgebauten Magnetfeldes nachgewiesen werden kann.

Des Weiteren zeigen Supraleiter unterhalb von T_c perfekten Diamagnetismus: Sie verdrängen Magnetfelder vollständig aus ihrem Inneren. Dieser Vorgang, der auch als Meißner-Ochsenfeld-Effekt bezeichnet wird, bewirkt eine Abstoßung zwischen Supraleitern und Permanentmagneten (siehe auch **Kapitel 2.3**).

Ein umfassender Überblick über Historie, Theorie und Eigenschaften supraleitender Materialien wird in [7] gegeben.

2.1 Entdeckung der Supraleitung

Nachdem es 1908 dem niederländischen Physiker Heike Kamerlingh Onnes gelungen war, Helium als letztes der Edelgase zu verflüssigen, stand ihm ein Kühlmittel für Untersuchungen von Stoffen bei tiefsten Temperaturen zur Verfügung. Als er 1911 Quecksilber auf eine Temperatur von 4,1 K abkühlte, stellte er fest, dass dessen Widerstand plötzlich Null wurde [8]. Diesen neuen Zustand bezeichnete er als "Supraleitung" (1913 erhielt er für seine Tieftemperaturuntersuchungen den Nobelpreis für Physik). Inzwischen sind eine große Zahl supraleitfähiger Elemente und Verbindungen bekannt. Das Element mit der höchsten Übergangstemperatur unter Normaldruck ist Niob ($T_c = 9,2$ K). Lange Zeit galt eine intermetallische Phase mit der Sprungtemperatur ($T_c = 23,2$ K). 1986 entdeckten J. G. Bednorz und K. A. Müller (Nobelpreis für Physik 1987) Supraleitfähigkeit im System Ba-La-Cu-O [1], indem sie einer Hypothese folgten, wonach in Jahn-Teller-verzerrten oxidischen Systemen

Supraleitfähigkeit auftreten sollte. Mit der von ihnen gefundenen Sprungtemperatur von $T_c \approx 30$ K begann die Zeit der sogenannten Hochtemperatur-Supraleitung. Schnell wurde eine Vielzahl von Oxocupraten mit supraleitenden Eigenschaften entdeckt. Neben den Cuprat-Supraleitern existieren auch nicht kupferhaltige anorganische Supraleiter. J. Akimitsu gab im Januar 2001 die Entdeckung von Supraleitfähigkeit bei MgB₂ mit einer überraschend hohen Übergangstemperatur von 39 K bekannt [9], ein interessanter oxidischer Supraleiter mit hoher Sprungtemperatur ist Ba_{0,6}K_{0,4}BiO₃ (T_c \approx 30 K [10]). Auch organische Verbindungen mit supraleitfähigen Eigenschaften sind bekannt [11].

2.2 Theoretische Grundlagen

Obwohl seit den 30er Jahren London, von Laue und Fröhlich Teilaspekte und den Quantencharakter der Supraleitung gedeutet hatten [12], fehlte lange eine einheitliche Theorie für das Phänomen der Supraleitung. 1957 schlugen J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer (Nobelpreis für Physik 1972) die nach ihren Initialen benannte BCS-Theorie vor [13], welche besagt, dass die Leitungselektronen in einem Leiter durch Kopplung je zweier Elektronen mit entgegengesetztem Eigendrehimpuls (Spin) und entgegengesetzt gleich großem Gesamtimpuls zu sogenannten Cooper-Paaren dem Gesamtsystem zu einem energetisch niedrigen, günstigeren Zustand verhelfen. Die Anziehung der Elektronen wird durch Schwingungen des Atomgitters, die Phononen vermittelt (Elektron-Phonon-Kopplung). Da die Cooper-Paare einen Gesamtelektronenspin von Null aufweisen, gehorchen sie nicht der Fermi-, sondern der Bose-Einstein-Statistik. Hiernach gilt für sie kein Pauli-Verbot, so dass alle Paare einen einzigen Quantenzustand niedrigster Energie besetzen können. Darum kann mit ihrer Hilfe wechselwirkungsfrei, d. h. ohne Vorhandensein eines elektrischen Widerstands, Ladung transportiert werden. Wird den Cooper-Paaren durch Wärme oder Beschleunigen in einem magnetischen oder elektrischen Feld soviel kinetische Energie zugeführt, dass sie die Bindungsenergie der Cooper-Paare übersteigt, zerfallen die Cooper-Paare wieder in einzelne Elektronen; der supraleitende Zustand bricht zusammen. Dieser Vorgang erklärt das Vorhandensein und die gegenseitige Abhängigkeit der Übergangstemperatur T_c , der kritischen Stromdichte I_c und dem kritischen Magnetfeld H_c.

Die BCS-Theorie ist in der Lage, viele Eigenschaften der klassischen Niedertemperatur-Supraleiter zu erklären, so z.B. den Meißner-Ochsenfeld-Effekt bei Supraleitern erster Art (siehe **Kapitel 2.3**). Die Hochtemperatur-Supraleiter wie die genannten Cuprate müssen jedoch über weitere Kopplungsmechanismen verfügen, die eine Paarung von Ladungsträgern bewirken. Im Falle der Cuprat-Supraleiter werden z. B. magnetische Kopplungen diskutiert. Eine abschließende Theorie für das Phänomen Hochtemperatur-Supraleitung existiert zwar bis heute nicht, eine Deutung für Supraleiter zweiter Art findet sich jedoch in der sogenannten GLAG-Theorie (nach Ginzburg, Landau, Abrikosov und Gorkov; weitere Beiträge wurden u.a. von Giaever und Josephson geliefert [14]).

2.3 Magnetische Eigenschaften von Supraleitern

Nach W. Meißner und R. Ochsenfeld besitzen Supraleiter neben der Eigenschaft des widerstandslosen Stromtransports noch eine zweite charakteristische Eigenschaft [15]: Wird ein supraleitfähiges Material in ein homogenes Magnetfeld gebracht, so verhält es sich oberhalb der Sprungtemperatur schwach paramagnetisch, d. h. die Magnet-feldlinien durchdringen ihn. Wird er jedoch auf Temperaturen unterhalb T_c abgekühlt, dann wird der magnetische Fluss aus dem Inneren des Festkörpers verdrängt; der Supraleiter verhält sich also unterhalb von T_c wie ein perfekter Diamagnet. Dieses Verhalten wird nach seinen Entdeckern als Meißner-Ochsenfeld-Effekt bezeichnet. Man teilt die Supraleiter, je nach ihrem Verhalten im Magnetfeld, in zwei Arten ein.

Supraleiter erster Art verdrängen bei Temperaturen unterhalb der Sprungtemperatur ein angelegtes Magnetfeld nahezu vollständig aus ihrem Inneren, indem Abschirmströme angeworfen werden. Nur in einen schmalen Randbereich von einigen 10 nm kann magnetischer Fluss in den Supraleiter eindringen. Ein Supraleiter, der dieses Verhalten zeigt, befindet sich in der sogenannten Meißner-Phase; die Magnetisierung wird proportional zur Feldstärke immer stärker negativ. Wird das Feld bis zu einer kritischen Feldstärke H_{C(ritical)} gesteigert, dringt das Feld in die Probe ein und die Supraleitung bricht schlagartig zusammen (siehe gestrichelte Linie in **Abbildung 4.1**).



Abbildung. 4.1: Magnetisierungskurven zylinderförmiger Supraleiter erster Art (gestrichelt) und zweiter Art (durchgezogene Linie) in einem Außenfeld H_a.

Supraleiter zweiter Art zeigen für genügend kleine Magnetfelder ebenfalls den Meißner-Ochsenfeld-Effekt. Wird das Feld über eine untere kritische Feldstärke H_{C1} gesteigert, beginnt langsam magnetischer Fluss in die Probe einzudringen (siehe durchgezogene Linie in **Abbildung 4.1**). Der Supraleiter befindet sich nun in einem "Mischzustand", der neben der Meißner-Phase auch die sogenannte Shubnikov-Phase aufweist (siehe **Abbildung 4.2**). Das Eindringen des magnetischen Flusses geschieht in Form von magnetischen Flussschläuchen, welche die Probe zunehmend durchsetzen. Um diese Flussschläuche fließen kreisförmige Abschirmströme. Abrikosov [16] konnte zeigen, dass diese Flussschläuche eine regelmäßige hexagonale Anordnung einnehmen. Wird das Außenfeld weiter bis zu einem oberen kritischen Feld H_{C2} gesteigert, wird der Abstand der Flussschläuche immer kleiner und ihre Anzahl immer größer. Für Felder über H_{C2} ist der Supraleiter vollständig mit Flussschläuchen durchsetzt, der supraleitende Zustand bricht zusammen.



Abbildung 4.2: Drei verschiedene magnetische Phasen eines Supraleiters zweiter Art.

Flussschläuche können an bestimmten Stellen im Material verankert werden, z.B. an normal leitenden Verunreinigungen oder auch an Kristallbaufehlern. Eine solche Flussschlauchverankerung wird auch als Pinning bezeichnet. Supraleiter zweiter Art, die Pinningeigenschaften zeigen, werden als "harte" Supraleiter bezeichnet.



Abbildung 4.3: Anziehende (durch Flussschlauchverankerung) und abstoßende Wechselwirkungen (Meißner-Ochsenfeld-Effekt) zwischen zwei (Bi,Pb)-2223 Presslingen und einem ringförmigen Permanentmagneten.

3 Die Strukturen im System (Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}

Die Kristallstrukturen der Verbindungen (Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z} lassen sich aus zwei Strukturelementen zusammengesetzt beschreiben: Mit einer Folge von kochsalzartigen Schichten (siehe **Abbildung 3.1**), gebildet aus (Bi,Pb) und O, und mit vom Perowskit-Strukturtyp abgeleiteten Blöcken bestehend aus (Ca,Sr), Cu und O. Die (Bi,Pb)O-Schichten der Doppellagen haben mit ca. 320 pm einen so großen Abstand zueinander, dass eine Bindung nur über Van der Waals-Kräfte besteht [17]. Diese relativ schwache Bindung erklärt, warum sich das Material gut spalten lässt und Gleiteigenschaften besitzt.



Abbildung 3.1: Die kochsalzartigen (Bi,Pb)O-Schichten von (Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}. Alle Kristallstrukturen in dieser Arbeit wurden mit dem Programm Diamond [18] gezeichnet.

Die einzelnen Stapelvarianten im System $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}$ unterscheiden sich durch unterschiedliche Blöcke zwischen den (Bi,Pb)O-Doppellagen.

Bei der 2201-Phase (n = 1) alternieren zwei (Bi,Pb)O-Schichten mit einem Perowskitblock (**Abbildung 3.2**). Cu ist dabei oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert. Sr-Ionen stellen die "Bindeglieder" zu den (Bi,Pb)O-Schichten dar.



Abbildung 3.2: Zwischen den (Bi,Pb)O-Schichten liegendes Strukturelement der 2201-Struktur.

Durch formales Hinzufügen einer "CaCuO₂-Schicht" gelangt man, ausgehend von 2201, zur Struktur von 2212. Cu ist nun quadratisch pyramidal von Sauerstoff koordiniert (**Abbildung 3.3**). Jede Elementarzelle enthält zwei Schichten dieser pyramidal koordinierten Cu-Atome.



Abbildung 3.3: Zwischen den (Bi,Pb)O-Schichten liegendes Strukturelement der 2212-Struktur.

Die Addition einer weiteren $CaCuO_2$ -Schicht ergibt die Struktur von 2223. Darin ist Cu wie in der 2212-Struktur quadratisch pyramidal von Sauerstoff koordiniert. Dazwischen liegt eine Schicht von Cu-Ionen, die quadratisch planar von Sauerstoff umgeben sind (**Abbildung 3.4**).



Abbildung 3.4: Zwischen den (Bi,Pb)O-Schichten liegendes Strukturelement der 2223-Struktur.

In der Reihe dieser Stapelvarianten sind Phasen mit n > 3 nicht einphasig bekannt. Sie lassen sich jedoch durch hoch auflösende Transmissionselektronenmikroskopie als Stapelfehler in Präparaten der Zusammensetzung 2234 nachweisen [19].

Die sich aus den obigen Betrachtungen heraus ergebenden Substrukturen der Stapelvarianten $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}$ sind für n = 1, 2 und 3 in **Abbildung 3.5** abgebildet. Die Bezeichnung Substruktur muss hier Verwendung finden, da die tatsächlichen Elementarzellen der Strukturen um ein Vielfaches größer sind als die in ihrer tetragonalen Aufstellung in **Abbildung 3.5** dargestellten idealisierten Strukturen. Die Gitterkonstanten der tetragonalen Subzellen betragen:

- *a* ≈ 380 pm für alle n
- *c* ≈ 2460 pm für n = 1
- *c* ≈ 3090 pm für n = 2
- *c* ≈ 3710 pm für n = 3



Abbildung 3.5: Idealisierte Substrukturen $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}$ für n = 1, 2, 3 in tetragonaler Aufstellung der Elementarzellen.

Elektronenbeugungsexperimente und hoch auflösende Elektronenmikroskopieaufnahmen [17] zeigen, dass die Kristallstrukturen der (Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}-Phasen in *b*-Richtung moduliert sind, so dass sich eine Überstruktur in dieser Richtung ausbildet. Die gefundenen Gitterkonstanten der Überstruktur sind vom Bi : Pb-Verhältnis abhängig und häufig keine ganzzahligen Vielfachen der Gitterkonstante a der Subzelle in ihrer tetragonalen Aufstellung. Aus diesem Grund werden diese Überstrukturen auch als inkommensurabel bezeichnet. Sie treten bevorzugt in bleifreien oder -armen Proben auf. Die inkommensurablen Überstrukturen im System (Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z} bilden den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Zur Erklärung der Überstruktur wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen. Nach den Untersuchungen von E. A. Hewat et al. [20] lässt sich die Modulation der Schichtstruktur am besten durch den Einbau von zusätzlichem Sauerstoff in die (Bi,Pb)O-Schichten erklären. Als treibende Kraft für den Sauerstoffeinbau wird dabei eine bessere Anpassung der (Bi,Pb)O-Schichten an die Perowskitblöcke angenommen [21, 22].

Strukturuntersuchungen mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten an polykristallinen Pb-haltigen 2223-Phasen ergaben, dass sich das Blei zum Großteil auf den Bi-Plätzen befindet [23, 24]. Andere Arbeiten führten zu dem Ergebnis, dass Blei bei der Substitution auch auf den Ca-Plätzen lokalisiert sein kann [25, 26, 27]. Mit steigendem Bleigehalt werden die Substrukturen zunehmend orthorhombisch verzerrt [28]. In den orthorhombischen Subzellen betragen *a* und *b* etwa 540 pm (β = 90°). Sie unterscheiden sich mit zunehmendem Bleigehalt immer stärker voneinander. Bei sehr bleireichen 2212- bzw. 2223-Phasen kann auch eine monokline Verzerrung ($\beta \neq 90^\circ$) der Substruktur beobachtet werden [29]. Mit steigendem Pb-Gehalt steigt die Modulationswellenlänge der Überstruktur. Ab einem Bi : Pb-Verhältnis von ≤ 2,6 : 1 verschwindet die Modulation zumindest für Sr-defizitäre 2223-Verbindungen völlig [30]. Die Geschwindigkeit des Kristallwachstums ist anisotrop. In a- und b-Richtung kann ein schnelleres Wachstum beobachtet werden als in c-Richtung. Dadurch entstehen Kristalle von plättchenförmiger Gestalt, deren kürzeste Abmessung in c-Richtung liegt.

4 Magnetische Eigenschaften im System (Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}

Die Phasen $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}$ mit n = 1, 2, 3 sind als Hochtemperatur-Supraleiter typische Beispiele für harte Supraleiter zweiter Art. Ihre Sprungtemperaturen liegen bei $T_C \approx 10$ K, 85 K bzw. 110 K [31]. Zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften wird zum einen die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur bei einem konstanten kleinen Feld unterhalb von H_{C1} und zum anderen die Abhängigkeit der Magnetisierung vom angelegten äußeren Feld bei einer konstanten Temperatur unterhalb von T_C (Hysteresekurve) verfolgt.

4.1 Suszeptibilität

Bei der Messung der magnetischen Suszeptibilität von (Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z} muss man zwischen der ZFC- (zero-field-cooled) und der FC- (field-cooled) Kurve unterscheiden (siehe Abbildung 4.1). Kühlt man eine Probe im Nullfeld ab, schaltet dann das Magnetfeld ein und beginnt zu erwärmen, erhält man die ZFC-Kurve. Wird die Probe hingegen im Magnetfeld abgekühlt, erhält man den FC-Ast der Suszeptibilitätsmessung. Die FC-Kurve liefert bei Materialien, die Pinningeigenschaften besitzen, immer betragsmäßig niedrigere Suszeptibilitätswerte als bei der ZFC-Messung. Beim Unterschreiten von T_c in einem Magnetfeld werden in Supraleitern zweiter Art immer Flussschläuche vorhanden sein. Wegen der Flussschlauchverankerung können die Flussschläuche das Material nicht verlassen. Deshalb kann in der FC-Messung harter Supraleiter nie ein ebenso negativer Suszeptibilitätswert wie in der ZFC-Messung erreicht werden. Proben, die eine stärkere Flussschlauchverankerung aufweisen, zeigen größere Unterschiede zwischen der ZFCund FC-Messung. Ein weiteres Kriterium für die Pinningeigenschaften ist die sogenannte Irreversibilitätstemperatur Tirr. Sie ist als diejenige Temperatur definiert, bei der sich die ZFC- und FC-Messung vereinigen. Sie ist feldabhängig und um so höher, je stärker die Pinningeigenschaften des Materials sind.



Abbildung 4.1: Messung der magnetischen Suszeptibilität (B = 20 G) von (Bi,Pb)-2223 mit T_{C} = 109 K.

4.2 Hysterese

Wegen der Pinningeigenschaften von (Bi,Pb)-2223 zeigt die Magnetisierungsmessung eine ausgeprägte Hysterese. Sie fällt zunächst, wie für Supraleiter zweiter Art zu erwarten ist, kontinuierlich linear mit der Erhöhung des Magnetfelds ab. Die untere kritische magnetische Flussdichte B_{c1} liegt bei kleinen Werten. Bei weiterer Steigerung des Magnetfeldes klingt der Betrag der Magnetisierung allmählich ab. Dabei dringt für jede Magnetfeldstärke eine charakteristische Menge Magnetfeld in Form von Flussschläuchen in das Material ein. In der Messung in **Abbildung 4.2** wurde die obere kritische Flussdichte B_{c2} nicht erreicht. Wird das Magnetfeld allmählich wieder zurückgefahren, verbleibt wegen der Flussschlauchverankerung die dem maximal angelegten Feld zugehörige Menge Magnetfeld in der Probe verankert. Es resultiert ein zu dem äußeren Feld parallel gerichtetes magnetisches Moment. In der Messung äußert sich dieser Vorgang durch eine positive Magnetisierung.



Abbildung 4.2: Magnetisierungsmessung von (Bi,Pb)-2223 bei 5 K.

Die remanente Magnetisierung, also diejenige Magnetisierung, die nach Abschalten eines zuvor angelegten Magnetfeldes gemessen wird, ist nach dem Bean-Modell [32, 33, 34] ein Maß für die in den Kristallen fließenden kritischen Ströme. Eine hohe remanente Magnetisierung deutet auf eine hohe Stromtragfähigkeit hin. Ein starkes Pinning und hohe Intrakornstromdichten sind wichtige Voraussetzungen für hohe Stromtragfähigkeiten [35].

Im Eigenfeld ist der limitierende Faktor für Transportströme der Korn-Korn-Kontakt [36], wobei zwischen der passenden Ausrichtung der Gitterebenen der Körner zueinander, "grain alignment", und dem rein geometrischen Aneinanderpassen der Korngrenzen, "grain connectivity" unterschieden wird [37]. Durch Messung der Transportstromdichten neutronenbestrahlter Silberbandleiter konnte gezeigt werden, dass ab einer bestimmten Magnetfeldstärke der Strom bei 2223-Materialien durch nicht ausreichendes Pinning begrenzt wird [38].

5 (Bi,Pb)-2223-Bandleiter

(Bi,Pb)-2223 eignet sich zur Herstellung supraleitfähiger Bandleiter besonders gut [39]. Aus diesen Bandleitern können Drähte und Kabel hergestellt werden. Somit dient der (Bi,Pb)-2223-Bandleiter als Rückgrat einer Vielzahl verschiedenster Anwendungen im Bereich der Energietechnik. Diese Bandleiter werden mit Hilfe der etablierten "Powder-In-Tube"- (PIT) Technologie hergestellt. Dabei wird ein Ausgangsmaterial, das als Precursor bezeichnet wird und meist aus der 2212-Phase und verschiedenen Nebenphasen besteht, in ein Silberrohr gefüllt. Aus diesem Silberrohr wird anschließend durch Hämmern, Ziehen und Walzen ein Bandleiter mit den gewünschten Dimensionen hergestellt [40]. Durch geeignete Temperaturprogramme wird dann im Innern des Silberbandes die 2223-Phase hergestellt. Der Ablauf ist schematisch in **Abbildung 5.1** dargestellt.

Im Vergleich zu gesinterten Massivmaterialien besitzen die Bandleiter eine um mehrere 10 kA cm⁻² bessere Stromtragfähigkeit [41, 42]. Ursache dafür ist neben einer Verbesserung der Kornkontakte zwischen den einzelnen Kristalliten eine ausgeprägte Textur der Keramik an der Grenzfläche zur Silberhülle:

Da sowohl die 2223- als auch die 2212-Phase in Form von Plättchen kristallisiert, wird durch die verschiedenen Umformschritte und den Tempervorgang eine Ausrichtung der Kristallite entlang der Silberhülle erreicht, wobei die c-Achse der Kristalle im rechten Winkel zur Bandoberfläche orientiert ist. Dieser Vorgang ist wegen der großen Anisotropie der Stromtragfähigkeit im supraleitenden Zustand notwendig und erwünscht [43]: Der Suprastrom fließt bevorzugt in der kristallographischen *a,b*-Ebene, während der Stromfluss in *c*-Richtung weniger begünstigt ist.



Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Powder-In-Tube-Verfahrens zur Herstellung von (Bi,Pb)-2223-Bandleitern. Für die Herstellung von Multifilamentleitern werden mehrere Runddrähte in ein Silberrohr gebündelt und dann analog dem Einkernleiter verarbeitet [44].

Für die Herstellung der Multifilamentleiter wird der Draht nach dem Ziehen in mehrere Stücke geteilt, die in ein Hüllrohr gebündelt werden. Dieses Rohr wird dann analog durch Hämmern und Ziehen zu einem dünnen Runddraht und schließlich durch Walzen zum Bandleiter umgeformt. **Abbildung 5.2** zeigt einen Querschnitt durch einen auf diese Weise hergestellten (Bi,Pb)-2223-Multifilamentleiter. Weltweit werden von American Superconductor Corporation (USA), Sumitomo (Japan), der Vacuumschmelze (Deutschland) und anderen Firmen Multifilamentleiter mit einer Gesamtlänge von mehreren hundert Kilometern pro Jahr hergestellt.



Abbildung 5.2: Querschnitt durch einen (Bi,Pb)-2223-Multifilamentleiter mit Silberhülle (hell) und 2223-Keramik (dunkel).

Die Herstellung von Multifilamentleitern bietet im Vergleich zu Einkernleitern oder Runddrähten eine Reihe von Vorteilen:

- In der Silberumhüllung ist es möglich, dünnere keramische Filamente von vergleichsweise guter Biegefähigkeit herzustellen. Dünne Filamente lassen sich eher biegen, ohne dass Rissbildung auftritt.
- Die Formung zu d
 ünnen Filamenten ergibt eine gro
 ße Grenzfl
 äche zwischen Silber und Keramik an der sich Texturierungsvorg
 änge abspielen k
 önnen.
- Durch die zwischen die einzelnen Stufen der thermischen Behandlung eingeschobenen Press- oder Walzschritte kann die Keramik verdichtet und besser texturiert werden. Je dünner die Filamente sind, um so effektiver läuft dieser Vorgang ab.

Momentan liegen die maximalen kritischen Stromdichten, also der auf die Querschnittsfläche der Supraleiterkeramik bezogene Strom, für Proben von wenigen cm Länge von (Bi,Pb)-2223-Bandleitern im Bereich von 75 kA cm⁻² [45]. Die besten kritischen Stromdichten, die über große Längen gemessen werden (200 m), betragen ca. 40 kA cm⁻² [46, 47]. Auf die gesamte Querschnittsfläche (Keramik und Hüllmaterial) bezogen bedeutet das eine Stromdichte von 14 kA cm⁻². Um für die Anwendung interessant zu werden, muss die kritische Gesamtstromdichte weiter durch Verringerung des Anteils des Hüllmaterials und durch eine höhere kritische Stromdichte der (Bi,Pb)-2223-Keramik gesteigert werden [48].

6 Reaktionen bei der Bildung der (Bi,Pb)-2223-Phase

Der Hochtemperatursupraleiter $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+z}$ mit $T_c = 110$ K [4] ist einer der für Anwendungen wichtigsten supraleitenden Werkstoffe [49]. Die Darstellung von reiner (Bi,Pb)-2223-Phase erweist sich dabei aufgrund langsamer Reaktionskinetik und komplizierter Phasenbestände während der Heizprozesse als äußerst herausfordernde Aufgabe, welche immer noch nicht zufrieden stellend gelöst werden konnte [50].

Verschiedene Faktoren, die eine hohe Reinheit der Phase bzw. einen hohen 2223-Anteil im Produkt gewährleisten sollen, sind eingehend untersucht worden, so z.B. langes Erhitzen knapp unterhalb des Schmelzpunktes von (Bi,Pb)-2223 [51, 52], Variationen des Bleigehaltes [53] oder Veränderungen in der nominellen Zusammensetzung zu Beginn der Reaktionen [54, 55].

Neben diesen veränderlichen Faktoren werden die Reaktionsgeschwindigkeiten im Verlauf der Synthese sowie elektrische, mechanische und magnetische Eigenschaften des resultierenden Supraleiters sehr stark durch die Charakteristik der Precursormaterialien (v.a. Phasenbestand, Homogenität und Partikelgröße) bestimmt. Die Darstellung eines qualitativ hochwertigen Standardprecursors und dessen Umwandlung in supraleitendes 2223 wird bereits seit beinahe zwei Jahrzehnten mit bedeutenden Erfolgen vorangetrieben. Trotz zahlreicher Publikationen über die Darstellung der Precursoren [49, 50, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64] ist jedoch immer noch keine zuverlässige Syntheseroute für qualitativ hochwertige Precursoren von 2223-Materialien bekannt, da alle klassischen Synthesen bestimmte Unzulänglichkeiten und Nachteile aufweisen, z.B.:

a) Kostenintensive Vorbehandlungen der Rohmaterialien [49, 50].

b) Fehlen eines Standardprecursors mit einer definierten Phasenzusammensetzung.

c) Unvollständige Umsetzungsreaktionen der Precursoren aufgrund der Anwesenheit von stabilen multinären Oxiden, welche Reaktionen verlangsamen oder unterbinden können [65, 66].

d) Schlechte Reproduzierbarkeit unter gleichen Reaktionsbedingungen. Kleine oder unbedeutende Unterschiede bei den Rohmaterialien haben unterschiedliche Precursoreigenschaften zur Folge, welche individuell optimierte Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung zu 2223 nötig machen [44].

6.1 Precursorherstellung in der Technik

Die Materialien für die Hochtemperatur-Supraleiter müssen hohen Anforderungen der chemischen Reinheit, der Homogenität, der definierten Phasenzusammensetzung und der Kristallgröße sowie der Reproduzierbarkeit entsprechen. Die einfachste Art, ein Precursorengemisch herzustellen, ist die mechanische Vermischung der verschiedenen Metalloxide [67] oder eine Mischung aus Oxiden und Carbonaten [50]. Diese Techniken erfordern jedoch lange Sinterzeiten, und oft müssen die Pulver mehrfach intermediär verrieben werden, um die extrem langen Kalzinierungsprozesse abzukürzen. (Bi,Pb)-2223, das aus Sr_xCa_{1-x}CuO₂ und Bi_{1,8}Pb_{0,4}Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu₂O₈ dargestellt wird, muss beispielsweise über 120 h lang erhitzt werden [68].

Homogene Pulver können häufig einfacher durch auf Lösungen basierende Prozesse synthetisiert werden. Einige solcher Verfahren sind:

- Die Kofällung von in Wasser gelösten Metallverbindungen, z.B. von Nitraten.
 Dabei werden aus den Lösungen mit Oxalsäure die wasserunlöslichen oder schwer löslichen Metalloxalatgemische ausgefällt [69, 70].
- Sol-Gel-Verfahren [71, 72, 73].
- Gefriertrocknung [49, 57, 74].
- Sprühtrocknung [75, 76].
- Sprühpyrolyse. Hierzu werden die Metallverbindungen, meist Nitrate, durch eine heiße Düse (800-1000 °C) gesprüht und bilden anschließend das noch salzhaltige sogenannte Pyrolysat [77, 78].

Alle nach den genannten Verfahren hergestellten Pulver werden anschließend der sogenannten Nachkalzination unterzogen, bei der der Salzgehalt der Pulver auf niedrige Werte abgesenkt wird. Zur technischen Darstellung der Precursoren von (Bi,Pb)-2223 werden in der Regel salpetersaure Lösungen der Metalle verwendet, die durch Sprühpyrolyse in feste Gemische überführt werden, welche noch nitrathaltig sind.

Abhängig von der Temperatur der Düse bilden sich verschiedene Phasenbestände aus: Neben CuO bleibt bei niedrigeren Temperaturen im noch stark nitrathaltigen Pyrolysat unzersetztes $Sr(NO_3)_2$ dominant, wohingegen bei höheren Temperaturen nur noch sehr wenig $Sr(NO_3)_2$ vorhanden ist und die Bildung von Ca₂PbO₄ und 2201 beginnt.

In der Technik werden Pyrolysate thermisch durch Kalzinierung an Luft unter Abgabe von NO_x zu Oxidgemengen zersetzt. Die entstandenen Precursoren bestehen aus 2212 sowie Ca-, Cu- und meist auch Pb-haltigen Nebenphasen und können zur Herstellung von (Bi,Pb)-2223 thermisch umgesetzt werden [44].

Die bekannten Herstellungsverfahren für Precursoren von Hochtemperatur-Supraleitern, bei denen die Nachkalzination an Luft stattfindet, weisen eine Reihe gravierender Nachteile auf. Dazu gehören uneinheitliche, schlecht reproduzierbare Precursoren mit unerwünschten oxidischen Nebenphasen, die keine Schichtstruktur aufweisen und so stabil sind, dass sie die Bildung der supraleitenden Schichtstrukturen verzögern sowie die Ausbildung und Ausrichtung der Kristalle verschlechtern. Außerdem wird jedwede Art von Reaktivitätskontrolle durch die Vielfalt dieser Phasen und ihre parallel ablaufenden Reaktionen massiv erschwert. Neben den strontiumreichen Phasen Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁ und Bi_xPb_{3-x}Sr₃Ca₂CuO_{12-y} wirken dabei insbesondere Bi-Sr-Ca-Oxide mit der Zusammensetzung Bi_{1,4}Sr_{2-x}Ca_{0,6+x}O_{6-y} [66] störend. Im folgenden Kapitel soll deshalb untersucht werden, ob Voraussetzungen getroffen werden können, den Phasenbestand im Precursor einfacher zu gestalten und der Bildung der genannten unerwünschten Oxide vorzubeugen.

6.2 Reaktionen von Nitratgemischen bei 480 °C und 700 °C

Es sollten nun die Auswirkungen einer Vorbehandlung von Metallnitratgemischen bei Temperaturen unterhalb von 600-700 °C (in diesem Temperaturbereich bildet sich insbesondere das in **Kapitel 6.1** erwähnte unerwünschte Bi_{1,4}Sr_{2-x}Ca_{0,6+x}O_{6-y}) auf den weiteren Reaktionsverlauf untersucht werden. Hierzu wurde ein Gemisch (ca. 5 g) von Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O, PbO, SrCO₃, CaCO₃ und CuO gemäß der Zusammensetzung

Bi_{1,80}Pb_{0,33}Sr_{1,87}Ca_{2,0}Cu_{3,0}O_x in 2n HNO₃ gelöst. Die Lösung wurde auf einem heizbaren Magnetrührer bis zur Trockne eingedampft; in einen Korundtiegel gefüllt und bei 2 h bei 200 °C getrocknet. Das trockene Nitratgemisch wurde sorgfältig in einem Achatmörser verrieben. Nun wurde ein Teil des Materials auf 480 °C erhitzt. Anschließend wurden Pulverdiffraktogramme des bei 200 °C getrockneten Pulvers sowie des Pulvers nach 2 h und 22 h bei 480 °C miteinander verglichen.

Die Heizschritte bewirken folgende Veränderungen im Phasenbestand:

- Sr(NO₃)₂ zersetzt sich zügig; nach 2 h haben die Reflexe ca. 2/3 ihrer Intensität verloren, nach 22 h ist kein Sr(NO₃)₂ mehr im Diffraktogramm erkennbar.
- Eine neue, bis dahin unbekannte Phase, deren stärkster Reflex bei 2θ = 29° liegt, wird schnell zur dominanten Komponente im Phasengemisch. Zwischen den Heizschritten nach 2 h und 22 h treten zwei Änderungen im Reflexmuster dieser Phase(n) auf: Zum einen verschieben sich die Reflexe zu kleineren Winkeln, zum anderen spalten einige Reflexe auf (z.B. bei 2θ = 32°). Diese neuen Verbindungen konnten im Labor einphasig dargestellt werden, indem nitrathaltige Gemische von Bismut- sowie Calcium- und/oder Strontiumverbindungen auf 480-500 °C erhitzt wurden. Beide genannten Änderungen im Reflexmuster sind auf den Einbau von Strontium und den Ausbau von Calcium zurückzuführen, wie in Kapitel 7 ausführlich erläutert wird.

Im Folgenden sollte untersucht werden, ob sich eine solche gezielte Bildung und Stabilisierung der unbekannten Phase, wie sie nach 22 h bei 480 °C erreicht worden war, positiv auf den weiteren Reaktionsverlauf auswirken würde. Kriterien hierfür waren:

- die Unterdrückung von unerwünschten Nebenphasen. Insbesondere die Phase Bi_{1,4}Sr_{2-x}Ca_{0,6+x}O_{6-y}, die technisch bei der Kalzinierung ab 700 °C schnell entsteht und durch ihre Stabilität die Bildung eines guten Precursors und sauberen Produkts behindert, sollte vermieden werden (siehe auch Kapitel 6.1).
- die Bildung von Bi-2201. 2201 wird nach dem sogenannten Interkalationsmodell als erwünschte intermediäre Phase bei der Darstellung von 2212 bzw.

2223 angesehen. Nach diesem Modell handelt es sich bei Reaktionen von 2201 bzw. 2212 mit vorhandenen Nebenphasen um Einschiebungsreaktionen von zusätzlichen CaCuO₂-Schichten, welche sauber und schnell verlaufen. Als Beleg solcher Reaktionsverläufe gelten z.B. Verwachsungen von 2212 und 2223, die durch TEM-Untersuchungen belegt werden können [79, 80, 81].

Es wurden nun das bei 200 ℃ getrocknete Metallnitratgemisch und das 22 h bei 480 ℃ getemperte Gemisch 2 h bei 700 ℃ erhitzt; der jeweilige Phasenbestand wurde den Pulverdiffraktogrammen entnommen. Während sich in der bei 200 ℃ getrockneten Probe Bi_{1,4}Sr_{2-x}Ca_{0,6+x}O_{6-y} als dominante Phase herausbildete und das erwünschte Bismutcuprat 2201 nur als Nebenphase auftrat, ist 2201 in der bei 480 ℃ vorbehandelten Probe die dominante Phase, Bi_{1,4}Sr_{2-x}Ca_{0,6+x}O_{6-y} ist im Diffraktogramm nicht zu erkennen.

Durch die gezielte Bildung der unbekannten Phase bei Temperaturen um 480-500 ℃ ist es somit möglich, im weiteren Reaktionsverlauf bei höheren Temperaturen ab 700 ℃ die Bildung von unerwünschten Bi-Sr-Ca-Oxiden zu unterdrücken bzw. zu verlangsamen. Es wurde darum die gezielte Synthese und Charakterisierung der verschiedenen Bi-Sr-Ca-Oxidnitrate durchgeführt, wie im folgenden **Kapitel 7** beschrieben wird. Auf die Nutzung solcher Oxidnitrate als Bestandteile nitrathaltiger Precursoren für die Bismutcuprate (Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z} wird in **Kapitel 9** ausführlich eingegangen.

7 Synthesen, Kristallstrukturen und Eigenschaften von BiMO₂NO₃ (M = Pb, Ca, Sr, Ba)

In diesem Kapitel werden Darstellungen und Strukturen der neuen Oxidnitrate $BiMO_2NO_3$ mit M = Pb, Ca, Sr und Ba beschrieben. Sie wurden durch Festkörpersynthesen in nitrosen Gasatmosphären als einphasige Pulver erhalten. Die Oxidnitrate mit M = Pb und Ca kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe *I*4/*mmm* mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, die Verbindungen mit M = Sr und Ba kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmmm* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Neben Kristalldaten werden auch DTA/TG-Messungen und IR-Daten präsentiert.

Aufgrund der Kompatibilität der verschiedenen M²⁺-Kationen in BiMO₂NO₃ und ihres schichtartigen Aufbaus stellen diese Verbindungen interessante Bestandteile von Precursoren für die Bismutcuprate (Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z} dar (siehe **Kapitel 9**).

7.1 Einleitung

Eine Strukturreihe von Oxidhalogeniden, die ursprünglich von L. G. Sillén untersucht wurde [82, 83], besteht aus [M₂O₂]-Schichten (M = Bi, Sb, Pb, Cd, Ca, Sr, Ba, Li, Na), die der CaF₂-Struktur verwandt und durch Halogenidschichten getrennt sind. Sillén führte die Bezeichnung X_n (n = 1, 2, 3) ein, um die Anzahl der Halogenidschichten anzugeben, welche die Metalloxidschichten trennen. Zwei Beispiele für diese Phasen sind BiPbO₂I (X₁-Typ) [84] und BiOI (X₂-Typ) [85] (siehe **Abbildung 7.1**). Kombinationen dieser Strukturtypen finden sich z.B. in Bi₃SrO₄Br₃ (X₁X₂) und Bi₂SrO₃Br₂ (X₁X₁X₂) [86]. Die Oxidschichten in beiden Strukturtypen können durch Fluorid ersetzt werden: für den X₁-Typ in APbF₂X (A = Li, Na, K; X = Cl, Br, I) [87] und für den X₂-Typ in PbFX (X = Cl, Br) [88]. Die Unterschiede zwischen den Ionenradien der Anionen verhindern einen Einbau der X⁻-Anionen in die Oxid- bzw. Fluoridschichten; hierdurch wird gewährleistet, dass die Schichten intakt bleiben. Die Schichtenabfolgen führen zu tetragonalen Strukturen mit Gitterkonstanten *a* von ca. 400 pm (d.h. *a*(CaF₂)/√2) und *c* zwischen 600 und 5000 pm, abhängig von der strukturellen Komplexität.



Abbildung 7.1: Elementarzellen von (**a**) BiPbO₂I mit a = 405,33(4), c = 1352,0(2) pm [84] und (**b**) BiOI mit a = 398,4, c = 912,8 pm [85]. Deutlich zu erkennen ist die Trennung der Metalloxidschichten durch eine (links) bzw. zwei (rechts) Halogenidschichten.

Die zum X₁-Typ gehörenden Bismutoxidhalogenide BiMO₂X (X = Cl, Br, I) wurden anfangs als tetragonaler Antityp von ThCr₂Si₂ [89] beschrieben, wobei sich beide Kationen äquivalente Plätze teilen (siehe **Abbildung 7.1a**), z.B. BiPbO₂I [84] und BiCaO₂I [90]. Dieser Strukturtyp wurde ebenfalls für Bi₂O₂CO₃ [91], Bi₂O₂Se [92], Nd₂O₂Te [93] and La₂O₂CN₂ [94] berichtet. Es wurden jedoch bei BiMO₂X zwei unterschiedliche Arten beschrieben, wie Kationen aufgrund unterschiedlicher lonengrößen von Bi³⁺ und M²⁺ ausordnen können: Kleine M²⁺-Ionen wie Ca²⁺ [95] führen zu einer monoklinen Verzerrung in den Oxidchloriden, während die größeren Sr²⁺- [90, 95] und Ba²⁺-Ionen [90, 96] eine orthorhombische Überstruktur in ihren entsprechenden Oxidhalogeniden hervorbringen (siehe **Abbildung 7.7c**). Letztere Struktur wurde ebenfalls für SbBaO₂CI [97] und SbPbO₂CI [98, 99, 100] berichtet. BiPbO₂Cl kristallisiert orthorhombisch als das Mineral Perit [101]; synthetisches Perit jedoch wird immer als tetragonal beschrieben [84]. Die Einflüsse, die bestimmen, ob und auf welche Art die Kationen in quaternären Bismut- und Antimonoxidhalogeniden vom X₁-Typ ausordnen, sind unlängst von Charkin et al. diskutiert worden [90]. Die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen gehören ebenfalls zum Sillén-X₁-Typ. Ihre Zusammensetzung kann von den entsprechenden Oxidhalogeniden BiMO₂X abgeleitet werden, indem das Halogenidion durch eine Nitratgruppe (NO₃⁻) ersetzt wird. Die Zusammensetzungen der Verbindungen BiMO₂NO₃ mit M = Pb [102] und Ca [103] wurden bereits von Kodama beschrieben, welcher sie durch thermoanalytische Untersuchungen (DTA/TG) und Massenspektroskopie entdeckte und ihre Anwendungen als Anionenaustauscher patentieren ließ. Aufgrund ähnlicher Pulverdiffraktogramme nahm er eine Verwandtschaft mit BiPbO₂I an. Er schlug daher tetragonale Elementarzellen mit den Gitterkonstanten *a* = 397,1 pm und *c* = 1481,9 pm für M = Pb sowie *a* = 395,4 pm und *c* = 1413,1 pm für M = Ca vor.

7.2 Experimentelles und Ergebnisse

7.2.1 Darstellung

Äquimolare Mengen von Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O und PbCO₃, CaCO₃, SrCO₃ oder BaCO₃ wurden in Salpetersäure (2n) gelöst und auf einem heizbaren Magnetrührer bis zur Trockne eingedampft. Die Rückstände wurden sorgfältig verrieben, in Korundtiegel gefüllt und an Luft erhitzt (Heizrate: 5 °C/min; Heizdauer: 2 h bei 350 °C für M = Pb, 2 h bei 480 °C für M = Ca und Sr, 2 h bei 360 °C für M = Ba). Zu diesem Zeitpunkt enthielten die Gemische bereits vor allem BiMO₂NO₃ als schlecht kristalline Phasen, jedoch auch noch nitratreiche Stoffe wie Pb(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂ oder Ba(NO₃)₂ sowie BiO_{1+n}(NO₃)_{1-2n}. Um die Oxidnitrate zu reinigen, bessere Kristallinität zu erreichen und die Bildung von Oxiden zu vermeiden, wurde der nächste Reaktionsschritt in NO_x-Atmosphäre durchgeführt. Die sorgfältig verriebenen Gemische wurden in evakuierte Kieselglasampullen eingebracht (siehe **Abbildung 7.2**) und mit einer Heizrate von 5 °C/min auf 660 °C für M = Pb (Heizdauer: 160 h), auf 690 °C für M = Ba (Heizdauer: 40 h), auf 730 °C für M = Sr (Heizdauer: 70 h) und auf 730 °C für M = Ba (Heizdauer: 20 h) erhitzt.



Abbildung 7.2: Eines der nitrathaltigen Gemische wird nach dem Erhitzen an Luft in eine Kieselglasampulle eingebracht.

Die Reaktionen in den durch Zersetzung der Proben gebildeten nitrosen Gasatmosphären (siehe **Abbildung 7.3**) lieferten gelbe Produkte für M = Pb und Ba sowie weiße Pulver für M = Ca und Sr. Alle Produkte waren einphasig und kristallin.



Abbildung 7.3: Ausbildung einer NO_x-Atmosphäre durch Zersetzung der nitrathaltigen Probe.

7.2.2 Strukturanalysen

Da alle Versuche, Kristalle von messbarer Größe darzustellen, erfolglos blieben, wurden die Strukturlösungen anhand der Daten der Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Der Winkelbereich der Messungen, die Schrittweiten und Messzeiten pro Schritt sind in **Tabelle 7.1** angegeben. Die Strukturlösung der Daten wurde mit dem Programm EXPO [104] durchgeführt, für die Verfeinerung wurde das Programmpaket WinPLOTR/Fullprof [105] benutzt. Zwei der mittels Rietveldmethoden vorgenommenen Verfeinerungen (für tetragonales BiCaO₂NO₃ und orthorhombisches BiSrO₂NO₃) sind in **Abbildung 7.4** dargestellt.



Abbildung 7.4: Rietveldverfeinerungen für BiCaO₂NO₃ (oben) und BiSrO₂NO₃ (unten) mit gemessenem Diffraktogramm (rot), berechnetem Diffraktogramm (schwarz), berechneten Bragg-Positionen und Differenzkurve.

Die Ergebnisse aller vier Strukturlösungen sind in den **Tabellen 7.1** und **7.2** aufgeführt, ausgewählte Abstände und Winkel sind in **Tabelle 7.3** angegeben. Die Elementarzellen von BiPbO₂NO₃ (isostrukturell zu BiCaO₂NO₃) und BiSrO₂NO₃ (isostrukturell zu BiBaO₂NO₃) sind in den **Abbildungen 7.5a** und **7.5b** dargestellt.

Tabelle 7.1: Kristalldaten, experimentelle Bedingungen der Röntgenpulverdiffraktometrie,Strukturverfeinerung und Ergebnisse für die Oxidnitrate BiMO₂NO₃ (M = Pb, Ca, Sr, Ba).

| Kristalldaten | | | | | | | | | |
|--|------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Summenformel | BiPbO ₂ NO ₃ | BiCaO ₂ NO ₃ | BiSrO ₂ NO ₃ | BiBaO ₂ NO ₃ | | | | | |
| Molmasse /g/mol | 510,185 | 343,060 | 390,600 | 440,307 | | | | | |
| Kristallsystem | tetragonal | tetragonal | orthorhombisch | orthorhombisch | | | | | |
| Raumgruppe | <i>l</i> 4 <i>/mmm</i> (139) | <i>l</i> 4 <i>/mmm</i> (139) | <i>Cmmm</i> (65) | <i>Cmmm</i> (65) | | | | | |
| Gitterparameter /pm | a = 397,199(4) c = 1482,57(2) | <i>a</i> = 396,337(5) <i>c</i> = 1412,82(3) | a = 1448,76(3) b = 567,62(1) c = 582,40(1) | a = 1536,50(8) b = 571,67(3) c = 597,55(3) | | | | | |
| Volumen /10 ⁶ pm ³ | 233,901(5) | 221,931(6) | 478,93(3) | 524,88(4) | | | | | |
| Ζ | 2 | 2 | 4 | 4 | | | | | |
| Theor. Dichte (g/cm ³) | 7,243 | 5,133 | 5,417 | 5,573 | | | | | |
| Farbe | gelb | weiß | weiß | gelb | | | | | |
| Datensammlung | | | | | | | | | |
| Temperatur /K | 298 | 298 | 298 | 298 | | | | | |
| Messbereich /° | $5 \le 2\theta \le 130$ | $5 \le 2\theta \le 130$ | $5 \le 2\theta \le 130$ | $5 \le 2\theta \le 130$ | | | | | |
| Schrittweite /° | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | | |
| Zeit pro Schritt /s | 120 | 180 | 100 | 120 | | | | | |
| Beobachtete unabhängige Reflexe | 86 | 80 | 265 | 306 | | | | | |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 23 | 23 | 30 | 30 | | | | | |
| Verfeinerung | | | | | | | | | |
| Benutztes Programm | WinPLOTR [105] | WinPLOTR [105] | WinPLOTR [105] | WinPLOTR [105] | | | | | |
| $R_{ m p}/R_{ m wp}$ | 0,0989/0,1420 | 0,0795/0,1120 | 0,0707/0,0992 | 0,0803/0,1070 | | | | | |
| $R_{ m Bragg}$ / $R_{ m F}$ | 0,0521/0,0443 | 0,0555/0,0558 | 0,0574/0,0392 | 0,0682/0,0477 | | | | | |
| X ² | 4,89 | 3,49 | 3,85 | 2,16 | | | | | |
| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{iso} /10 ⁴ pm ² | Besetzung |
|--------------------|-----------------|------------|----------|------------|--|-----------|
| BiPbO ₂ | NO ₃ | | | | | |
| Bi | 4 <i>e</i> | 0 | 0 | 0,16791(5) | 0,0128(3) | 0,5 |
| Pb | 4 <i>e</i> | 0 | 0 | 0,16791(5) | 0,0128(3) | 0,5 |
| O1 | 4 <i>d</i> | 0,5 | 0 | 0,25 | 0,021(3) | 1 |
| N1 | 2b | 0,5 | 0,5 | 0 | 0,09(1) | 1 |
| 011 | 4 <i>e</i> | 0,5 | 0,5 | 0,097(2) | 0,021(3) | 0,5 |
| 012 | 16 <i>n</i> | 0,222(5) | 0,5 | 0,040(1) | 0,021(3) | 0,25 |
| BiCaO2 | NO_3 | | | | | |
| Bi | 4 <i>e</i> | 0 | 0 | 0,1747(1) | 0,0111(5) | 0,5 |
| Ca | 4 <i>e</i> | 0 | 0 | 0,1747(1) | 0,0111(5) | 0,5 |
| O1 | 4 <i>d</i> | 0,5 | 0 | 0,25 | 0,030(3) | 1 |
| N1 | 2b | 0,5 | 0,5 | 0 | 0,10(1) | 1 |
| 011 | 4 <i>e</i> | 0,5 | 0,5 | 0,085(2) | 0,030(3) | 0,5 |
| 012 | 16 <i>n</i> | 0,241(5) | 0,5 | 0,058(2) | 0,030(3) | 0,125 |
| BiSrO₂l | VO_3 | | | | | |
| Bi | 4 <i>h</i> | 0,18103(8) | 0,5 | 0,5 | 0,0131(5) | 1 |
| Sr | 4 <i>g</i> | 0,3434(1) | 0,5 | 0 | 0,0083(8) | 1 |
| 01 | 8 <i>m</i> | 0,25 | 0,75 | 0,727(2) | 0,016(2) | 1 |
| N1 | 2 <i>d</i> | 0 | 0 | 0,5 | 0,06(1) | 1 |
| 011 | 4 <i>k</i> | 0 | 0 | 0,256(5) | 0,016(2) | 0,5 |
| 012 | 8 <i>0</i> | 0,079(2) | 0 | 0,435(4) | 0,016(2) | 0,5 |
| N2 | 2b | 0 | 0,5 | 0 | 0,06(1) | 1 |
| O21 | 4 <i>i</i> | 0 | 0,248(5) | 0 | 0,016(2) | 0,5 |
| O22 | 8 <i>p</i> | 0,073(1) | 0,430(4) | 0 | 0,016(2) | 0,5 |
| BiBaO ₂ | NO_3 | | | | | |
| Bi | 4 <i>h</i> | 0,1846(1) | 0,5 | 0,5 | 0,0114(8) | 1 |
| Ba | 4 <i>g</i> | 0,3456(1) | 0,5 | 0 | 0,006(1) | 1 |
| 01 | 8 <i>m</i> | 0,25 | 0,75 | 0,742(2) | 0,055(5) | 1 |
| N1 | 2 <i>d</i> | 0 | 0 | 0,5 | 0,15(1) | 1 |
| 011 | 4 <i>k</i> | 0 | 0 | 0,291(7) | 0,055(5) | 0,5 |
| 012 | 8 <i>0</i> | 0,070(2) | 0 | 0,412(6) | 0,055(5) | 0,5 |
| N2 | 2b | 0 | 0,5 | 0 | 0,15(1) | 1 |
| O21 | 4 <i>i</i> | 0 | 0,285(9) | 0 | 0,055(5) | 0,5 |
| O22 | 8 <i>p</i> | 0,072(2) | 0,398(5) | 0 | 0,055(5) | 0,5 |

Tabelle 7.2: Wyckoff-Lagen, Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter undBesetzungsfaktoren für die Oxidnitrate BiMO2NO3 (M = Pb, Ca, Sr, Ba).

| Verbindung | BiPbO ₂ NO ₃ | BiCaO ₂ NO ₃ | BiSrO ₂ NO ₃ | BiBaO ₂ NO ₃ |
|------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Bi–O1 | 232,9(1) | 224,9(1) | 218,2(7) | 226,8(8) |
| Bi–N1 | 375,3(1) | 373,4(1) | 386,4(1) | 402,7(1) |
| Bi–N2 | | | 391,9(1) | 412,0(1) |
| M–O1 | 232,9(1) | 224,9(1) | 252,4(7) | 256,5(7) |
| M–N1 | 375,3(1) | 373,4(1) | 369,1(1) | 381,5(1) |
| M–N2 | | | 363,3(1) | 371,5(1) |
| N1–O11 | 144(3) | 120(3) | 142(3) | 125(4) |
| N1-012 | 125(2) | 131(2) | 122(3) | 120(3) |
| N2-021 | | | 143(3) | 123(5) |
| N2-022 | | | 113(2) | 125(3) |
| | | | | |
| O11-N1-O12 | 118,2(7) | 129(1) | 108(1) | 116(2) |
| O12-N1-O12 | 124(1) | 103(1) | 143(2) | 128(2) |
| 021-N2-022 | | | 111(1) | 118(1) |
| 022-N2-022 | | | 139(1) | 124(2) |
| | | | | |

Tabelle 7.3: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) für die Oxidnitrate BiMO₂NO₃ (M = Pb, Ca, Sr, Ba).



Abbildung 7.5: Elementarzellen von (a) BiPbO₂NO₃ und (b) BiSrO₂NO₃.

7.2.3 IR-Daten

Die Infrarotspektren aller untersuchten Oxidnitrate BiMO₂NO₃ zeigen die charakteristischen Signale der Nitrationen (siehe **Tabelle 7.4**).

Tabelle 7.4: Wellenzahlen (in cm⁻¹) von $[NO_3]^-$ in BiONO₃·H₂O, BiPbO₂NO₃, BiCaO₂NO₃, BiSrO₂NO₃ und BiBaO₂NO₃ mit relativen Bandintensitäten und Klassifizierung der Schwingung; v = sehr, s = stark; m = mittel; w = schwach

| BiONC | D₃·H₂O [106] | BiPbC | ₂ NO ₃ | BiCaC | ₂ NO ₃ | BiSrO | ₂ NO ₃ | BiBaO | ₂ NO ₃ | Schwingung |
|-------|--------------|-------|------------------------------|-------|------------------------------|-------|------------------------------|-------|------------------------------|----------------------------------|
| 716 | VW | 723 | VW | 743 | VW | 735 | VW | 729 | VW | v ₄ (E) |
| 825 | S | 812 | m | 820 | m | 816 | m | 822 | S | v ₂ (A ₂) |
| 1051 | W | 1042 | W | 1044 | w | 1060 | w | 1052 | w | v_1 (A ₁) |
| - | | 1366 | VS | 1346 | VS | 1352 | VS | 1361 | VS | |
| 1385 | VS | 1384 | VS | 1385 | VS | 1364 | VS | 1384 | VS | ν ₃ (Ε) |
| 1433 | S | - | | 1429 | S | 1430 | S | 1435 | S | J |

7.2.4 DTA/TG

Proben der Oxidnitrate BiMO₂NO₃ wurden in einem Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch (8 % O₂) mit einer Heizrate von 2 °C/min auf 850 °C erhitzt. Alle endothermen Zersetzungen von BiMO₂NO₃ zeigen jeweils nur ein Signal in den DTA- und TG-Kurven; die Ergebnisse dieser Zersetzungen werden in **Tabelle 7.5** gezeigt. Alle Produkte wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert. Als Beispiel einer typischen DTA/TG-Messung ist die Zersetzung von BiSrO₂NO₃ in **Abbildung 7.6** dargestellt.

| Tabelle 7.5: Ergebnisse der | DTA/TG-Untersuchungen bei der | ² Zersetzung von BiMO ₂ NO ₃ |
|-----------------------------|-------------------------------|---|
|-----------------------------|-------------------------------|---|

| Verbindung | Zersetzungs- temperaturen /°C | Produkte | gemessener Massenverlust /% | berechneter Massenverlust /% |
|------------------------------------|----------------------------------|---|--------------------------------|---------------------------------|
| BiPbO ₂ NO ₃ | 500 - 570 | Pb ₂ Bi ₆ O ₁₁ [107], Pb ₅ Bi ₈ O ₁₇ [108], Pb _{1,43} Bi _{0,57} O _{2,29} [109] | 11,0 | - |
| BiCaO ₂ NO ₃ | 520 - 570 | Bi ₂ Ca ₂ O ₅ [110] | 15,8 | 15,74 |
| $BiSrO_2NO_3$ | 570 - 650 | Bi ₂ Sr ₂ O ₅ [111] | 14,0 | 13,82 |
| BiBaO ₂ NO ₃ | 580 - 640 | BiBaO ₃ [112] | 11,6 | 11,45 |
| | | | | |



Abbildung 7.6: DTA/TG-Analyse der endothermen Zersetzung von BiSrO₂NO₃ zu Bi₂Sr₂O₅.

7.3 Kristallstrukturen und Diskussion der Ergebnisse

Für M = Pb und Ca besetzen beide Kationen in den BiMO₂NO₃-Strukturen die gleichen kristallographischen Positionen (4*e*: 0,0,z); es wird dabei vorausgesetzt, dass Bi³⁺- und M²⁺-lonen statistisch auf die gleiche Atomlage verteilt sind (**Abbildungen 7.5a** und **7.7a**). Diese statistische Verteilung kann verschiedene Ursachen haben: Die ähnlich großen Ionenradien von Bi³⁺ (103 pm) und Ca²⁺ (100 pm) begünstigen die tetragonale Struktur; für M = Pb wird davon ausgegangen, dass die statistische Verteilung (die ebenfalls bei BiPbO₂I auftritt) von der gleichen Elektronenkonfiguration der Bi³⁺- und Pb²⁺-Ionen (6s²) herrührt [90]. Sowohl BiPbO₂NO₃ als auch BiCaO₂NO₃ kristallisieren somit in der gleichen Raumgruppe (*I*4/*mmm*) wie ihre entsprechenden Oxidiodide. Zusammen mit den Oxidionen O1 bilden die Metallionen [BiMO₂]⁺-Schichten, die senkrecht zu [001] verlaufen. Wie F⁻ in der Fluoritstruktur CaF₂ besetzen die Oxidionen Tetraederlücken zwischen den Metallionen; die [OBi₂M₂]-Tetraeder bilden ebene Schichten (vergleichbar mit der Lithargitstruktur von rotem PbO [113]).

Diese Schichten werden durch fehlgeordnete Nitratgruppen verbunden, die tetragonal prismatisch von acht Metallionen umgeben sind. Strukturmodelle für die Fehlordnung der Oxidionen der Nitratgruppen wurden für alle vier Kristallstrukturen bei Raumtemperatur verfeinert. Für M = Pb und Ca ist eine Superposition vier verschiedener Orientierungen gegeben (**Abbildung 7.5a**). Für M = Sr und Ba werden nur zwei verschiedene Orientierungen für beide unabhängigen Nitrationen gefunden (**Abbildung 7.5b**). Allerdings können die Modelle der NO₃⁻-Fehlordnung nicht als völlig zuverlässig betrachtet werden, da es schwierig ist, die Lage der leichten Atome (N und O) neben den schweren Metallatomen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zu bestimmen. Die Ergebnisse werden als sinnvoll erachtet, da alle Parameter der leichten Atome stabil verfeinert werden konnten. Die Stickstoffatome zeigen sehr hohe Temperaturfaktoren; ein Grund dafür könnte sein, dass ihre Lagen aufgespalten werden müssten. Dies würde auch zu symmetrischeren Nitrationen führen. Rechnungen, die solche aufgespaltenen Positionen berücksichtigten, führten jedoch zu keinen stabilen Verfeinerungen.

Die deutliche Zunahme der Gitterkonstante *c* von 1352,0(2) pm in BiPbO₂I [84] auf 1482,57(2) pm in BiPbO₂NO₃ und von 1321,44(1) pm in BiCaO₂I [90] auf 1412,82(3) pm in BiCaO₂NO₃ sowie die Abnahme der Gitterkonstante *a* kann durch die Orientierung der Nitratgruppen (siehe **Abbildung 7.5a**) erklärt werden. Das Atom O11 zeigt in die \pm [001]-Richtung und sorgt somit für einen größeren Abstand zwischen den benachbarten [BiMO₂]⁺-Schichten in BiMO₂NO₃ als in BiMO₂I. Die größere Gitterkonstante *c* in BiPbO₂NO₃ gegenüber *c* in BiCaO₂NO₃ ergibt sich vor allem aus dem größeren Ionenradius von Pb²⁺ (119 pm) gegenüber Ca²⁺ (100 pm): Die (Bi,Pb)–O1-Abstände betragen 232,9(1) pm, während sich die (Bi,Ca)–O1-Abstände nur auf 224,9(1) pm belaufen.

In der Struktur von BiMO₂NO₃ mit M = Sr und Ba sind die Atome aus der tetragonalen Anordnung verschoben; dies bewirkt eine Erniedrigung der Kristallsymmetrie und die Entstehung einer orthorhombischen Überstruktur (**Abbildungen 7.5b** und **7.7b**), wie sie auch beim Paar Lithargit (rotes PbO, tetragonal) [105] und Massicot (gelbes PbO, orthorhombisch) [114] auftritt. Die Ausordnung der Kationen Bi³⁺ und M²⁺, die aufgrund der deutlich größeren Ionenradien von M²⁺ auftritt (Bi³⁺: 103 pm; Sr²⁺: 118 pm; Ba²⁺: 135 pm), wurde ebenfalls bei den entsprechenden Oxidhalogeniden [90, 95, 96] und Verbindungen mit Blei oder Antimon [97, 98, 99, 100, 101] gefunden, die in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmcm* kristallisieren (siehe **Abbildung 7.7c**). Die orthorhombische Überstruktur der Oxidnitrate unterschiedet sich hiervon jedoch deutlich: Die Ausordnung der Bi³⁺- und M²⁺-Kationen folgt einem anderen Muster und erzeugt so eine neue Schichtenabfolge (siehe **Abbildung 7.7b**) und Symmetrie mit der Raumgruppe *Cmmm*.





Wie in den tetragonalen Verbindungen sind in $BiMO_2NO_3$ mit Sr und Ba die langen Gitterkonstanten *a* deutlich größer als in den entsprechenden Oxidiodiden, während die kurzen Gitterkonstanten *b* und *c* aufgrund der besonderen Orientierung der Nitratgruppen (siehe **Abbildung 7.5b**) kürzer sind.

7.4 Versuche mit Einwaagen $Bi_{1-x}M_{1+x}O_y(NO_3)_z$

Im Zuge der Untersuchungen der Verbindungen BiMO₂NO₃ konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die M²⁺-Kationen zu mischen oder miteinander auszutauschen. Die **Abbildungen 9.10** und **9.15** zeigen Eichkurven für die festen Lösungen BiSr_xCa_{1-x}O₂NO₃ und BiPb_xCa_{1-x}O₂NO₃. Diese ionische Kompatibilität und andere Eigenschaften wie die Schichtstruktur und die Stabilität in NO_x-Atmosphäre machen die BiMO₂NO₃-Verbindungen zu interessanten Precursoren für verschiedene Oxide, insbesondere für (Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z} mit n = 1-3, worauf in **Kapitel 9** ausführlich eingegangen wird.

Im Precursor für die Phase Bi-2201, also im einfachsten Fall, sind alle Kationen außer Kupfer in BiSrO₂NO₃ beherbergt, das mit CuO zu 2201 reagieren kann (siehe **Kapitel 9.1**). Allerdings ist auch in den Pulverdiffraktogrammen der nitrathaltigen Precursoren von bleifreiem 2212 ($Bi_{2,13}Sr_{1,87}Ca_{1,0}Cu_{2,0}O_x$) und sogar bleihaltigem 2212 ($Bi_{1,8}Pb_{0,33}Sr_{1,87}Ca_{1,0}Cu_{2,0}O_x$) außer (Bi,Sr,Ca)₂O_x(NO₃)_y bzw. (Bi,Pb,Sr,Ca)₂O_x(NO₃)_y nur CuO als kristalline Phase zu erkennen (siehe **Abbildungen 9.11** und **9.16**). Wenn nun aber die Kationen von Bismut als drei- sowie diejenigen von Blei, Strontium und Calcium als zweiwertig angenommen werden, so ergibt sich im letzteren Oxidnitrat eine Zusammensetzung von 0,72 M³⁺ : 1,28 M²⁺, die stark von der idealen Zusammensetzung (1 : 1) abweicht. In diesem Kapitel soll im System Bi-Sr-Ca-O-NO₃ untersucht werden, wie stark die Zusammensetzung verändert werden kann, um trotzdem noch einphasige Produkte zu erhalten bzw. ob es sich tatsächlich um einphasige Produkte handelt oder etwaige Nebenphasen röntgenamorph vorliegen.

7.4.1 Experimentelles

Äquimolare Mengen von Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O sowie SrCO₃ und/oder CaCO₃ im jeweiligen Verhältnis wurden in Salpetersäure (2n) gelöst und auf einem heizbaren Magnetrührer bis zur Trockne eingedampft. Die Rückstände wurden sorgfältig verrieben, in Korundtiegel gefüllt und an Luft erhitzt (Heizrate: 5 °C/min; Heizdauer: 2 h bei 480 °C). Zu diesem Zeitpunkt enthielten die Gemische bereits vor allem (Bi,Sr,Ca)₂O_xNO_y als schlecht kristalline Phasen, jedoch auch noch nitratreiche Stoffe wie Sr(NO₃)₂ oder Ca(NO₃)₂. Um die Oxidnitrate zu reinigen sowie bessere Kristallinität zu erreichen und

die Bildung von Oxiden zu vermeiden, wurde der nächste Reaktionsschritt in NO_x-Atmosphäre durchgeführt. Die sorgfältig verriebenen Gemische wurden in evakuierte Quarzglasampullen eingebracht und mit einer Heizrate von 5 °C/min auf 670-700 °C (Heizdauer: 20 h). Die Reaktionen lieferten weiße Pulver. Alle Pulver lagen als gut kristalline Produkte vor, Produkte mit hohen Ca-Gehalten (Bi : Ca im Verhältnis 1 : \geq 1,5) zeigten jedoch an Luft stark hygroskopisches Verhalten. Da Reaktionen mit der Ampullenwand (insbesondere der Erdalkalimetalle; bei Versuchen mit Strontium erschien das Glas stark angegriffen) zu einer Verfälschung der Ergebnisse hätte führen können, wurden einige Versuche parallel auch in Platinbehältern durchgeführt. Diese Experimente erbrachten die gleichen Ergebnisse; die Platinbehälter wurden vom Reaktionsgemisch nicht angegriffen.

7.4.2 Strukturanalysen

Da alle Versuche, Kristalle von messbarer Größe zu züchten, erfolglos blieben, wurden die Strukturlösungen anhand von Pulverdiffraktometriedaten durchgeführt. **Abbildung 7.8** zeigt eine Aufstellung der nominellen Einwaagen aller im System Bi-Sr-Ca dargestellten Oxidnitrate (Bi,Sr,Ca)₂O_x(NO₃)_y, die in den Diffraktogrammen einphasig erscheinende Resultate erbrachten.



Abbildung 7.8: Aufstellung der im System Bi-Sr-Ca synthetisierten, im Pulverdiffraktogramm einphasig erscheinenden Oxidnitrate (Bi,Sr,Ca)₂O_xNO_y.

Bei einem eingewogenen Verhältnis Bi : M (M = Sr, Ca) von 1 : \leq 2 entstanden die Verbindungen (Bi,Sr,Ca)₂O_xNO_y als röntgenographisch einphasige Produkte (**Abbildung 7.9** zeigt dies am Beispiel des Vergleichs von BiCaO₂NO₃ mit dem Reaktionsprodukt des Pulvers mit der nominellen Einwaage Bi_{0,67}Ca_{1,33}O_x(NO₃)_y; in den Diffraktogrammen waren keine Nebenphasen wie z.B. M(NO₃)₂ zu erkennen. Bei einem Verhältnis Bi : M von 1 : \geq 3 bildeten sich je nach verwendeter Temperatur Nitrate oder Oxide als Nebenphasen, bei Versuchen mit einem Verhältnis Bi : M von >1 : 1 entstand (monoklines) α -Bi₂O₃ als Nebenphase.



Abbildung 7.9: Pulverdiffraktogramme von BiCaO₂NO₃ (unten) und des Produkts der Reaktion mit nomineller Einwaage $Bi_{0,67}Ca_{1,33}O_x(NO_3)_y$ (oben).

Alle Diffraktogramme im quaternären System Bi-Ca-O-N ähnelten sich sehr stark. Auch bei Einwaagen bis zu Bi_{0,67}Ca_{1,33}O_x(NO₃)_y ergaben sich saubere, einphasige Produkte, die kein erkennbar schlechteres Signal-Rauschen-Verhältnis zeigten. Die Indizierungen der Elementarzellen aller Proben ergaben nur minimale Abweichungen (± 1 pm) der Gitterkonstanten von den Werten für Bi₁Ca₁O₂NO₃ (*a* = 396,337(5), *c* = 1412,82(3) pm); auch die relativen Intensitäten der Reflexe änderten sich nicht (siehe **Abbildung 7.9**). Im Bi-Sr-System ließen sich die gleichen Beobachtungen machen: Nebenphasen waren nicht zu erkennen; die Indizierung aller Pulverdiffraktogramme ergab mit Abweichungen von ± 2 pm die Gitterkonstanten von BiSrO₂NO₃ (a = 1448,76(3), b = 567,62(1), c = 582,40(1) pm); Änderungen der orthorhombischen Aufspaltung oder der Reflexintensitäten konnten nicht festgestellt werden.

Dass eine Änderung der Intensitäten in den Diffraktogrammen bei Oxidnitraten, deren Zusammensetzung der nominellen Einwaage entspräche, zu erwarten wäre, zeigt beispielhaft **Abbildung 7.10**. Hier wurden die gemessenen Diffraktogramme von BiCaO₂NO₃ und des Reaktionsprodukts des Pulvers mit der nominellen Einwaage Bi_{0,67}Ca_{1,33}O_x(NO₃)_y mit berechneten Diffraktogrammen von BiCaO₂NO₃ sowie Bi_{0,67}Ca_{1,33}O₂NO₃, Bi_{0,67}Ca_{1,33}O₁NO₃ und Bi_{0,67}Ca_{1,33}O₂(NO₃)_{0,5} verglichen. Die theoretischen Diffraktogramme wurden mit dem Programm PowderCell [115] berechnet, indem die Gitterparameter von BiCaO₂NO₃ vorgegeben und die Besetzungen der jeweiligen Atome variiert wurden.



Abbildung 7.10: Gemessene Pulverdiffraktogramme von BiCaO₂NO₃ (a) und des Produkts der Reaktion mit nomineller Einwaage $Bi_{0,67}Ca_{1,33}O_x(NO_3)_y$ (b) sowie berechnete Diffraktogramme von BiCaO₂NO₃ (c), $Bi_{0,67}Ca_{1,33}O_2NO_3$ (d), $Bi_{0,67}Ca_{1,33}O_1NO_3$ (e) und $Bi_{0,67}Ca_{1,33}O_2(NO_3)_{0,5}$ (f).

Insbesondere die Reflexe 002 bei $2\theta = 12,4^{\circ}$ und 101 bei $2\theta = 23,2^{\circ}$ zeigen für die verschiedenen Besetzungen deutlich unterschiedliche Intensitäten in den theoretischen Diffraktogrammen. Beide der gemessenen Diffraktogramme stimmen am besten mit demjenigen des berechneten BiCaO₂NO₃, am schlechtesten mit denjenigen der Oxidnitrate mit Anionendefekten (Bi_{0,67}Ca_{1,33}O₁NO₃ und Bi_{0,67}Ca_{1,33}O₂(NO₃)_{0,5}) überein.

An Diffraktogrammen der Produkte der Reaktionen mit nomineller Einwaage $Bi_1Ca_1O_x(NO_3)_y$, $Bi_{0,86}Ca_{1,14}O_x(NO_3)_y$ und $Bi_{0,67}Ca_{1,33}O_x(NO_3)_y$ wurden außerdem mittels Rietveldmethoden Verfeinerungen vorgenommen, wobei die Besetzungen der Kationen freigegeben wurden. In allen drei Fällen ergab sich im Rahmen der Fehlergrenze ein Bi-Ca-Verhältnis von ca. 1 : 1.

7.4.3 Bestimmung des Oxidationsgrades der Bismutionen

In Titrationsversuchen wurde der Oxidationsgrad von Bismut in Proben verschiedener Zusammensetzungen ermittelt (zur Vorgehensweise bei den Titrationsexperimenten siehe **Kapitel 12.6**). Die Motivation hierfür war, dass ein Anteil von Bi⁵⁺ die ionischen Differenzen in der Struktur beseitigen könnte; so könnte z.B. Bi³⁺_{0,5}Bi⁵⁺_{0,17}Ca_{1,33}O₂NO₃ ohne O- oder NO₃-Defekte angenommen werden, da diese ja in den Diffraktogrammen nicht festgestellt werden konnten (siehe **Kapitel 7.4.2**). Bismut wurde jedoch in allen vermessenen Verbindungen (neben BiCaO₂NO₃ und BiSrO₂NO₃ waren dies Verbindungen mit den nominellen Einwaagen Bi_{0,86}Ca_{1,14}O_x(NO₃)_y, Bi_{0,67}Ca_{1,33}O_x(NO₃)_y) als ausschließlich dreiwertig bestimmt.

7.4.4 DTA/TG

Für DTA/TG-Messungen wurden Proben der Reaktionsprodukte mit den Einwaagen Bi_{0,86}Ca_{1,14}O_x(NO₃)_y, Bi_{0,67}Ca_{1,33}O_x(NO₃)_y, Bi_{0,86}Sr_{1,14}O_x(NO₃)_y und Bi_{0,67}Sr_{1,33}O_x(NO₃)_y in einem Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch (8 % O₂) mit einer Heizrate von 2 °C/min auf 850 °C erhitzt. Durch Beobachtung der endothermen Zersetzung der Oxidnitrate sollten Erkenntnisse über mögliche Nebenphasen gewonnen werden.

Abbildung 7.11 zeigt einen Vergleich der DTA/TG-Messungen der Zersetzungen von BiSrO₂NO₃ und Bi_{0,67}Sr_{1,33}. Obwohl beide TG-Kurven auf Zersetzungen in einem einzigen Schritt zwischen 600 und 660 ℃ hindeuten, weisen die DTA-Kurven

deutliche Unterschiede auf: Während bei der Zersetzung von BiSrO₂NO₃ nur ein endothermes Signal zu erkennen ist, dessen Maximum bei 640 °C liegt, zeigt die Zersetzung des Reaktionsproduktes mit der nominellen Einwaage Bi_{0,67}Sr_{1,33}O_x(NO₃)_y zwei deutlich unterscheidbare Signale bei 630 und 655 °C. Dies könnte auf die Existenz (mindestens) einer weiteren Phase hindeuten; so zersetzt sich z.B. Sr(NO₃)₂ im Temperaturbereich zwischen 580 bis 640 °C [50].



Abbildung 7.11: DTA/TG-Messungen der Zersetzungen von BiSrO₂NO₃ und des Produkts der Reaktion mit nomineller Einwaage Bi_{0.67}Sr_{1.33}.

Alle Messungen im System Bi-Ca-O-NO₃ zeigten, dass sich die Pulver bei Temperaturen um 550-620 °C in einem einzigen Schritt endotherm zersetzen. Da aber auch die Zersetzungstemperaturen möglicher Nebenphasen wie Ca(NO₃)₂ [50] mit 570-590 °C und Ca(OH)₂ mit 580 °C [116] in diesem Bereich liegen und auch die Existenz von Ca- oder Bi-Ca-Oxiden bei den vorgenommenen DTA/TG-Messungen keinen sichtbaren Effekt hätten, stellt die Zersetzung der Proben in einem Schritt keinen Beweis dar, dass einphasige Pulver vorliegen. Die TG-Kurven der Proben mit den nominellen Einwaagen Bi_{0,86}Ca_{1,14}O_x(NO₃)_y und Bi_{0,67}Ca_{1,33}O_x(NO₃)_y zeigen zudem schwache Gewichtsverluste (\leq 1 %) bei ca. 100 °C. Dies könnte auf die Existenz von $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ hindeuten, das bei diesen Temperaturen sein Kristallwasser verliert [50]. Dies würde auch erklären, warum diese Pulver an Luft hygroskopisch sind.

7.4.5 IR-Messungen

Um die in den Pulverdiffraktogrammen einphasig erscheinenden Präparate in den Systemen Bi-Ca-O-NO₃ und Bi-Sr-O-NO₃ (siehe **Kapitel 7.4.2**) auf nitrat- und/oder wasserhaltige zu Nebenphasen zu überprüfen, wurden IR-Messungen der Verbindungen mit den Einwaagen Bi_{0,67}M_{1,33}O_x(NO₃)_y durchgeführt und mit Messungen der Phasen BiMO₂NO₃ sowie wahrscheinlichen Nebenphasen verglichen.

Abbildung 7.12 zeigt einen Vergleich des Spektrums eines Präparats mit nomineller Einwaage $Bi_{0,67}Ca_{1,33}O_x(NO_3)_y$ mit denjenigen von $BiCaO_2NO_3$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4$ H₂O und $Ca(OH)_2$. Die Spektren von $Bi_{0,67}Ca_{1,33}O_x(NO_3)_y$ und $BiCaO_2NO_3$ ähneln sich stark; es treten allerdings neue oder stärkere Signale auf, deren stärkste bei 1645, 1050 und 830 cm⁻¹ auf die Existenz von $Ca(NO_3)_2 \cdot 4$ H₂O hinweisen. Die übereinstimmenden Lagen der Signale von $Bi_{0,67}Ca_{1,33}O_x(NO_3)_y$ und $Ca(OH)_2$ bei 875 cm⁻¹ deuten auf das Vorhandensein von $(OH)^-$ -Gruppen im Produkt hin.



Abbildung 7.12: IR-Spektren von $BiCaO_2NO_3$ (schwarz), des Produkts der Reaktion mit nomineller Einwaage $Bi_{0,67}Ca_{1,33}$ (rot), von $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ (blau) und $Ca(OH)_2$ (grün).

Abbildung 7.13 zeigt den Vergleich der Spektren eines Präparats mit nomineller Einwaage $Bi_{0,67}Sr_{1,33}O_x(NO_3)_y$, von $BiSrO_2NO_3$ und $Sr(NO_3)_2$. Die Spektren des Oxidnitrats mit der Einwaage $Bi_{0,67}Sr_{1,33}O_x(NO_3)_y$ und von $BiSrO_2NO_3$ ähneln sich zwar (z.B. Signale bei 1060 und 570 cm⁻¹); die zusätzlichen Signale von $Sr(NO_3)_2$ bei 815 bzw. 735 cm⁻¹ sind aber sehr deutlich zu erkennen.



Abbildung 7.13: IR-Aufnahmen von $BiSrO_2NO_3$ (schwarz), des Produkts der Reaktion mit nomineller Einwaage $Bi_{0,67}Sr_{1,33}O_x(NO_3)_y$ (blau) und $Sr(NO_3)_2$ (rot).

7.4.6 Versuche in Argonatmosphäre

Um die Bildung von wasserhaltigen, schlecht kristallinen Nebenphasen wie $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ oder $Ca(OH)_2$ in Pulvern mit der nominellen Einwaage $Bi_{1-x}Ca_{1+x}O_y(NO_3)_z$ zu vermeiden, wurden in einer Handschuhbox α -Bi₂O₃ und wasserfreies $Ca(NO_3)_2$ in den Verhältnissen 1 : 1 und 1 : 2 eingewogen und in Kieselglasampullen gefüllt. Diese wurden evakuiert und anschließend 20 h bei 690 °C erhitzt. Während sich im Falle der Einwaage Bi₁ : Ca₁ das Oxidnitrat BiCaO₂NO₃ sauber und einphasig bildete, konnte bei der Einwaage Bi₁ : Ca₂ im Pulverdiffraktogramm des Reaktionsprodukts wenig CaO als Nebenphase nachgewiesen werden.

7.4.7 Zusammenfassung

Die Oxidnitrate $(Bi,M)_2O_x(NO_3)_y$ (M = Sr, Ca) mit nominell eingewogenen Kationenverhältnissen von Bi^{3+}_{1-x} : M^{2+}_{1+x} (0 $\leq x \leq 0.33$) erschienen in allen Pulverdiffraktogrammen als saubere, einphasige Produkte (diese Beobachtung konnte auch in separat durchgeführten Versuchen in den Systemen Bi-Pb und La-Pb [117] gemacht werden). Dennoch weisen folgende Beobachtungen darauf hin, dass die Oxidnitrate nicht in den eingewogenen Zusammensetzungen vorliegen, sondern in den Pulvern nitrathaltige, röntgenamorphe Nebenphasen enthalten sein müssen:

- Die Indizierungen aller Pulverdiffraktogramme in den quaternären Systemen Bi-Ca-O-N und Bi-Sr-O-N erbrachten mit minimalen Abweichungen die Gitterkonstanten von BiMO₂NO₃. Die Verhältnisse der Reflexintensitäten in den Diffraktogrammen waren annähernd identisch, obwohl theoretische Berechnungen zeigten, dass bei Phasen, deren Zusammensetzung jeweils der nominellen Einwaage entspräche, deutliche Abweichungen zu erwarten wären. Rietveldverfeinerungen der Aufnahmen erbrachten zudem immer ein Verhältnis der Kationen von 1 : 1 (Kapitel 7.4.2).
- DTA-Messungen der Zersetzung von Reaktionsprodukten Sr-reicher Einwaagen zeigten ein zusätzliches endothermes Signal bei 630 ℃. In diesem Temperaturbereich zersetzt sich z.B. Sr(NO₃)₂ (Kapitel 7.4.4).
- IR-Messungen wiesen in M²⁺-reichen Reaktionsprodukten auf Ca(OH)₂ und Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O bzw. Sr(NO₃)₂ als Nebenphasen hin (Kapitel 7.4.5).
- Ca-reiche Produkte zeigten an Luft hygroskopische Eigenschaften.

So oft im Folgenden, insbesondere in **Kapitel 9**, verschiedene intermediäre Phasengemische bei der Darstellung der Bismutcuprate (Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z} auf ihre Zusammensetzung hin analysiert werden, muss also insbesondere bei den nitrathaltigen Phasengemischen darauf geachtet werden, dass die Pulver meist ausschließlich mittels röntgendiffraktometrischer Methoden charakterisiert wurden und neben den aufgezählten kristallinen Verbindungen auch röntgenamorphe Bestandteile enthalten können.

8 Weitere Untersuchungen im System Bi-O-NO₃

Im Zuge der in **Kapitel 7** beschriebenen Darstellungen der neuen Oxidnitrate $BiMO_2NO_3$ sowie bei den in **Kapitel 8** beschriebenen Untersuchungen der Reaktionswege bei der Bildung der supraleitenden Bismutcuprate $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}$ traten bei niedrigen Temperaturen bis 450 °C mehrere definierte Zersetzungsprodukte von Bi $(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ auf. Um die Zusammensetzung und den Nitratgehalt dieser Oxidnitrate bestimmen zu können, wurden DTA/TG-Untersuchungen angestellt; außerdem wurde versucht, die Struktur der Verbindungen so weit möglich zu charakterisieren, was allerdings nur im Falle von Bi₅O₇NO₃ vollständig gelang.

8.1 Zersetzungsprodukte von Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O: Die Phasen BiO_{1+n}(NO₃)_{1-2n}

Vor den hier vorgestellten Untersuchungen waren nur zwei Bismutoxidnitrate bekannt: BiONO₃ [118], dessen Struktur allerdings noch ungelöst ist und dessen Zusammensetzung aus DTA/TG-Untersuchungen bestimmt wurde, sowie Bi₅O₇NO₃ [119], dessen Zusammensetzung ebenfalls durch DTA/TG-Untersuchungen entdeckt wurde. Die falsche Annahme von Kodama, Bi₅O₇NO₃ kristallisiere im gleichen Strukturtyp wie orthorhombisches α -Bi₅O₇I, konnte im Zuge dieser Arbeit korrigiert werden (siehe **Kapitel 8.2**).

8.1.1 DTA/TG

Für DTA/TG-Untersuchungen der Zersetzung von Bi $(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ zu Bi $_2O_3$ wurde Bi $(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ in einem Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch (8 % O₂) mit einer Heizrate von 2 °C/min auf 800 °C erhitzt. Bei niedrigen Temperaturen bis 250 °C findet die sukzessive Abgabe des Kristallwassers und koordinierter Wassermoleküle statt, die zusammen mit den Nitrationen in der Koordinationssphäre der Metallionen liegen [50]. Auf diese Weise bildet sich das Oxidnitrat BiONO₃. Beim weiteren Erhitzen treten zwischen 280 und 530 °C einige deutliche endotherme Effekte auf, die jeweils mit einer Gewichtsabnahme der Probe einhergehen (siehe **Abbildung 8.1**). Dies ist auf die stufenweise Abgabe von NO_x und die damit verbundene Bildung immer nitratärmerer Oxidnitrate BiO_{1+n}(NO₃)_{1-2n} zurückzuführen.



Abbildung 8.1: Ausschnitt aus der DTA/TG-Messung der Zersetzung von Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O (100 % in der TG-Kurve). Einige endotherme Effekte im Temperaturbereich zwischen 280 °C und 530 °C korrespondieren mit der Bildung der Phasen BiO_{1+n}(NO₃)_{1-2n}, wobei n von 0 auf 0,5 ansteigt. α -Bi₂O₃ (n = 0,5) bildet sich bei 530 °C.

Der endotherme Effekt zwischen 280 und 320 °C korrespondiert mit der Zersetzung von BiONO₃ (BiO_{1+n}(NO₃)_{1-2n} mit n = 0), wobei der Massenverlust auf die Bildung eines Oxidnitrats mit der Zusammensetzung Bi₅O₆(NO₃)₃ (n = 0,2) hinweist. Im weiteren Verlauf zersetzt sich die Verbindung unter weiterer NO_x-Abgabe zwischen 370 und 420 °C in Bi₃O₄NO₃ (n = 0,33), zwischen 440 und 470 °C in Bi₅O₇NO₃ (n = 0,4) und schließlich zwischen 500 und 530 °C in (monoklines) α -Bi₂O₃. Nicht mehr in der Abbildung sichtbar sind die Modifikationsübergänge in (kubisches) δ -Bi₂O₃ (bei 730 °C) sowie während der Abkühlphase (die Abkühlrate war ebenfalls 2 °C/min) in (tetragonales) β-Bi₂O₃ (bei 650 °C) und α -Bi₂O₃ (bei 540 °C).

8.1.2 Experimentelles

Die Phasen $BiO_{1+n}(NO_3)_{1-2n}$, deren Zusammensetzungen durch die in **Kapitel 8.1.1** beschriebenen DTA/TG-Daten bestimmt worden war, sollten als einphasige Pulver dargestellt werden, um eine möglichst exakte Charakterisierung der Oxidnitrate zu ermöglichen. Zu diesem Zweck wurde $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ sorgfältig verrieben, in Korundtiegel gefüllt und bei verschiedenen Temperaturen an Luft erhitzt. Die Heizprogramme, die die besten Resultate erbrachten, sind in **Tabelle 8.1** angegeben; die Heizrate betrug bei allen Versuchen 5 °C/min. Da zu diesem Zeitpunkt die meisten Gemische nicht einphasig waren und um eine höhere Kristallinität zu erreichen, wurden die nochmals verriebenen Pulver danach in evakuierte Kieselglasampullen eingebracht und nochmals erhitzt. Die Reaktionen erbrachten stets weiße Pulver; im Falle von $Bi_5O_7NO_3$ auch Einkristalle (siehe **Kapitel 8.2**).

Tabelle 8.1: Heizprogramme zur Bildung der Phasen BiO_{1+n}(NO₃)_{1-2n}.

| Phase | Erhitzen an Luft | Erhitzen in Kieselglasampulle |
|--|------------------|-------------------------------|
| Bi ₅ O ₆ (NO ₃) ₃ | 2 h bei 300 °C | 96 h bei 300 °C |
| $Bi_3O_4NO_3$ | 64 h bei 300 ℃ | 114 h bei 435 ℃ |
| $Bi_5O_7NO_3$ | 24 h bei 400 ℃ | 90 h bei 560 ℃ |

Die so hergestellten Proben wurden anschließend durch DTA/TG-Untersuchungen ihrer Zersetzung an Luft analysiert. Ihre hierdurch errechneten Nitratgehalte stimmten bei allen Proben mit den nach **Kapitel 8.1.1** zu erwartenden Werten überein.

8.1.3 Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen

Die nach den Heizprogrammen in **Tabelle 8.1** dargestellten Oxidnitrate $BiO_{1+n}(NO_3)_{1-2n}$ wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert (die Pulverdiffraktogramme für n = 0,2, 0,33, 0,4 und 0,5 sind in **Abbildung 8.2** dargestellt). Mit steigender Reaktionstemperatur bzw. sinkendem Nitratgehalt der Verbindungen ergaben sich zunehmend saubere und kristalline Produkte.

Die Phase $Bi_5O_6(NO_3)_3$ konnte nie völlig sauber erhalten werden. Es traten stets Fremdreflexe auf, meist von $Bi_3O_4NO_3$ (siehe z.B. Reflexe bei $2\theta = 28,4$ und $31,8^\circ$ in **Abbildung 8.2**). Aufgrund der mangelnden Kristallinität des Produktes und der daraus

resultierenden breiten Reflexe konnte keine erfolgreiche Indizierung der Elementarzelle von $Bi_5O_6(NO_3)_3$ vorgenommen werden.



Abbildung 8.2: Pulverdiffraktogramme der Phasen $BiO_{1+n}(NO_3)_{1-2n}$, welche gemäß der in **Tabelle 8.1** gegebenen Vorschriften dargestellt wurden.

Pulverdiffraktogramme der Phase $Bi_3O_4NO_3$ (n = 0,33) scheinen zwar einphasig zu sein, die Pulver waren jedoch (wie im Falle von n = 0,2) nie kristallin genug, um Verfeinerungen mittels Rietveldberechnungen vorzunehmen. Das Reflexmuster zeigt allerdings Ähnlichkeiten zu denen der bereits bekannten Verbindungen Bi_3O_4X (X = Cl, Br) [120] und $RBi_2O_4NO_3$ (mit R = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb) [121]. Die Struktur dieser Oxidhalogenide und -nitrate beinhaltet M_3O_4 -Schichten, die durch X⁻-Schichten (X = Cl, Br, NO₃) miteinander verbunden sind. Zur Veranschaulichung ist die Elementarzelle von YBi_2O_4NO_3 in **Abbildung 8.3** dargestellt.



Abbildung 8.3: Elementarzelle von $YBi_2O_4NO_3$ (*P*4mm; a = 386,71(1) pm, *c* = 10,1930(3) pm; V = 152,43(1) 10⁶ pm³) [121]. Deutlich sichtbar sind die M₃O₄-Schichten, die durch eine Nitratschicht miteinander verbunden sind.

Von der sehr gut kristallinen Phase Bi₅O₇NO₃ konnten Kristalle erhalten werden, so dass die Struktur dieses Oxidnitrats durch Einkristallstrukturanalyse gelöst werden konnte. Die Pulverdaten dienten in diesem Fall nur zur Verifizierung des Ergebnisses (siehe **Kapitel 8.2**).

8.2 Bi₅O₇NO₃: Synthese und Kristallstruktur

Bi₅O₇NO₃ wurde nach einer Festkörperreaktion in NO_x-Atmosphäre als einphasiges Produkt erhalten. Das Oxidnitrat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen a = 858,46(6) pm, b = 2338,5(2) pm, c = 554,22(4) pm, $\beta = 108,103(8)^\circ$, $V = 1057,5 \cdot 10^6$ pm³. Die Struktur, die mittels Einkristallstrukturanalyse bei 210 K gelöst wurde, besteht aus ${}^2_{\infty}$ [BiO]⁺-Schichten, die durch ${}^1_{\infty}$ [Bi₄O₈]^{4–}-Einheiten und Doppelsäulen von Nitratgruppen miteinander verbunden sind. DTA/TG-Daten sind ebenfalls gegeben.

8.2.1 Experimentelles

Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O wurde in Salpetersäure (2n) gelöst und auf einem heizbaren Magnetrührer bis zur Trockne eingedampft. Die Rückstände wurden sorgfältig verrieben, in Korundtiegel gefüllt und an Luft erhitzt (Heizrate: 5 °C/min; Heizdauer: 24 h bei 400 °C). Zu diesem Zeitpunkt enthielt das Gemisch bereits vor allem Bi₅O₇NO₃, war allerdings noch schwach mit tetragonalem β -Bi₂O₃ verunreinigt. Das sorgfältige verriebene Pulver wurde nun in eine evakuierte Kieselglasampulle eingebracht und erhitzt (Heizrate: 5 °C/min; Heizdauer: 90 h bei 560 °C). Die Reaktion erbrachte ein gut kristallines weißes Pulver und farblose Nadeln. Bi₅O₇NO₃ wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie als einziges Produkt nachgewiesen (siehe **Abbildung 8.3**).

8.2.2 Strukturanalysen

Die Strukturlösung wurde mittels Einkristallanalyse mit dem Programm SHELXL-97 durchgeführt. Angaben zum vermessenen Kristall, zur Datensammlung und Verfeinerung sind in **Tabelle 8.2** aufgeführt. Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter sind in **Tabelle 8.3** gegeben.

| Kristalldaten | |
|---|--|
| Summenformel | Bi ₅ O ₇ NO ₃ |
| Molmasse /g/mol | 1218,903 |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14) |
| | <i>a</i> = 858,46(6) |
| Gitterkonstanten /pm | <i>b</i> = 2338,5(2) |
| | c = 554,22(4) |
| $\beta/^{\circ}$ | 108,103(8) |
| Volumen /10 ⁶ pm ³ | 1057,5(1) |
| Ζ | 4 |
| Theoretische Dichte (g/cm ³) | 7,655 |
| Kristall | Transparente Nadel, |
| | 0,08 x 0,08 x 0,32 mm ³ |
| Datensammlung | |
| Temperatur /K | 210 |
| Wellenlänge /pm | 71,073 (Mo- K_{α} -Strahlung) |
| <i>M</i> /cm ⁻¹ : | 829,7 |
| Scanmodus | Φ |
| 2 0 _{max} /° | 51,48 |
| Gemessene, unabhängige Reflexe | 9471, 1917 |
| Kriterium für I _{obs} , N(hkl) _{gt} | $l_{\rm obs} > 2 \sigma(l_{\rm obs}), 1634$ |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 146 |
| Verfeinerung | |
| Benutztes Programm | SHELXL-97 [122] |
| $R_{\rm gt}(F)$ | 0,029 |
| $wR_{\rm ref}(F^2)$ | 0,072 |

Tabelle 8.2: Kristalldaten, experimentelle Bedingungen der Einkristallanalyse und Struktur-
verfeinerung für $Bi_5O_7NO_3$.

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c |
|-------|------------|------------|------------|------------|
| Bi(1) | 4 <i>e</i> | 0,35795(6) | 0,56139(2) | 0,90567(8) |
| Bi(2) | 4 <i>e</i> | 0,69547(6) | 0,56096(2) | 0,58854(8) |
| Bi(3) | 4 <i>e</i> | 0,34773(6) | 0,81147(2) | 0,88485(8) |
| Bi(4) | 4 <i>e</i> | 0,65266(6) | 0,81261(2) | 0,59869(8) |
| Bi(5) | 4 <i>e</i> | 0,00281(6) | 0,70108(2) | 0,70618(8) |
| O(1) | 4 <i>e</i> | 0,519(1) | 0,7577(4) | 0,791(2) |
| O(2) | 4 <i>e</i> | 0,508(1) | 0,5966(4) | 0,711(2) |
| O(3) | 4 <i>e</i> | -0,144(1) | 0,7557(4) | 0,844(1) |
| O(4) | 4 <i>e</i> | 0,393(1) | 0,8539(4) | 0,568(1) |
| O(5) | 4 <i>e</i> | 0,742(1) | 0,6411(4) | 0,477(1) |
| O(6) | 4 <i>e</i> | 0,538(1) | 0,5285(4) | 0,230(1) |
| O(7) | 4 <i>e</i> | 0,162(1) | 0,7655(4) | 0,608(1) |
| N(1) | 4 <i>e</i> | 0,003(1) | 0,9252(6) | 0,705(2) |
| O(8) | 4 <i>e</i> | -0,066(2) | 0,8891(5) | 0,532(2) |
| O(9) | 4 <i>e</i> | 0,154(2) | 0,9180(6) | 0,837(2) |
| O(10) | 4 <i>e</i> | -0,070(2) | 0,9702(6) | 0,725(2) |

Tabelle 8.3: Wyckoff-Lagen, Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter (in 10^4 pm^2) für Bi₅O₇NO₃.

| Atom | <i>U</i> ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U_{12} | <i>U</i> ₁₃ | U ₂₃ |
|-------|------------------------|-----------------|-----------------|------------|------------------------|-----------------|
| Bi(1) | 0,0123(3) | 0,0120(3) | 0,0100(3) | -0,0006(2) | 0,0022(2) | -0,0008(2) |
| Bi(2) | 0,0138(3) | 0,0115(2) | 0,0089(2) | 0,0001(1) | 0,0019(2) | 0,0005(2) |
| Bi(3) | 0,0114(3) | 0,0128(3) | 0,0084(2) | -0,0009(1) | 0,0022(2) | -0,0006(2) |
| Bi(4) | 0,0110(3) | 0,0129(3) | 0,0085(2) | 0,0007(2) | 0,0023(2) | 0,0006(2) |
| Bi(5) | 0,0120(3) | 0,0117(2) | 0,0090(2) | -0,0001(2) | 0,0032(2) | -0,0001(2) |
| O(1) | 0,011(4) | 0,017(4) | 0,020(4) | 0,007(3) | 0,008(3) | 0,001(4) |
| O(2) | 0,021(5) | 0,014(4) | 0,025(4) | -0,001(3) | 0,013(4) | 0,005(4) |
| O(3) | 0,019(5) | 0,018(4) | 0,009(4) | -0,001(3) | 0,000(3) | 0,004(4) |
| O(4) | 0,019(5) | 0,015(4) | 0,011(4) | 0,004(3) | 0,006(3) | -0,001(4) |
| O(5) | 0,026(5) | 0,016(4) | 0,012(4) | 0,007(3) | 0,001(4) | -0,008(4) |
| O(6) | 0,019(5) | 0,019(4) | 0,010(4) | -0,001(3) | 0,002(3) | 0,004(4) |
| O(7) | 0,013(5) | 0,023(5) | 0,013(4) | 0,005(3) | 0,004(3) | -0,007(4) |
| N(1) | 0,021(7) | 0,023(6) | 0,025(6) | -0,002(5) | 0,008(5) | 0,009(5) |
| O(8) | 0,044(7) | 0,033(6) | 0,030(5) | -0,008(4) | 0,007(5) | -0,005(5) |
| O(9) | 0,036(7) | 0,064(9) | 0,048(7) | -0,020(6) | -0,014(6) | 0,027(7) |
| O(10) | 0,06(1) | 0,044(8) | 0,060(8) | -0,016(6) | 0,005(7) | 0,028(7) |

Ein Vergleich des anhand der Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms (die Berechnungen wurden mit dem Programm PowderCell [115] durchgeführt) mit dem tatsächlich gemessenen (siehe **Abbildung 8.3**) zeigt, dass Bi₅O₇NO₃ als einphasiges Produkt vorliegt.



Abbildung 8.3: Theoretisches (unten) und gemessenes (oben) Pulverdiffraktogramm von $Bi_5O_7NO_3$.

Eine Indizierung der Pulverdaten bei Raumtemperatur ergab folgende Gitterparameter, die gut mit den Ergebnissen der Einkristallmessung übereinstimmen: a = 862,9(7) pm, b = 2334(2) pm, c = 554,4(4), $\beta = 108,16(7)^{\circ}$, $V = 1061(2) \cdot 10^{6}$ pm³.

8.2.3 DTA/TG

Proben von $Bi_5O_7NO_3$ wurden in einem Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch (8% O_2) mit einer Heizrate von 2 °C/min auf 650 °C erhitzt. Die endotherme Zersetzung tritt zwischen 480 °C und 530 °C auf. Als Produkt wurde α -Bi₂O₃ mittels Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert. Die TG-Kurve zeigt einen Massenverlust von ca. 4,4 % (berechnet: 4,4 %).

8.2.4 Diskussion

Ein typisches Strukturelement von Bismutoxidverbindungen sind ${}^{2}_{\infty}$ [BiO]⁺-Schichten mit der Stapelfolge von rotem PbO (Lithargit) [113]. Diese Schichten existieren z.B. in BiOX, wobei sie hier durch zwei X⁻-Schichten (Sillén-X₂-Typ [85]; X = Cl, Br, I) getrennt werden; oder in BiMO₂X, wobei hier eine X⁻-Schicht die ${}^{2}_{\infty}$ [(Bi,M)₂O₂]⁺-Schichten trennt (Sillén-X₁-Typ; M = Sb, Pb, Cd, Ca, Sr, Ba, Li, Na; X = Cl, Br, I, NO₃ [90, 123]). Eine ausführliche Beschreibung der möglichen Schichtabfolgen ist in **Kapitel 7.1** gegeben.

 ${}_{\infty}^{2}$ [BiO]⁺-Schichten liegen ebenfalls in Bi₅O₇NO₃ vor. Pro Elementarzelle gibt es zwei solcher Schichten (bestehend aus den Atomen Bi3, Bi4, Bi5, O1, O3, O7); die parallel zu (010) orientiert sind. Diese Schichten sind durch ${}_{\infty}^{1}$ [Bi₄O₈]⁴⁻-Einheiten (bestehend aus den Atomen Bi1, Bi2, O2, O4, O5, O6) miteinander verbunden, die parallel zu [001] orientiert sind. Die ${}_{\infty}^{2}$ [BiO]⁺-Schichten und ${}_{\infty}^{1}$ [Bi₄O₈]⁴⁻-Einheiten bilden eine Netzwerkstruktur. Die Kanäle innerhalb dieser Struktur sind mit Doppelsäulen von Nitratgruppen gefüllt, die ebenfalls parallel zu [001] orientiert sind; die Nitratgruppen einer der beiden Einzelsäulen sind um ca. 1/2 c relativ zu den Nitratgruppen der anderen Einzelsäule verschoben (Nitratgruppen, die weiter vom Betrachter entfernt sind, sind in **Abbildung 8.5** links heller dargestellt). Die Doppelsäulen der Nitratgruppen und die ${}_{\infty}^{1}$ [Bi₄O₈]⁴⁻-Einheiten alternieren entlang [100].

Die Zusammensetzung des Oxidnitrats $Bi_5O_7NO_3$ ist nach DTA/TG- und massenspektroskopischen Untersuchungen bereits postuliert wurden; seine Anwendung als Anionenaustauscher wurde von Kodama patentiert [124]. Aufgrund von Ähnlichkeiten in den Pulverdiffraktogrammen nahm Kodama an, dass $Bi_5O_7NO_3$ im gleichen Strukturtyp wie orthorhombisches α -Bi₅O₇I kristallisieren würde (*Ibca*, Z = 8, a = 1626,5(2), b = 534,39(6), c = 2302,0(3) pm [125, 126]). Diese Struktur (siehe **Abbildung 8.5** rechts) enthält ebenfalls $^2_{\infty}$ [BiO]⁺-Schichten, die alternierend durch $^1_{\infty}$ [Bi₄O₈]^{4–}-Schichten und Doppelsäulen von Iodidionen miteinander verbunden sind [126]. Eine solche Doppelsäule von Iodidionen ist jedoch um ½ b relativ zur nächsten Doppelsäule verschoben, d.h. (a,b,c) \rightarrow (a+½,b+½,c), so dass in

 α -Bi₅O₇I völlig andere ${}_{\infty}^{1}$ [Bi₄O₈]⁴⁻-Einheiten vorliegen und die Zelle gegenüber der des Oxidnitrats in *a*-Richtung verdoppelt wird.



Abbildung 8.5: Vergleich der Elementarzelle von $Bi_5O_7NO_3$ (links, gesehen von [001]) mit α -Bi_5O_7I (rechts, gesehen von [010]). Weiter entfernte Atome sind heller dargestellt.

9 Neue Syntheserouten für (Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z} in NO_x-Atmosphäre

Die Bismutcuprate (Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}, insbesondere die technisch wichtigen Hochtemperatursupraleiter Bi-2212, (Bi,Pb)-2212 und (Bi,Pb)-2223, können aus wässrigen Lösungen der Metallnitrate dargestellt werden. Die Zersetzung der Nitrate wird industriell durch bestimmte Trocknungstechniken (Spraytrocknen, Gefriertrocknen, Sprühpyrolyse) und nachfolgendes Erhitzen (Kalzinierung) erreicht [4, 49, 56, 57]. Precursormischungen, die durch diese Reaktionen gebildet werden (vgl. **Kapitel 6.1**), werden schließlich zu den gewünschten Bismutcupraten umgesetzt.

Bei diesen Systemen ist es sehr schwierig, die Reaktivität zu kontrollieren, da die Reaktionen bereits bei niedrigen Temperaturen kontinuierliche Zersetzungen und die Bildung zahlreicher intermediärer Phasen beinhalten, von den einige schlecht kristallin oder röntgenamorph vorliegen oder auch noch nicht charakterisiert sind (vgl. **Kapitel 6.2**). Insbesondere im Fall der 2212- und 2223-Phase können solche Reaktionen auch die Bildung von stabilen Oxiden bewirken, die einen kontinuierlichen Reaktionsablauf verlangsamen oder sogar blockieren [65]. Die Parameter Temperatur, Zeit und Sauerstoffgehalt (*T*, *t*, *p*_{O2}) werden deshalb für den Reaktionsprozess als wichtige Werkzeuge betrachtet, um erfolgreiche und vollständige Umsetzungen zu den gewünschten Materialien zu erreichen [61]. Trotz zahlreicher Publikationen über Precursordarstellungen [49, 56, 57, 58, 59, 60] ist eine zuverlässige Darstellungsroute für qualitativ hochwertige Standardprecursoren für 2212- und v.a. 2223-Materialien immer noch ein Thema von bedeutendem wissenschaftlichen Interesse.

Eine Neuerung der im Laufe dieser Arbeit entwickelten Syntheserouten ist die Verwendung einer Stickstoffoxidatmosphäre, in der sich bei Temperaturen um 600-700 °C nitrathaltige Precursoren ausbilden können [127]. Diese Precursoren enthalten neben kupferhaltigen Phasen die Oxidnitrate BiMO₂NO₃, deren separate Darstellung und Charakterisierung in **Kapitel 7** beschrieben wurde. Diese Oxidnitrate werden im Verlauf der Reaktionen gezielt stabilisiert und treten als reaktive Materialien auf, die in der Lage sind, bei entsprechend gewählten Prozessparametern (*T*, *t*, p_{NOx}) Bi-, Pb-, Ca- und Sr-Kationen beherbergen zu können. Die Oxidnitrate BiMO₂NO₃ können unter

bestimmten Bedingungen NO_x abgeben und aufnehmen, und es ist abhängig von Temperatur und NO_x-Druck sogar möglich, ihre Bildung aus den Oxiden zu erreichen.

In den **Abbildungen 9.1** bis **9.3** ist dargestellt, auf welche Weise die Versuche im Labor in drei Schritten vorgenommen wurden und wie der NO_x-Druck kontrolliert wurde. Zuerst werden die Edukte als festes Gemisch von Nitraten (oder auch Oxiden und Nitraten) der entsprechenden Kationen im jeweiligen Verhältnis in einem Korundtiegel vorgelegt (siehe **Abbildung 9.1**; die grüne Farbe rührt von Cu(NO₃)₂ · 4 H₂O her). Dann werden die Gemische einige Stunden in einer offenen Kieselglasröhre, dem sogenannten Staurohr (V \approx 30 cm³; gemäß des kleinen Maßstabs des 2201-Versuchs wurde dort ein kleineres Kieselglasrohr verwendet), an Luft auf 200-250 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Zu Beginn der Reaktion entweichen Wasser und Stickstoffoxide (NO_x). Während dieses Vorgangs beginnt auch die Zersetzung der Bismut- und Kupfernitrate.



Abbildung 9.1: Edukte als festes Gemisch von Nitraten (oder auch Oxiden und Nitraten) der entsprechenden Kationen im jeweiligen Verhältnis; offenes System an Luft.

Anschließend wird das System geschlossen und auf Temperaturen von bis zu 800 °C erhitzt. Bei der Zersetzung der Nitrate bildet sich eine rotbraune Atmosphäre von Stickstoffoxiden mit einem Gesamtdruck von ca. 1 bar aus, in der sich als nitrathaltige Precursoren die Oxidnitrate BiMO₂NO₃ und kupferhaltige Nebenphasen bilden, z.B. CuO; dies erklärt die schwarze Farbe des Gemisches (siehe **Abbildung 9.2**). Der Gesamtdruck im System kann durch ein Druckventil kontrolliert werden.



Abbildung 9.2: Nitrathaltiger Precursor, bestehend aus BiMO₂NO₃ und kupferhaltigen Nebenphasen, im geschlossenen System in NO_x-Atmosphäre.

Bei Erreichen von Temperaturen zwischen 800 °C und 850 °C wird das Staurohr belüftet und die NO_x-Atmosphäre abgelassen. Nach Tempern des Produkts an Luft wird abgekühlt und die Probe dem Staurohr entnommen.



Abbildung 9.3: Fertiges Produkt $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}$ nach Ablassen der NO_{x^-} Atmosphäre und Tempern im offenen System an Luft.

9.1 Synthese von Bi-2201

In diesem Kapitel soll die Darstellung von $Bi_2Sr_2CuO_{6+z}$ (Bi-2201) nach einer neu entwickelten Route beschrieben werden, bei der $BiSrO_2NO_3$ und CuO als Bestandteile eines nitrathaltigen Precursors in einer NO_x -Atmosphäre im Staurohr zur Reaktion gebracht werden.



Abbildung 9.4: Vergleich der Elementarzellen von $BiSrO_2NO_3$ und Bi-2201 (eingezeichnet sind die CuO_6 -Oktaeder der Cupratschichten).

Für Bi-2201 als einfachstes Beispiel von $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}$ (n = 1; kein Calcium; Bismut und Strontium im Verhältnis 1 : 1) ist die strukturelle Verwandtschaft

des Supraleiters und des Oxidnitrats BiMO₂NO₃ besonders offensichtlich (siehe **Abbildung 9.4**), sowohl was den schichtartigen Aufbau (wobei im Oxidnitrat die Bi-Sr-O-Schichten durch Nitratschichten, in Bi-2201 durch Cupratschichten getrennt sind) als auch die ähnliche Länge der kurzen Gitterkonstanten betrifft (BiSrO₂NO₃: b = 567,62(1), c = 582,40(1) pm; orthorhombisches Bi-2201: a = 536,2(3), b = 537,4(1) pm [128]).

Ein sauberer und schneller Reaktionsweg zur Darstellung von 2201 ist ebenso für die technisch bedeutenderen 2212- und 2223-Phasen wichtig, da auf dem Weg zu ihrer Bildung immer auch 2201 ein intermediäres Produkt im Precursor darstellt. Im Sinne des Interkalationsmodells werden 2212 und schließlich 2223 gebildet, indem durch Einschiebungsreaktionen zusätzliche CaCuO₂-Schichten in die Struktur eingebracht werden (siehe auch **Kapitel 6**).

9.1.1 Experimentelles

Ein festes Gemisch (1-2 g) von Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O, Sr(NO₃)₂ und Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O mit der molaren Zusammensetzung 2:2:1 wurde sorgfältig in einem Achatmörser verrieben. Die Reaktionen wurden in einem Korundtiegel durchgeführt, der sich in einem geschlossenen Reaktionsgefäß befand. Im Labor wurde als Reaktionsgefäß ein Quarzrohr verwendet, wobei es durch ein Druckventil ermöglicht wurde, einen gewissen NO_x-Druck während der Reaktion aufrechtzuerhalten. Gemäß des kleinen Maßstabs dieses Versuchs (ca. 2 g) wurde ein kleines Kieselglasrohr (Länge = 320 mm, Durchmesser = 12 mm) hierzu am unteren Ende erhitzt und das obere Ende durch einen Stopfen verschlossen.

Die Reaktivität des Systems bzw. der Phasenbestand des Gemischs wurde bei bestimmten Temperaturen schrittweise untersucht, um gute Bedingungen für die Synthese von $Bi_2Sr_2CuO_{6+z}$ zu finden. Die Gemische wurden bei den entsprechenden Temperaturen für eine bestimmte Zeit erhitzt und danach durch Abschalten des Ofens auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Phasenzusammensetzungen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Danach wurde das Material wieder bei der vormaligen Temperatur in den heißen Ofen eingebracht und für den nächsten Reaktionsschritt erhitzt. Es wurden zahlreiche Experimente durchgeführt, um jeden einzelnen Reaktionsschritt zu reproduzieren und die miteinander konkurrierenden Reaktionen unter verschiedenen Bedingungen zu analysieren. Untersuchungen der Zersetzungsreaktionen wurden in Luft oder Stickstoff mittels DTA/TG durchgeführt, wobei Heizraten von 2 °C/min verwendet wurden. Magnetische Messungen der Bi-2201-Proben wurden zwischen Raumtemperatur und 4 K vorgenommen.

9.1.2 Reaktionsweg

Um die Reaktivität im System Bi-Sr-Cu-N-O zu untersuchen, wurde das Gemisch der Metallnitrate $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ und $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ in einem Korundtiegel schrittweise erhitzt. Die gesamte Reaktion lässt sich in vier Schritte einteilen:

1. Während des ersten Reaktionsschritts wurde das feste Gemisch im offenen System an Luft von Raumtemperatur mit einer Heizrate von 4 °C/min auf 250 °C erhitzt. Die wässrigen Nitrate verflüssigten sich dabei in ihrem eigenen Kristallwasser und wurden auf diese Weise homogenisiert. Durch die Abgabe einer gewissen Menge an Stickstoffoxiden und Wasser wurde das Gemisch während des Heizvorgangs wieder fest. Das hellgraue Pulvergemisch bestand aus Sr(NO₃)₂, CuO und teilweise zersetztem Bismutnitrathydrat.

In Übereinstimmung mit Untersuchungen zur thermischen Zersetzung, die aus DTA/TG-Experimenten für Bi $(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ (siehe **Kapitel 8.1**) und Cu $(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ [50] bekannt waren, können die bei diesem Schritt auftretenden Reaktionen folgendermaßen beschrieben werden:

$$\begin{array}{l} \mathsf{Bi}(\mathsf{NO}_3)_3 \cdot 5 \ \mathsf{H}_2\mathsf{O} \to \mathbf{Bi}\mathbf{ONO}_3 \cdot \mathsf{H}_2\mathbf{O} + 2 \ \mathsf{HNO}_3 + 3 \ \mathsf{H}_2\mathsf{O} \\ \\ 4 \ \mathsf{Cu}(\mathsf{NO}_3)_2 \cdot 3 \ \mathsf{H}_2\mathsf{O} \to \mathsf{Cu}(\mathsf{NO}_3)_2 \cdot 3 \ \mathsf{Cu}(\mathsf{OH})_2 + 6 \ \mathsf{HNO}_3 + 6 \ \mathsf{H}_2\mathsf{O} \\ \\ \\ \mathsf{Cu}(\mathsf{NO}_3)_2 \cdot 3 \ \mathsf{Cu}(\mathsf{OH})_2 \to 4 \ \mathbf{CuO} + 2 \ \mathsf{HNO}_3 + 2 \ \mathsf{H}_2\mathsf{O} \end{array}$$

Nur Sr(NO₃)₂ blieb unter den genannten Bedingungen vollständig unzersetzt. Ohne Reaktionspartner bleibt Sr(NO₃)₂ bis zu Temperaturen oberhalb von 500 $^{\circ}$ C stabil [51].

2. Für den folgenden Reaktionsschritt wurde die Probe verrieben, mit einem Korundtiegel in das geschlossene Reaktionsgefäß eingebracht und von 250 $^{\circ}$ auf 650 $^{\circ}$ erhitzt (Heizrate ca. 2 $^{\circ}$ /min). Nach 4 h bei dieser Temperatur wurde ein kaffeebraunes Pulver erhalten. Das Pulverdiffraktogramm des Produkts zeigt ein Gemisch von BiSrO₂NO₃ und CuO (siehe **Abbildung 9.5**).



Abbildung 9.5: Das Pulverdiffraktogramm nach der Reaktion bei 650 °C im geschlossenen Staurohr zeigt BiSrO₂NO₃ und CuO (oben). Das Pulverdiffraktogramm von reinem BiSrO₂NO₃ ist zum Vergleich ebenfalls gegeben (unten). CuO-Reflexe sind mit einem "x" gekennzeichnet.

Nach eigenen (in **Kapitel 8.1** näher erläuterten) DTA/TG-Untersuchungen erfolgt die Zersetzung von Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O über eine schrittweise Abgabe von NO_x, die mit der Bildung einiger deutlich unterscheidbarer Phasen BiO_{1+n}(NO₃)_{1-2n} (mit n = 0 bis n = 0,5 für α -Bi₂O₃) im Temperaturbereich zwischen 280 und 550 °C einhergeht (siehe **Abbildung 9.1**). Darstellungen von BiSrO₂NO₃ wurden durch getrennt durchgeführte Reaktionen im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 650 °C in geschlossenen Kieselglasröhren untersucht, indem teilweise zersetzte Bismutoxidnitrate (aus Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O bei 500 °°C dargestellt) und trockenes Sr(NO₃)₂ eingesetzt wurden. Die Zusammensetzung der verwendeten BiO_{1+n}(NO₃)_{1-2n}-Phase konnte durch DTA/TG-

Untersuchungen mit n = 0,4 bestimmt werden (**Abbildung 9.1**); es handelte sich somit um das in **Kapitel 8.2** näher beschriebene $Bi_5O_7NO_3$.

$$BiO_{1+n}(NO_3)_{1-2n} + Sr(NO_3)_2 \rightarrow BiSrO_2NO_3 + 2-2n NO_x$$

Die Bildung von Oxiden (außer CuO) wurde während der Reaktion durch die NO_x-Atmosphäre unterbunden. So wird z.B. Bi₂O₃ in BiSrO₂NO₃ umgewandelt, sobald es mit Sr(NO₃)₂ in einem geschlossenen Reaktionsgefäß auf 700 °C erhitzt wird.

$$\frac{1}{2}$$
 Bi₂O₃ + Sr(NO₃)₂ \rightarrow BiSrO₂NO₃ + NO_x

Zusätzlich wurde eine Synthese von $BiSrO_2NO_3$ aus den Oxiden erfolgreich durchgeführt: Das Oxidgemisch, das hauptsächlich aus $Bi_2Sr_2O_5$, $Bi_{0,75}Sr_{0,25}O_{1,36}$ und $BiSr_3O_{5,4}$ bestand, wurde vorbereitet, indem Bi_2O_3 und $Sr(NO_3)_2$ bei 700 °C an Luft erhitzt wurden. Nachdem dieses Oxidgemisch in einer NO_x -Atmosphäre bei 600 °C erhitzt worden war, wurde $BiSrO_2NO_3$ als einziges Reaktionsprodukt erhalten.

3. Für den dritten Reaktionsschritt wurde die Temperatur im geschlossenen Reaktionsgefäß innerhalb von 2 h mit einer Heizrate von ca. 1 °C/min von 650 °C auf 800 °C erhitzt. Nach weiteren 2 h bei 800 °C wurde das Reaktionsgefäß geöffnet, wodurch die Probe unter kontinuierlicher Abgabe von NO_x in Luft abkühlte. Das schwarze Reaktionsprodukt, das sich bei dieser Reaktion bildete, konnte im SQUID-Magnetometer als paramagnetische Substanz und durch das Pulverdiffraktogramm als Bi₂Sr₂CuO_{6+z} (**Abbildung 9.6**) [129] identifiziert werden, wobei das IR-Spektrum keine Spuren von Nitratrückständen zeigte.

$$2 BiSrO_2NO_3 + CuO \rightarrow Bi_2Sr_2CuO_{6+z} + 2 NO_x$$

In einem gesondert durchgeführten Experiment wurde die thermische Zersetzung von reinem $BiSrO_2NO_3$ zu $Bi_2Sr_2O_5$ an Luft bei ca. 600 °C beobachtet (**Abbildung 7.5**).

$$2 \operatorname{BiSrO}_2\operatorname{NO}_3 \to \operatorname{Bi}_2\operatorname{Sr}_2\operatorname{O}_5 + 2 \operatorname{NO}_x$$

Reaktionen von BiSrO₂NO₃ mit CuO im Temperaturbereich zwischen 650 $^{\circ}$ C und 800 $^{\circ}$ C an Luft erbrachten als Produkt ebenfalls das gewünschte Bi-2201; allerdings blieb die Bildung unvollständig. Bi₂Sr₂O₅ und CuO fielen als Nebenprodukte an.

4. Während des letzten Reaktionsschritts wurde $Bi_2Sr_2CuO_{6+z}$ im offenen System an Luft mit einer Heizrate von 2 °C/min von 800 °C auf 850 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 4 h gehalten. Das leicht gesinterte schwarze Produkt (Bi-2201 [130]), dessen Pulverdiffraktogramm in **Abbildung 9.6** unten abgebildet ist, zeigte keine optische Veränderung gegenüber dem bei 800 °C erhitzten Pulver und wies eine kritische Temperatur von T_c ≈ 8 K auf (**Abbildung 9.7**).



Abbildung 9.6: Pulverdiffraktogramme des dargestellten Bi-2201 nach Erhitzen bei 800 ℃ an Luft (oben) und nach dem letzten Reaktionsschritt bei 850 ℃ an Luft (unten).

Die Pulverdiffraktogramme der beiden Bi-2201-Phasen in **Abbildung 9.6** zeigen nur geringe Abweichungen voneinander. DTA/TG-Untersuchungen zufolge beinhaltete der letzte Reaktionsschritt einen geringfügigen Massenverlust, aus dem auf einen niedrigeren Sauerstoffgehalt des Produktes $Bi_2Sr_2CuO_{6+z}$ geschlossen werden kann (**Abbildung 9.8**), wie er bereits bei anderen sauerstoffreichen Bi-2201-Phasen beobachtet wurde [131].



Abbildung 9.7: Magnetische Suszeptibilität gegen Temperatur (FC = Field-Cooled-Signal, ZFC = Zero-Field-Cooled-Signal) für Bi-2201 nach dem letzten Reaktionsschritt bei 850 ℃ an Luft (B = 20 G).



Abbildung 9.8. DTA/TG-Analyse des endothermen Massenverlustes von Bi-2201 während des letzten Reaktionsschritts bei 850 °C an Luft.
9.1.3 Effektive Synthese von Bi-2201

Eine effektive Umsetzung einer Probe (1 g) der eingesetzten Metallnitrate wurde folgendermaßen durchgeführt: Die festen Nitrate wurden in einem Korundtiegel durch die Bildung einer Schmelze homogenisiert, indem das Gemisch 1 h bei 250 °C erhitzt wurde. Der abgekühlte Tiegel wurde nun in das geschlossene Reaktionsgefäß eingebracht, innerhalb von vier Stunden von 250 °C auf 650 °C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur gehalten, bevor die Temperatur innerhalb 1 h auf 800 °C erhöht wurde. Nach 2 h bei 800 °C wurde das Gefäß geöffnet, wodurch NO_x kontinuierlich entweichen konnte, während die Probe innerhalb 20 min von 800 °C auf 850 °C erhitzt wurde. Das dargestellte Bi-2201 wurde bei dieser Temperatur weitere 4 h an Luft getempert.

9.1.4 Zusammenfassung

Es wurde eine neue Syntheseroute für die Reaktion der festen Nitrat(hydrat)e von Bi, Sr und Cu im molaren Verhältnis 2:2:1 beschrieben, die als Reaktionsprodukt Bi-2201 erbringt. Nach Homogenisierung durch Schmelzen der Edukte und der Abgabe einer bestimmten Menge an NO_x beginnt die Bildung des nitrathaltigen Precursors. Durch den Prozessparameter p_{NOx} kann die Reaktivität des Systems kontrolliert werden, so dass im Zuge einer "Flaschenhals"-Reaktion in NO_x-Atmosphäre nur BiSrO₂NO₃ und CuO entstehen. Dieses Precursorengemisch eignet sich für einfache und vollständige Umwandlungsreaktionen zu Bi-2201.

Die Schlüsselverbindung für die Bildung von Bi-2201 ist die neue Verbindung BiSrO₂NO₃, die im Zuge dieser Arbeit erstmals synthetisiert und deren Struktur charakterisiert werden konnte (siehe **Kapitel 7**). Diese Verbindung ist in der Lage, NO_x bei geeigneten Temperatur- und Druckbedingungen reversibel abzugeben und aufzunehmen. Beim Erhitzen an Luft zersetzt sich BiSrO₂NO₃ bei ca. 600 °C endotherm zu Bi₂Sr₂O₅. BiSrO₂NO₃ ist jedoch thermisch sehr stabil, sobald ein gewisser NO_x-Druck im geschlossenen System vorliegt. In separat durchgeführten Versuchen wurde sogar beim Erhitzen bis auf Temperaturen um 800 °C BiSrO₂NO₃ als einphasiges Produkt erhalten, wenn im geschlossenen System bis auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Experimente haben gezeigt, dass nicht nur Nitratmischungen, sondern auch Oxide in Oxidnitrate umgewandelt werden können, wenn ein ausreichender NO_x -Druck vorliegt. Weniger reaktive Oxide, die die quantitative Umsetzung zu Bi-2201 behindern könnten, treten somit nicht bei Reaktionen auf, die nach der hier vorgestellten Syntheseroute in NO_x -Atmosphäre stattfinden.

9.2 Synthese von Bi-2212 und (Bi,Pb)-2212

 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+z}$ (2212) weist einige in der Praxis wichtige Vorteile gegenüber $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+z}$ (2223) auf. So ist die Darstellung der 2212-Phase leichter durchführbar, da das Material innerhalb eines großen Bereichs von Zusammensetzungen und Darstellungstemperaturen stabil bleibt. Außerdem kann das Wachstum der Phase in Silberbandleitern leichter kontrolliert werden als das der 2223-Phase [132, 133].

Darstellungen der 2212-Phase sind für verschiedene Zusammensetzungen, Edukte und Methoden vorgestellt worden [58, 64, 134, 135]. Die höchsten Werte für T_c werden bei strontiumreichen (Sr : Ca = 2,2 : 0,8) 2212-Phasen und in reduzierenden Sinteratmosphären erwartet [136, 137].

Wie auch bei der in **Kapitel 9.1** beschriebenen Synthese von Bi-2201 wird die 2212-Phase hier nach einer neuen Methode, dem Staurohrprozess, dargestellt, wobei die Reaktivität durch die Ausbildung einer NO_x-Atmosphäre kontrolliert und intermediär ein nitrathaltiger Precursor gebildet wird. Solche Precursoren enthalten die in **Kapitel 7** beschriebenen multinären Oxidnitrate BiMO₂NO₃ mit M = (Pb,) Sr und Ca (für Bi-2201: M = Sr). Es wurden bleifreie und -haltige 2212-Phasen dargestellt.

9.2.1 Experimentelles

Gemische (2-3 g) von Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O, PbO, SrCO₃, CaCO₃ und CuO wurden gemäß der Zusammensetzungen Bi_{2,13}Sr_{1,87}Ca_{1,0}Cu_{2,0}O_x und Bi_{1,80}Pb_{0,33}Sr_{1,87}Ca_{1,0}Cu_{2,0}O_x in 2n HNO₃ gelöst. Die Lösungen wurden auf einem heizbaren Magnetrührer bis zur Trockne eingedampft und in Korundtiegel gefüllt. Die Korundtiegel wurden nun in ein mit einem Druckventil ausgestattetes Kieselglasrohr, das Staurohr (V \approx 30 cm³), eingebracht. Die Reaktivitäten wurden untersucht, indem die Edukte von Raumtemperatur auf bis zu 850 °C erhitzt wurden. Auf diese Weise sollten Reaktionsbedingungen bestimmt werden, welche die Darstellungen von Bi-2212 und (Bi,Pb)-2212 begünstigen. Die jeweiligen Reaktionstemperaturen (siehe **Abbildungen 9.9** und **9.14**) wurden aufgrund der Bildungs- und Zersetzungstemperaturen der beteiligten (Oxid-)Nitrate gewählt. Diese Temperaturen wurden entweder der Literatur

[50] oder den Ergebnissen eigener DTA/TG-Untersuchungen entnommen (zur Zersetzung von $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ siehe **Kapitel 8.1**).

allen Die Gemische wurden bei angegebenen Temperaturen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht, um Phasenzusammensetzungen und den Reaktionsfortschritt zu überprüfen. Für ausgewählte intermediäre Phasen der Zusammensetzung BiMO₂NO₃ wurden Gitterparameter verfeinert. Die Eichkurven für BiSr_xCa_{1-x}O₂NO₃ und BiPb_xCa_{1-x}O₂NO₃ (Abbildungen 9.10 und 9.15) wurden mit den Ergebnissen getrennt dargestellter Proben (nominelle Zusammensetzungen mit x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 und 1,0) aufgetragen. Weiterhin wurden für Bi-2212 und (Bi,Pb)-2212 Messungen der magnetischen Suszeptibilität im Temperaturbereich zwischen 5 K und 120 K vorgenommen.

9.2.2 Synthesen

Detaillierte Reaktionswege werden in den **Abbildungen 9.9** und **9.14** gezeigt, die eine komplette Aufzählung aller mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesenen kristallinen Phasen beinhalten, welche während der schrittweisen Behandlung der Gemische auftraten. Es sollte beachtet werden, dass diese Schemata Reaktionswege bei langwierigem Erhitzen der Materialien wiedergeben (und somit kein Rezept für eine effektive Synthese; vgl. hierzu **Kapitel 9.2.5**).

Der Reaktionsfortschritt kann in drei wichtige Abschnitte gegliedert werden. Reaktionen, die in NO_x-Atmosphäre stattfanden, sind in den **Abbildungen 9.9** und **9.14** grau unterlegt. Jedes intermediäre Gemisch ist nummeriert, um als Referenz im folgenden Text zu dienen.

9.2.3 Reaktionsweg für Bi-2212

4.1 Zu Beginn der Reaktion entweichen Wasser und Stickstoffoxide (NO_x). Das feste Gemisch wird im offenen System von Raumtemperatur auf 200 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Während dieses Vorgangs beginnt die Zersetzung der Bismut- und Kupfernitrate:

 $\begin{aligned} \mathsf{Bi}(\mathsf{NO}_3)_3 \cdot 5 \ \mathsf{H}_2\mathsf{O} &\rightarrow \mathbf{BiONO}_3 \cdot \mathsf{H}_2\mathsf{O} + 2 \ \mathsf{HNO}_3 + 3 \ \mathsf{H}_2\mathsf{O} \\ 4 \ \mathsf{Cu}(\mathsf{NO}_3)_2 \cdot 3 \ \mathsf{H}_2\mathsf{O} &\rightarrow \mathbf{Cu}(\mathsf{NO}_3)_2 \cdot 3 \ \mathsf{Cu}(\mathsf{OH})_2 + 6 \ \mathsf{HNO}_3 + 6 \ \mathsf{H}_2\mathsf{O} \end{aligned}$



Nur $Sr(NO_3)_2$ und $Ca(NO_3)_2$ bleiben nach diesem ersten Reaktionsschritt unzersetzt (Produkt 1 in **Abbildung 9.9**).

Abbildung 9.9: Reaktionsschema der Darstellung von Bi-2212 durch das Erhitzen der festen Nitrate von Bi, Sr, Ca, Cu im molaren Verhältnis 2,13:1,87:1,0:2,0. Alle aufgeführten Verbindungen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert. Reaktionen, die in einer NO_x-Atmosphäre stattfanden, sind grau hinterlegt. Die Nummern dienen dazu, alle (intermediären) Reaktionsprodukte zu kennzeichnen.

4.2 Während der nächsten Reaktionsschritte (Produkte Nr. 2-7, siehe **Abbildung 9.9**) wurde die Probe von 200 °C auf 820 °C in einem geschlossenen Reaktionsgefäß (Staurohr) erhitzt, wodurch sich eine NO_x-Atmosphäre ausbildete. Die Drücke im System, die durch ein Druckventil kontrolliert werden konnten, betrugen nicht viel mehr als 1 bar. Nach 14 h bei 450 °C bildet sich das Oxidnitrat BiCaO₂NO₃ aus BiONO₃ · H₂O und Ca(NO₃)₂; Cu(NO₃)₂ hat sich bereits vollständig zu CuO zersetzt (Produkt Nr. 2 in **Abbildung 9.9**):

 $BiONO_3 \cdot H_2O + Ca(NO_3)_2 \xrightarrow{450 \circ C, -NO_x} BiCaO_2NO_3 + H_2O$

 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 \ Cu(OH)_2 \xrightarrow{450\,^\circ C} 4 \ \textbf{CuO} + 2 \ HNO_3 + 2 \ H_2O$

Das noch unzersetzte Sr(NO₃)₂ wird im folgenden kontinuierlich in das tetragonale BiCaO₂NO₃ eingebaut, während auf 550 °C und 650 °C erhitzt wird. Der Einbau von Strontium führt zu einer orthorhombischen Verzerrung von BiSr_xCa_{1-x}O₂NO₃ und einer deutlichen Zunahme des Volumens von $2 \cdot 221 = 442$ auf $471 \cdot 10^6$ pm³, wie in **Tabelle 9.1** gezeigt ist. Der Wert für x in BiSr_xCa_{1-x}O₂NO₃ kann anhand der in **Abbildung 9.10** abgebildeten Eichkurve geschätzt werden.

Tabelle 9.1: Gitterkonstanten (in pm) und Zellvolumina (in 10⁶ pm³) der verschiedenen Oxidnitrate im Laufe der Reaktion.

| Phase | Nr. | Gitterkonstante | n | | | V |
|---|----------|-------------------------------|----------------|--------|---------------|-----------|
| Synthese von Bi-2212 | | | | | | |
| BiCaO ₂ NO ₃ ^a | 2 | a = b = 394,5(2) |) C = | = 1421 | (3) | 221,1(7) |
| BiSr _x Ca _{1-x} O ₂ NO ₃ ^b | 3 | <i>a</i> = 1417(1) | b = 570,5(6 | 6) (| c = 573,0(4) | 463(1) |
| (Bi,Sr,Ca) ₂ O ₂ NO ₃ ^b | 4 | <i>a</i> = 1437,1(5) | b = 566, 5(2 | 2) (| c = 578,7(3) | 471,1(4) |
| BiSr _x Ca _{1-x} O ₂ NO ₃ ^b | 5 | <i>a</i> = 1437(3) | b = 564,9(7) | 7) (| c = 569, 3(5) | 462(2) |
| BiSr _x Ca _{1-x} O ₂ NO ₃ ^b | 6 | <i>a</i> = 1421(2) | b = 560,9(5) | 5) d | c = 563, 3(4) | 448,8(9) |
| BiCaO ₂ NO ₃ ^a | 7 | a = b = 396(1) | <i>C</i> = | = 1425 | (1) | 223(3) |
| Synthese von (Bi,Pb)-2212 | | | | | | |
| BiCaO ₂ NO ₃ ^a (siehe Kar | oitel 7) | <i>a</i> = <i>b</i> = 396,337 | (5) <i>c</i> = | = 1412 | ,83(3) | 221,93(1) |
| BiPb _x Ca _{1-x} O ₂ NO ₃ ^a | 2 | a = b = 396,2(2) |) <i>C</i> = | = 1438 | (4) | 226(2) |
| (Bi,Pb,Ca) ₂ O ₂ NO ₃ ^a | 3 | a = b = 394,9(3) |) <i>C</i> = | = 1434 | (1) | 223,7(3) |
| (Bi,Pb,Sr,Ca) ₂ O ₂ NO ₃ ^b | 4 | <i>a</i> = 1428(2) | b = 564,0(4 | 4) d | c = 568,7(6) | 458(1) |
| (Bi,Pb,Sr,Ca) ₂ O ₂ NO ₃ ^b | 5 | a = 1442(2) | b = 566,9(5) | 5) d | c = 578,6(5) | 473(1) |
| (Bi,Pb,Sr,Ca) ₂ O ₂ NO ₃ ^b | 6 | <i>a</i> = 1445(7) | b=567(2) | C | c = 571(1) | 468(4) |

^{*a*} tetragonal, *I*4/*mmm*, Z = 2

^b orthorhombisch, *Cmmm*, Z = 4



Abbildung 9.10: Eichkurve für $BiSr_xCa_{1-x}O_2NO_3$; aufgetragen ist das Volumen der Elementarzelle gegen die Zusammensetzung (x) von $BiSr_xCa_{1-x}O_2NO_3$. Die Referenzwerte stammen von separat dargestellten Proben mit nominellen Zusammensetzungen von x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 und 1,0 (verfeinert aus den jeweiligen Pulverdiffraktogrammen).

Der nitrathaltige Precursor, der bei 650 °C entsteht, liegt in einer recht einfachen Zusammensetzung vor; er besteht aus (Bi,Sr,Ca)₂O₂NO₃ und CuO (Produkt Nr. 4 in **Abbildung 9.9**), wie das Pulverdiffraktogramm in **Abbildung 9.11** zeigt.

Die Zersetzung des nitrathaltigen Precursors beginnt bei 700 $^{\circ}$ C, wobei sich 2201 bildet (Produkt Nr. 5). Indem Calcium abgegeben wird, bilden sich bei 750 $^{\circ}$ C Ca_{0,85}CuO₂ und CuO (Produkt Nr. 6):

2,5 (Bi,Sr,Ca)₂O₂NO₃ + x CuO
$$\xrightarrow{750-800^{\circ}C, -NO_{x}}$$
 Bi₂Sr₂CuO₆ + x Ca_{0.85}CuO₂

Diese beiden Verbindungen bilden bereits bei 800 ℃ 2212 (Produkt Nr. 7 in **Abbildung 9.9**). Außerdem liegt im Phasengemisch BiCaO₂NO₃ vor. Die vollständige Zersetzung der Nitrate beginnt, sobald nach 7 h bei 820 ℃ die NO_x-Atmosphäre abgelassen wird.



Abbildung 9.11: Pulverdiffraktogramme des bei 650 °C erhaltenen nitrathaltigen Precursors, der (Bi,Sr,Ca)₂O₂NO₃ und CuO enthält (oben, Phasenbestand Nr. 4 aus **Abbildung 9.9**) und von getrennt dargestelltem BiSrO₂NO₃ (unten).

4.3 Nach 1 h bei 820 °C an Luft bildet sich 2212 als dominante Phase (Produkt Nr. 8):

 $\mathsf{Bi}_2\mathsf{Sr}_2\mathsf{CuO}_6 + \mathsf{Ca}_{0,85}\mathsf{CuO}_2 \xrightarrow{\phantom{\mathsf{S00}^\circ\mathsf{C}}} \mathbf{Bi}_2\mathbf{Sr}_2\mathbf{CaCu}_2\mathbf{O}_8$

Nach 18 h bei 850 °C liegt im Produkt (Nr. 9) neben 2212 nur noch eine geringe Menge an 2201 vor; CuO ist nur noch sehr schwach im Pulverdiffraktogramm (siehe **Abbildung 9.12** erkennbar. Die Sprungtemperatur des dargestellten Bi-2212 beträgt $T_c \approx 84$ K (siehe **Abbildung 9.13**).



Abbildung 9.12: Pulverdiffraktogramm von Bi-2212 nach Erhitzen bei 850 ℃ (Produkt Nr. 9 in **Abbildung 9.9**).



Abbildung 9.13: Magnetische Suszeptibilität gegen Temperatur (FC = Field-Cooled-Signal, ZFC = Zero-Field-Cooled-Signal) für Bi-2212 (durchgezogene Linien) und (Bi,Pb)-2212 (gestrichelte Linien) nach 18 h bei 850 $^{\circ}$ C an Luft (B = 20 G).

9.2.4 Reaktionsweg für (Bi,Pb)-2212

Die Darstellung von (Bi,Pb)-2212 wird im Reaktionsschema in **Abbildung 9.14** gezeigt. Die Reaktionen können auf gleiche Weise wie für bleifreies Bi-2212 durchgeführt werden.



Abbildung 9.14: Reaktionsschema der Darstellung von (Bi,Pb)-2212 durch das Erhitzen der festen Nitrate von Bi, Pb, Sr, Ca, Cu im molaren Verhältnis 1,8:0,33:1,87:1,0:2,0. Alle aufgeführten Verbindungen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert. Reaktionen, die in einer NO_x-Atmosphäre stattfanden, sind mit grauem Hintergrund dargestellt. Die Nummern dienen dazu, alle (intermediären) Reaktionsprodukte zu kennzeichnen.

5.1 Zu Beginn der Reaktion entweichen Wasser und Stickstoffoxide (NO_x). Das feste Gemisch wird im offenen System von Raumtemperatur auf 200 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Während dieses Vorgangs bildet sich das Doppelnitrat Pb_{0,33}Sr_{0,67}(NO₃)₂, einige der anderen Nitrate beginnen sich zu zersetzen:

 $1/3 \ Pb(NO_3)_2 + 2/3 \ Sr(NO_3)_2 \rightarrow Pb_{0,33}Sr_{0,67}(NO_3)_2$

 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \textbf{BiONO}_3 \cdot \textbf{H}_2\textbf{O} + 2 \text{ HNO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$

4 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O \rightarrow Cu(NO_3)_2 \cdot 3 Cu(OH)_2 + 6 HNO_3 + 6 H_2O$

Nur Ca(NO₃)₂ bleibt nach dem ersten Reaktionsschritt unzersetzt (siehe Produkt Nr. 1 in **Abbildung 9.14**).

5.2 Während der nächsten Reaktionsschritte (Produkte 2-7 in **Abbildung 9.14**) wird das Gemisch in einem geschlossenen Reaktionsgefäß (Staurohr) von 200 °C auf 820 °C erhitzt, wodurch sich eine NO_x -Atmosphäre ausbildete. Nach 14 h bei 450 °C entsteht aufgrund der Bildung von BiPb_xCa_{1-x}O₂NO₃ ein völlig anderes Phasengemisch (Produkt Nr. 2 in **Abbildung 9.14**). Das gemischte Blei-Strontium-Nitrat zersetzt sich im Verlauf der Reaktion zu Bleinitrat und Strontiumnitrat. Nur Pb(NO₃)₂ findet in die folgende Reaktionsgleichung Eingang, da Sr(NO₃)₂ unzersetzt bleibt:



Abbildung 9.15: Eichkurve für BiPb_xCa_{1-x}O₂NO₃; aufgetragen ist die Gitterkonstante *c* gegen die Zusammensetzung (x) von BiPb_xCa_{1-x}O₂NO₃. Die Gitterkonstanten stammen von separat dargestellten Proben mit nominellen Zusammensetzungen von x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 und 1,0 (verfeinert aus den jeweiligen Pulverdiffraktogrammen).

Bismutoxidnitrat zersetzt sich nach 14 h bei 500 °C und wird in $(Bi,Pb,Ca)_2O_2NO_3$ eingebaut (Produkt Nr. 3 in **Abbildung 9.14**). Der Bleigehalt von BiPb_xCa_{1-x}O₂NO₃ bleibt während dieser Zeit annähernd konstant, wie aus der berechneten Gitterkonstanten *c* (siehe **Tabelle 9.1**) im Vergleich mit der Eichkurve (siehe **Abbildung 9.15**) geschätzt werden kann.

Sobald auch der Einbau von Strontium in das tetragonale Oxidnitrat $(Bi,Pb,Ca)_2O_2NO_3$ beginnt, wird eine orthorhombische Verzerrung der festen Lösung $(Bi,Pb,Sr,Ca)_2O_2NO_3$ nach 14 h bei 550 °C (Produkt Nr. 4 in **Abbildung 9.14**) beobachtet (siehe **Tabelle 9.1**). Nach 14 h bei 650 °C liegen nur zwei Phasen im nitrathaltigen Precursor vor: $(Bi,Pb,Sr,Ca)_2O_2NO_3$ und CuO (Produkt Nr. 5 in **Abbildung 9.14**), wie im Pulverdiffraktogramm in **Abbildung 9.16** gezeigt ist.



Abbildung 9.16: Pulverdiffraktogramme des nitrathaltigen Precursors, bestehend aus (Bi,Pb,Sr,Ca)₂O₂NO₃/CuO, nach 14 h bei 650 °C (oben, Produkt Nr. 4 aus **Abbildung 9.12**), und von getrennt dargestelltem BiSrO₂NO₃ (unten).

Nach 14 h bei 700 °C bilden sich 2201 und Ca_2PbO_4 (Produkt Nr. 6 in **Abbildung 9.14**) durch die Reaktion von (Bi,Pb,Sr,Ca)₂O₂NO₃ mit CuO:

3 (Bi,Pb,Sr,Ca)₂O₂NO₃ + CuO
$$\xrightarrow{700^{\circ}C, -NO_x}$$
 (Bi,Pb)₂Sr₂CuO₆ + $\frac{1}{2}$ Ca₂PbO₄

Der Bleigehalt der 2201-Phase ist vermutlich niedrig [138]. Die Menge an 2201 wächst nach 14 h bei 800 °C, wobei sich bereits kleine Mengen 2212 bilden. Die vollständige Zersetzung der nitrathaltigen Phasen beginnt, indem nach weiterem Erhitzen des Gemischs (7 h bei 820 °C) NO_x-Atmosphäre abgelassen und die Apparatur so gelüftet wird (Produkt Nr. 7 \rightarrow 8 in **Abbildung 9.14**).

5.3 2212 wird als dominante Phase bereits nach 1 h bei 820 °C an Luft erhalten, als Nebenphasen liegen 2201, CuO und wenig Ca_2PbO_4 vor (Produkt Nr. 8 in **Abbildung 9.14**).

 $(Bi,Pb)_2Sr_2CuO_6 + CuO + \frac{1}{2}Ca_2PbO_4 \xrightarrow{>800^{\circ}C} (Bi,Pb)_2Sr_2CaCuO_8$

Die Umsetzung zu (Bi,Pb)-2212 ist nach 18 h bei 850 °C fast vollständig (**Abbildung** 9.17), die Sprungtemperatur beträgt $T_c \approx 80$ K (**Abbildung** 9.13).



Abbildung 9.17: Pulverdiffraktogramm von (Bi,Pb)-2212 nach 18 h bei 850 ℃ (Produkt Nr. 9 in **Abbildung 9.14**).

9.2.5 Effektive Synthese von Bi-2212 und (Bi,Pb)-2212

Die effektive Umsetzung einer Probe (1 g) der gemischten Metallnitrate wurde folgendermaßen durchgeführt: Nach Eindampfen bis zur Trockne wurde das Gemisch an Luft von Raumtemperatur auf 200 °C erhitzt. Danach wurde der Korundtiegel mit der Probe ins Staurohr eingebracht und innerhalb von 4 h von 250 °C auf 650 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für weitere 4 h gehalten, anschließend wurde innerhalb 1 h auf 800 °C erhitzt. Nach 2 h bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgefäß geöffnet, so dass die NO_x-Atmosphäre kontinuierlich entweichen konnte, wobei die Probe innerhalb 20 min von 800 °C auf 850 °C erhitzt wurde. Das Produkt wurde schließlich weitere 4 h bei 850 °C getempert.

9.2.6 Zusammenfassung

Eine neue Syntheseroute für Bi-2212 und (Bi,Pb)-2212 wurde beschrieben. Die Rolle der Oxidnitrate mit der allgemeinen Formel $(M_1-M_n)_2O_2NO_3$ als eine flexible Wirtsverbindung für Kationen und als Precursormaterial verdient besondere Beachtung. Abhängig von der Anwesenheit von Blei in der Reaktion, werden entweder a) BiCaO_2NO_3 oder b) BiPb_xCa_{1-x}O_2NO_3 bereits früh im Verlauf der Reaktion im Staurohr gebildet. Der Einbau von Strontium bewirkt die Bildung von a) (Bi,Sr,Ca)_2O_2NO_3 oder b) (Bi,Pb,Sr,Ca)_2O_2NO_3. Die Reaktion dieser Oxidnitrate mit CuO führt zu 2201. Die nachfolgenden Reaktionen von 2201 mit a) Ca_{0,85}CuO₂/CuO oder b) Ca_2PbO_4/CuO erbringen Bi-2212 bzw. (Bi,Pb)-2212.

Lange Heizphasen und die Kristallisation der intermediären Produkte wurden bei dieser Untersuchung angestrebt, um die Reaktionswege und alle Produkte vollständig beschreiben zu können. Die Reaktionen können aber auch wesentlich schneller und effektiver gestaltet werden, insbesondere indem man lange Heizphasen des nitrathaltigen Precursors in NO_x-Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen vermeidet.

Bei Reaktionen in NO_x-Atmosphäre wird die Bildung unerwünschter (Bi-Sr-Ca-Oxide vermieden. Für die Synthesen können auch Oxide und Nitrate als Edukte verwendete werden, da durch die NO_x-Atmosphäre die Homogenisierung des Gemisches gewährleistet wird, so dass alle Metallionen (außer Cu) in die Oxidnitrate eingebaut werden können. Es konnte gezeigt werden, dass es sich bei der Bildung der Oxidnitrate um eine zuverlässige und reproduzierbare Standardprozedur handelt.

9.3 Synthese von (Bi,Pb)-2223

In diesem Kapitel soll eine neue Syntheseroute für die Bildung des technisch wichtigen Hochtemperatursupraleiters (Bi,Pb)-2223 beschrieben und eine detaillierte Analyse des Reaktionswegs gegeben werden. Die neu entdeckten Oxidnitratmaterialien $(M_1-M_n)_2O_2NO_3$ mit $M_1-M_n = Bi$, Pb, Sr, Ca, welche in **Kapitel 7** beschrieben wurden und im Verlaufe des Staurohrprozesses in NO_x-Atmosphäre entstehen, können ebenso wie bei den neuen, in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Syntheserouten für 2201 und 2212 auch in diesem Falle flexibel alle eingesetzten Kationen außer Kupfer beherbergen und somit als Precursoren für die Oxidmaterialien eingesetzt werden. Auf diese Weise kann bei der Entstehung des nitratfreien Precursors die Bildung reaktionshemmender Oxide (siehe **Kapitel 6**) vermieden werden.

9.3.1 Experimentelles

Feststoffe $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O_1$, $Pb(NO_3)_2$, Gemische (1-1,5 g) der $Sr(NO_3)_2$ $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ und $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ wurden gemäß der Zusammensetzung Bi1.80Pb0.33Sr1.87Ca2.0Cu3.0Ox eingewogen und in einem Achatmörser verrieben. Jede Probe wurde in einem Korundtiegel in ein Kieselglasrohr (V ≈ 30 cm³) mit Druckventil eingebracht. Die Proben wurden auf verschiedene Temperaturen erhitzt, um jeden Reaktionsschritt auf dem Weg zur 2223-Phase zu beobachten. Die Reaktionsprodukte wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert. Für ausgewählte Zwischenprodukte wurden die Gitterparameter verfeinert.

Um die genaue Zusammensetzung der verschiedenen BiMO₂NO₃-Phasen und Kationenaustauschreaktionen in diesen Verbindungen analysieren zu können, wurden anhand separat dargestellter Proben Eichkurven für BiPb_xCa_{1-x}O₂NO₃ und BiSr_xCa_{1-x}O₂NO₃ erstellt, die in den **Abbildungen 9.10** und **9.15** gezeigt sind. Zwei intermediäre Precursorgemische und das Endprodukt wurden mittels Pulververfeinerungsmethoden charakterisiert, wobei das Programm WinPLOTR [105] benutzt wurde. Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden im Bereich zwischen 5 und 120 K vorgenommen.

In weiteren Versuchen wurden ebenso erfolgreich Gemische von festen Nitraten und Oxiden eingesetzt (z.B. Bi_2O_3 , PbO, $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ und CuO), um den Ausstoß von NO_x zu minimieren.

9.3.2 Reaktionsweg

Der ausführliche Reaktionsweg ist im Fließschema in **Abbildung 9.18** angegeben, wobei alle kristallinen Phasen aufgezählt sind, die bei den verschiedenen Reaktionsschritten entstehen und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert werden konnten. Es ist darauf hinzuweisen, dass dieses Schema den Reaktionsweg bei langsamem Erhitzen und somit keine effektive Synthese wiedergibt, wie sie in **Kapitel 9.3.4** beschrieben ist.

Die Darstellung von 2223 kann in drei wichtige Etappen untergliedert werden, entsprechend der Wechsel der Atmosphäre von Luft zu NO_x und wieder zu Luft. Alle Reaktionen, die in NO_x stattfanden, sind in **Abbildung 9.18** mit einem grauen Hintergrund dargestellt. Jedes intermediäre Phasengemisch ist in **Abbildung 9.18** mit einer Nummer versehen, die als Referenz im folgenden Text dient.

3.1 Zu Beginn der Reaktion wird das Gemisch der festen Nitrate innerhalb einer Stunde im offenen System an Luft von Raumtemperatur auf 250 °C erhitzt. Während dieses Vorgangs schmelzen einige Nitrate mit ihrem Kristallwasser, wobei sich aus den Reaktanten ein homogenes Gemisch bildet. Während das Wasser entweicht, beginnt die Zersetzung einiger Nitrate:

 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O \rightarrow BiONO_3 \cdot H_2O + 2 HNO_3 + 3 H_2O$

4 Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O \rightarrow Cu(NO₃)₂ · 3 Cu(OH)₂ + 6 HNO₃ + 6 H₂O

Nur die Nitrate Pb(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂ und Ca(NO₃)₂ bleiben nach diesem ersten Reaktionsschritt als getrennte Pulver vollständig erhalten (siehe Produkt Nr. 1 in **Abbildung 9.18**).



Abbildung 9.18: Reaktionsschema der Darstellung von (Bi,Pb)-2223 durch das Erhitzen der festen Nitrate von Bi, Pb, Sr, Ca, Cu im molaren Verhältnis 1,8:0,33:1,87:2,0:3,0. Alle aufgeführten Verbindungen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert. Reaktionen, die in einer NO_x-Atmosphäre stattfanden, sind mit grauem Hintergrund dargestellt. Die Nummern dienen dazu, alle (intermediären) Reaktionsprodukte zu kennzeichnen.

3.2 Die Proben wurden nun für die nächsten Reaktionsschritte (Produkte 2-8) in einem geschlossenen Reaktionsgefäß (Staurohr) von 250 °C auf 650 °C erhitzt, wobei sich eine NO_x-Atmosphäre ausbildete. Die Drücke im Staurohr wurden während der Reaktion durch ein Druckventil erniedrigt, sobald sie 1 bar überschritten.

Nach 24 h bei 450 °C haben sich neben kleineren Überresten von $Sr(NO_3)_2$ und $Ca(NO_3)_2$ das Oxidnitrat BiPb_xCa_{1-x}O₂NO₃, das Doppelnitrat Pb_{0,33}Sr_{0,67}(NO₃)₂ und CuO gebildet (siehe Produkt Nr. 2 in **Abbildung 9.18**).

$$BiONO_3 \cdot H_2O + 1 \cdot x Ca(NO_3)_2 + x Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{450 \circ C, -NO_x} BiPb_xCa_{1-x}O_2NO_3 + H_2O$$

 $1/3 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2/3 \text{ Sr}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{450^{\circ}\text{C}, -\text{NO}_x} Pb_{0,33}\text{Sr}_{0,67}(\text{NO}_3)_2$

 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2 \xrightarrow{450 \circ C} 4$ CuO + 2 HNO₃ + 2 H₂O

Nach weiteren 24 h bei 450 °C verbinden sich einige Nitrate zur festen Lösung (Pb,Sr,Ca)(NO₃)₂ als Teil einer recht einfachen Phasenzusammensetzung, die in **Abbildung 9.18** als Produkt Nr. 3 angegeben ist. Der Bleigehalt von BiPb_xCa_{1-x}O₂NO₃ bleibt während dieser Zeit annähernd konstant, wie zufolge der berechneten Gitterkonstanten *c* (siehe **Tabelle 2**) und der Eichkurve (siehe **Abbildung 9.15**) geschätzt werden kann. Wenn das Gemisch längere Zeit auf 450 °C erhitzt wird, beginnt sich die feste Lösung (Pb,Sr,Ca)(NO₃)₂ in Ca_{0,33}Sr_{0,67}(NO₃)₂ und Ca₂PbO₄ zu zersetzen (siehe Produkt Nr. 4). Blei wird aus BiPb_xCa_{1-x}O₂NO₃ abgegeben, während der Calciumeinbau beginnt, so dass nach 24 h bei 550 °C BiCaO₂NO₃ vorliegt (siehe **Tabelle 9.2**).

Tabelle 9.2: Gitterkonstanten (in pm) und Zellvolumina (in 10⁶ pm³) der verschiedenen Oxidnitrate im Laufe der Reaktion.

| Phase | Nr. | Gitterkonstanten | | | V |
|---|-----|---------------------------------|----------------|--------------|----------|
| BiPb _x Ca _{1-x} O ₂ NO ₃ ^a | 3 | a = b = 394,8(4) | <i>c</i> = 142 | 3(1) | 221,8(8) |
| BiPb _x Ca _{1-x} O ₂ NO ₃ ^a | 4 | a = b = 395,1(2) | <i>c</i> = 142 | 1(2) | 220,0(4) |
| BiCaO ₂ NO ₃ ^a | 5 | a = b = 397,9(2) | <i>c</i> = 140 | 1(1) | 221,8(3) |
| BiSr _x Ca _{1-x} O ₂ NO ₃ ^b | 6 | <i>a</i> = 1413(2) <i>b</i> = | = 565,1(4) | c = 573,8(4) | 458,1(9) |
| BiSr _x Ca _{1-x} O ₂ NO ₃ ^b | 7 | <i>a</i> = 1439,8(6) <i>b</i> = | = 566,0(2) | c = 580,2(2) | 472,8(4) |
| BiSr _x Ca _{1-x} O ₂ NO ₃ ^b | 8 | <i>a</i> = 1444(2) <i>b</i> = | = 566,6(3) | c = 580,3(8) | 474,8(8) |

^{*a*} tetragonal, *I*4/*mmm*, Z = 2

^b orthorhombisch, *Cmmm*, Z = 4

Sr(NO₃)₂ liegt bei 550 °C als einziges unzersetztes Nitrat vor (siehe Produkt Nr. 6). Es beginnt sich bei 620 °C zu zersetzen, wobei Strontium in BiCaO₂NO₃ eingebaut wird, so dass sich BiSr_xCa_{1-x}O₂NO₃ bildet. Die hierdurch bedingte kontinuierliche Calciumabgabe aus BiSr_xCa_{1-x}O₂NO₃ bewirkt bei 640 °C die Bildung von Ca_{0,85}CuO₂ durch Reaktion mit CuO (Produkt Nr. 7).

 $BiCaO_2NO_3 + x Sr(NO_3)_2 + y CuO \xrightarrow{550-650^\circ C, -NO_x} BiSr_xCa_{1-x}O_2NO_3 + y Ca_{0.85}CuO_2$

Der Strontiumeinbau in tetragonales BiCaO₂NO₃ bewirkt eine orthorhombische Verzerrung von BiSr_xCa_{1-x}O₂NO₃. Dies kann im Pulverdiffraktogramm durch die Aufspaltung des 110-Reflexes (2θ = 32,0°) der tetragonalen Phase in die Reflexe 002

und 020 ($2\theta = 30,9^{\circ}$ bzw. $31,6^{\circ}$) der orthorhombischen Phase gezeigt werden (siehe **Abbildung 9.19**). Außerdem wachsen die Gitterkonstanten von BiSr_xCa_{1-x}O₂NO₃ aufgrund des größeren Ionenradius von Sr²⁺ gegenüber Ca²⁺ mit zunehmendem Strontiumeinbau (siehe **Tabelle 2**), wie die Verschiebung der Reflexe dieser Phase in den Pulverdiffraktogrammen zeigt (siehe **Abbildung 9.19**). Das Volumen der Elementarzelle steigt hierdurch von 2 · 222 = 444 · 10⁶ pm³ für x = 0 bei 550 °C auf 475 · 10⁶ pm³ für x ≈ 0,.9 bei 650 °C (**Tabelle 1**). Der Wert von x kann der Eichkurve von BiSr_xCa_{1-x}O₂NO₃ in **Abbildung 9.10** entnommen werden.



Abbildung 9.19: Pulverdiffraktogramme zur Veranschaulichung des Reaktionsfortschritts: tetragonales BiPb_xCa_{1-x}O₂NO₃ bei 450 °C und tetragonales BiCaO₂NO₃ bei 550 °C sowie orthorhombisches BiSr_xCa_{1-x}O₂NO₃ bei 620 °C und 640 °C (Produkte Nr. 3, 5, 6 und 7, von unten nach oben).

Eine Rietveldanalyse des nitrathaltigen Precursors (Produkt Nr. 8) ist in **Abbildung 9.20** dargestellt. Der nitrathaltige Precursor enthält neben $BiSr_xCa_{1-x}O_2NO_3$ kleine Mengen von Ca_2PbO_4 , $Ca_{0.85}CuO_2$ und CuO.



Abbildung 9.20: Rietveldanalyse des nitrathaltigen Precursors ($BiSr_xCa_{1-x}O_2NO_3$, Ca_2PbO_4 , $Ca_{0,85}CuO_2$ und CuO) nach Erhitzen bei 650 °C mit gemessenem Diffraktogramm (rot), berechnetem Diffraktogramm (schwarz), berechneten Bragg-Positionen und Differenzkurve (Produkt Nr. 8 in **Abbildung 9.17**).

Der nitrathaltige Precursor wird 4 h bei 820 °C erhitzt, dann wird das Staurohr geöffnet und NO_x abgelassen.

3.3 Die Temperatur im nunmehr belüfteten Ofen wird auf 830 $^{\circ}$ C erhöht und dort 4 h gehalten, wobei sich der (nitratfreie) Precursor bildet (Produkt Nr. 9). Das Gemisch enthält neben der 2212-Phase auch Ca_{0,85}CuO₂ und geringe Mengen an Ca₂PbO₄ (siehe Rietveldanalyse in **Abbildung 9.21**).



Abbildung 9.21: Rietveldanalyse des nitratfreien Precursors (Bi-2212, Ca_2PbO_4 und $Ca_{0,85}CuO_2$) nach Erhitzen bei 830 °C mit gemessenem Diffraktogramm (rot), berechnetem Diffraktogramm (schwarz), berechneten Bragg-Positionen und Differenzkurve (Produkt Nr. 9 in **Abbildung 9.18**).

In den letzten Reaktionsschritten (Produkte Nr. 10-12) findet die Umsetzung des Precursors und die Bildung von (Bi,Pb)-2223 statt. Die Reaktionsfortschritte werden durch die Pulverdiffraktogramme in **Abbildung 9.22** veranschaulicht. Die Umsetzung des Precursors beginnt nach 16 h bei 850 °C mit dem Einbau von Blei in die 2212-Phase (Produkt Nr. 10). Die Verzerrung der bleifreien tetragonalen 2212-Struktur zur bleihaltigen orthorhombischen Struktur kann in **Abbildung 9.22** gezeigt werden, da hier z.B. die zwei deutlich voneinander getrennten Reflexe (020) und (002) bei $2\theta \approx$ 33,2° auftreten. Nach weiteren 18 h bei 850 °C bildet sich bereits 2223 neben 2212 (Produkt Nr. 11). Die Cuprate Ca_{0,85}CuO₂ und CuO scheinen während diesen Reaktionsschritten röntgenamorph zu sein. Die Menge an 2212 nimmt im weiteren Verlauf beständig ab, bis die vollständige Umsetzung zu 2223 erreicht ist.



Abbildung 9.22: Pulverdiffraktogramme zur Veranschaulichung des Reaktionsfortschritts: Umsetzung des nitratfreien Precursors zu (Bi,Pb)-2223 durch Erhitzen bei Temperaturen zwischen 830 °C und 850 °C (Produkte Nr. 9, 10, 11 und 12, von unten nach oben). Wichtige Reflexe von 2223, 2212, Ca₂PbO₄ und Ca_{0,85}CuO₂ sind gekennzeichnet.



Abbildung 9.23: Rietveldanalyse von synthetisiertem (Bi,Pb)-2223 mit Nebenphase 2212 (Produkt Nr. 12 in **Abbildung 9.18**) mit gemessenem Diffraktogramm (rot), berechnetem Diffraktogramm (schwarz), berechneten Bragg-Positionen und Differenzkurve.

Eine Rietveldanalyse von (Bi,Pb)-2223 (Produkt Nr. 12, Tablette, 16 h erhitzt) ist in **Abbildung 9.23** dargestellt. Die Analyse ergab einen Gehalt von 94,0(6) % (Bi,Pb)-2223 und 6,0(2) % 2212.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von (Bi,Pb)-2223 zeigt eine Sprungtemperatur von $T_c = 108$ K und weist die Verunreinigung der Probe durch 2212 nach (gut sichtbar an der Zero-Field-Cooled-Kurve, siehe **Abbildung 9.24**).



Abbildung 9.24: Magnetische Suszeptibilität gegen Temperatur (FC = Field-Cooled-Signal, ZFC = Zero-Field-Cooled-Signal) für (Bi,Pb)-2223 nach Erhitzen bei 850 °C an Luft (Produkt Nr. 12 in **Abbildung 9.18**, B = 20 G).

9.3.3 Effektive Precursorensynthese für (Bi,Pb)-2223

Die effektive Umsetzung einer Probe (1 g) der gemischten Metallnitrate wurde folgendermaßen durchgeführt: Nach Eindampfen bis zur Trockne wurde das Gemisch an Luft innerhalb 1 h von Raumtemperatur auf 250 $^{\circ}$ C erhitzt; dabei wurde das Gemisch durch Bildung einer Schmelze und anschließende Erstarrung homogenisiert. Danach wurde der Korundtiegel mit der Probe ins Staurohr eingebracht und innerhalb von 4 h von 250 $^{\circ}$ C auf 650 $^{\circ}$ C erhitzt. Diese Temperatur wurde für weitere 4 h

gehalten, anschließend wurde innerhalb 1 h auf 820 °C erhitzt. Nach 2 h bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgefäß geöffnet, so dass die NO_x-Atmosphäre kontinuierlich entweichen konnte, wobei die Probe innerhalb 20 min von 820 °C auf 830 °C erhitzt wurde. Der dargestellte Precursor wurde schließlich weitere 4 h bei 830 °C getempert. Ein aus diesem Material angefertigter Pressling, der 16 h bei 850 °C behandelt wurde, zeigt den Meißner-Ochsenfeld-Effekt (siehe **Abbildung 9.25**).



Abbildung 9.25: Ein über einem Ringmagneten schwebender (Bi,Pb)-2223-Pressling nach 16 h bei 850 °C. Der Pressling wird wegen des Meißner-Ochsenfeld-Effektes vom Magneten abgestoßen.

9.3.4 Zusammenfassung

Eine neue Syntheseroute für (Bi,Pb)-2223 wurde beschrieben. Der detaillierte Reaktionsweg ist durch eine exemplarische Untersuchung mit langen Reaktionszeiten und Kristallisationen der intermediären Produkte beschrieben. Wie auch bei der Darstellung von Bi-2212 und (Bi,Pb)-2212 (siehe **Kapitel 9.2**) verdient die Rolle der Oxidnitrate mit der allgemeinen Formel $(M_1-M_n)_2O_2NO_3$ als eine flexible Wirtsverbindung für Kationen und als Precursormaterial besondere Beachtung.

Die Phase BiPb_xCa_{1-x}O₂NO₃ bildet sich bereits im ersten Reaktionsschritt unter NO_x-Atmosphäre. Durch die Aufnahme von Calcium und die Abgabe von Blei bildet sich im Anschluss BiCaO₂NO₃. Danach wird Strontium eingebaut und Calcium abgegeben, so dass sich BiSr_xCa_{1-x}O₂NO₃ bildet. Diese Reaktionen demonstrieren die Fähigkeit der Verbindungen (M₁-M_n)₂O₂NO₃, Metallionen zum einen aus den Nitraten einzubauen, zum anderen auch abzugeben, um dadurch erwünschte Oxide wie z.B. Ca₂PbO₄ und $Ca_{0,85}CuO_2$ zu bilden. Anschließend wird das Oxidnitrat BiSr_xCa_{1-x}O₂NO₃ selbst in 2212 umgesetzt, indem die NO_x-Atmosphäre kontrolliert abgelassen wird.

Die vollständige Synthese kann ausgehend von festen Nitraten, aber auch Oxiden und Nitraten stattfinden und umfasst drei Reaktionsstufen. Während der ersten Stufe an Luft schmelzen einige Nitrat(hydrat)e und zersetzen sich. In der zweiten Stufe kontrollieren intermediäre feste Lösungen mit der Zusammensetzung (Bi,Pb,Sr,Ca)₂O₂NO₃, die in einer *in situ* entwickelten NO_x-Atmosphäre gebildet werden, die Reaktion. In der dritten Stufe wird der Precursor (bestehend aus 2212, Ca₂PbO₄, Ca_{0,85}CuO₂ und CuO) an Luft gebildet und zu 2223 umgesetzt.

Die NO_x-Atmosphäre spielt die entscheidende Rolle bei der Stabilisierung der Oxidnitrate während der Reaktion. Es konnte gezeigt werden, dass ein Gesamtdruck im Staurohr von wenig mehr als 1 bar ausreicht, um die Oxidnitrate zu stabilisieren. Die Reaktivität im System (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O kann vollständig kontrolliert werden, da nur eine begrenzte Anzahl von Verbindungen unter einer günstig gewählten NO_x-Atmosphäre existieren kann.

Bei niedrigeren NO_x-Drücken entstehen unerwünschte Oxide (Bi_{1,4}Sr_{2-x}Ca_{0,6+x}O_{6- δ} [66]), v.a. strontiumreiche Phasen (Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁ und Bi_xPb_{3-x}Sr₃Ca₂CuO_{12-y}), wie bei klassischen Reaktionen, die an Luft stattfinden. Es wurde schon oft gezeigt, dass Reaktionen an Luft viele verschiedene Verbindungen hervorrufen und dass deren parallel stattfindenden Reaktionen jeden Versuch einer Reaktionskontrolle überaus schwierig gestalten (vgl. **Kapitel 6**).

Bei NO_x -Drücken, die deutlich höher als 1 bar sind, bleiben Nitrate wie z.B. $Sr(NO_3)_2$ bis zu hohen Temperaturen stabil und erniedrigen somit die Reaktivität.

Es sollte darauf hingewiesen werden, dass die langen Temperzeiten, die in dieser Untersuchung Anwendung fanden, dazu dienten, die Reaktionswege und intermediären Produkte möglichst genau zu beschreiben. Die Reaktion kann natürlich wesentlich schneller und effizienter durchgeführt werden.

10 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung neuer Oxidnitrate und ihrem gezielten Einsatz als Precursoren für die Herstellung der supraleitfähigen Bismutcuprate (Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}, insbesondere des technisch wichtigen Hochtemperatursupraleiters (Bi,Pb)-2223.

In **Kapitel 6.2** wurde beschrieben, dass es möglich ist, in nitrathaltigen Gemischen die neuen Bismut-Erdalkali-Oxidnitrate bei Temperaturen um 480-500 °C zu stabilisieren. Es wurde außerdem gezeigt, dass durch die Bildung und Stabilisierung solcher Oxidnitrate im weiteren Reaktionsverlauf bei höheren Temperaturen ab 700 °C die Bildung von unerwünschten Bi-Sr-Ca-Oxiden unterdrückt bzw. verlangsamt wird.

Die gezielte Synthese und Charakterisierung der neuen Oxidnitrate $BiMO_2NO_3$ wurde in **Kapitel 7** beschrieben, wobei neben den als Precursoren der Bismutcuprate wichtigen Verbindungen mit M = Pb, Ca und Sr auch $BiBaO_2NO_3$ dargestellt und charakterisiert wurde. Die Strukturen der Oxidnitrate, die auf Basis der Daten der Röntgenpulverdiffraktometrie gelöst und verfeinert wurden, bestehen aus abwechselnden [$BiMO_2$]⁺ und [NO_3]⁻Schichten. Sie wurden mit einer ihnen strukturell eng verwandten Reihe von Oxidhalogeniden verglichen, den nach ihrem Entdecker benannten Sillén-Phasen. Um einphasige und kristalline Produkte darzustellen und die Bildung von Oxiden zu vermeiden, wurden die Darstellungen in nitrosen Gasatmosphären durchgeführt.

Auf die Nutzung der Oxidnitrate $BiMO_2NO_3$ (mit M = Pb, Ca, Sr) als Bestandteile nitrathaltiger Precursoren für die Bismutcuprate $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}$ wurde in **Kapitel 9** ausführlich eingegangen. Im Unterschied zu konventionellen Kalzinierungsmethoden, die an Luft stattfinden, erfolgten auch hier die Reaktionen teilweise in nitrosen Gasatmosphären, um die intermediäre Bildung und Stabilisierung von $BiMO_2NO_3$ zu gewährleisten und die Bildung zahlreicher, meist unerwünschter Oxide zu unterdrücken. Die Darstellung aller drei Bismutcuprate (untersucht wurden Bi-2201, Bi-2212, (Bi,Pb)-2212 und (Bi,Pb)-2223) folgt ähnlichen Reaktionsmechanismen, welche über die folgenden nitrathaltigen (und im Falle von 2223 auch nitratfreien) Vorstufen verlaufen:

1) 2 BiSrO₂NO₃ + CuO
$$\rightarrow$$
 Bi₂Sr₂CuO_{6+z} (2201) (**Kapitel 9.1**)
nitrathaltiger Precursor

2) 2,5 (Bi,Pb,Sr,Ca)₂O₂NO₃ + 2 CuO \rightarrow (Bi,Pb)₂Sr₂CaCu₂O_{8+z} (2212) (**Kapitel 9.2**) *nitrathaltiger Precursor*

Die Durchführung der Reaktionen in nitroser NO_x-Atmosphäre weisen folgende Vorteile auf:

- BiMO₂NO₃-Materialien können als feste Lösungen sogar aus weniger • reaktiven (Mischungen von) Oxiden unter geeigneten Temperaturen und NOx-Drücken gebildet werden, so dass der Einsatz von Edukten mit niedrigen Nitratgehalten möglich ist. Sie sind bis zu Temperaturen von 800 ℃ unter mäßigen NO_x-Drücken stabil und können leicht in ihre (multinären) Oxide zersetzt werden, sobald sie bei höheren Temperaturen in Kontakt mit Luft gebracht werden. Nach zu weit fortgeschrittenen Reaktionen können unerwünschte Oxide außerdem nochmals in BiMO₂NO₃ überführt werden. Durch strukturelle Verwandtschaft des definierten Zwischenprodukts BiMO₂NO₃ zu den supraleitenden Schichtstrukturen finden die Umsetzungen der nitrathaltigen Precursoren schnell und sauber statt.
- Aufgrund der Kompatibilität der verschiedenen M²⁺-Kationen (außer Kupfer) in BiMO₂NO₃ und der Stabilität dieser Oxidnitrate in nitrosen Gasatmosphären entstehen in den ansonsten kritischen Temperaturbereichen bis 800 °C deutlich weniger reaktionshemmende Oxide. Die Reaktivität des Systems (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O kann darum im weiteren Reaktionsverlauf vollständig kontrolliert werden, da nur eine sehr übersichtliche Anzahl von Oxiden in solchermaßen dargestellten, sehr gut reproduzierbaren Precursoren vorliegt.

11 Wissenschaftliche Publikationen

<u>Artikel</u>

- NO_x control of the Bi-2201 formation
 K. Gibson, P. Ziegler, H.-J. Meyer, *Physica C* 2003, *397*,112.
- Synthesis of the Bi,Pb-2223 high-T_c Superconductor through a novel oxide nitrate route

K. Gibson, P. Ziegler, H.-J. Meyer, Physica C 2004, 403, 1.

Syntheses of the Bi(Pb)-2212 high-T_c Superconductor through a novel oxide nitrate route
 Cibeen D. Ziegler, H. J. Mayer, Conservered, Coi, Tech. 2024, 17, 700

K. Gibson, P. Ziegler, H.-J. Meyer, Supercond. Sci. Tech. 2004, 17, 786.

- On the characterization of BiMO₂NO₃ (M = Pb, Ca, Sr, Ba) materials related with the Sillén X₁ structure
 P. Ziegler, I. Grigoraviciute, K. Gibson, J. Glaser, A. Kareiva, H.-J. Meyer, J. Solid State Chem. 2004, 177, 3610.
- Crystal structure of pentabismuth heptaoxide nitrate, Bi₅O₇NO₃
 P. Ziegler, M. Ströbele, H.-J. Meyer, Z. Krist. NCS 2004, 219, 91.

Posterbeitrag

Synthese und Struktur eines Bismutit-analogen Oxidnitrats BiCaO₂NO₃
 P. Ziegler, K. Gibson, H.-J. Meyer, *11. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie* **2003**, Berlin.

Patent

• Verfahren zur Herstellung von nitrathaltigen Precursoren für Metalloxide und Oxocuprat-Supraleiter

K. Gibson, P. Ziegler, H.-J. Meyer, *German Patent Specification PCT/EP03/08861, DE10261549.7*, Patentamt München **2004**.

12 Experimenteller Teil

12.1 Festkörperreaktionen

12.1.1 Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden im Zuge dieser Arbeit verwendet:

| Verbindung | Hersteller | Reinheit |
|--|-----------------------|----------|
| BaCO ₃ | Merck | 99 % |
| $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ | Fluka | 99 % |
| α -Bi ₂ O ₃ | Johnson-Matthey, Alfa | 99,8 % |
| $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ | Merck | p.a. |
| Ca(OH) ₂ | Merck | 99 % |
| $CaCO_3$ | Merck | 99 % |
| $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ | Merck | 99,5 % |
| CuO | Merck | 99 % |
| Pb(NO ₃) ₂ | Merck | 99,5 % |
| PbCO ₃ | Merck | 99 % |
| PbO | Merck | 99 % |
| Sr(NO ₃) ₂ | Merck | 99 % |
| SrCO ₃ | Merck | 99 % |
| HNO ₃ 96% | Merck | p. a. |

12.1.2 Durchführung der Reaktionen

Die Ausgangsverbindungen wurden auf Analysenwaagen der Firma Sauter auf 0,1 mg Genauigkeit eingewogen.

Die getrockneten Feststoffe wurden in Simon-Müller Öfen (KPM Berlin) zersetzt.

Bei Arbeiten unter NO_x-Atmosphäre wurden die Ansätze in Sinterkorundschiffen (Degussit Al 23) in Rohröfen der Firma Heräus (ROF 7-50) getempert. Zur Temperaturüberwachung dienten Pt/Rh(10)-Pt-Thermoelemente. Angesteuert wurden die Öfen durch Regler der Firma Eurotherm (Baureihen 902 und 903). Die

Reproduzierbarkeit der Ofentemperatur lag bei ± 2 ℃. Die Absolutwerte der Temperatur wurden routinemäßig mit Ni/Cr-Ni-Thermoelementen gemessen.

12.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die Anfertigung der Röntgenaufnahmen erfolgte mit Transmissionsgeräten (liegende Geometrie) der Firma Stoe (Darmstadt) mit CuK_{a1}-Strahlung. Die Röntgenstrahlung wurde mit einem Ge-Filter monochromatisiert und mit einem linearen PSD-Zähler (Öffnungswinkel: $2\theta = 6^{\circ}$) registriert. Zur Kalibrierung diente der 111-Reflex (100 %-Reflex) eines Si-Standards bei $2\theta = 28,443^{\circ}$. Bei den Standardmessungen betrug die Schrittweite $2\theta = 0,5^{\circ}$, mit einer Messzeit von ca. 30 min. über einen Winkelbereich von $10^{\circ} < 2\theta < 60^{\circ}$. Die Pulverprobe war während der Messung auf einem rotierenden Probenträger befestigt. Die Ansteuerung des Diffraktometers, Datenverarbeitung und - ausgabe erfolgte über die Software WinXPow 1.04 der Firma Stoe.

12.3 Magnetische Messungen

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Magnetisierung erfolgten an einem SQUID-Magnetometer (MPMS) der Firma Quantum Design. Jeder angegebene Messwert stellt den Mittelwert aus drei Einzelmessungen dar. Die Scanlänge betrug 4 cm. Die Auswertung erfolgte im Modus "iterative regression". Magnetfelder wurden im "no overshoot"-, Temperaturen im "no undercool"-Modus eingestellt.

Für die Messung wurden etwa 50 mg Substanz in eine Gelatinekapsel eingewogen und mit Hilfe einer an den Probenstab angeklebten Kapselhalterung (aus zwei Kunststoffröhrchen) im feldfreien Zustand bei 20 K in die Messapparatur eingeschleust. T_c ist dabei als diejenige Temperatur angegeben, bei der die Suszeptibilität erstmals den Wert von -10⁻⁵ emu g⁻¹ unterschreitet.

12.4 DTA/TG

Thermogravimetrische Messungen (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA) wurden mit einem Netzsch Thermal Analyzer STA 409 durchgeführt, wobei die Proben in Korundtiegeln erhitzt wurden. Die Reaktionsgasatmosphären waren von der Firma Messer-Griesheim bezogene Druckgase bzw. Gasgemische im jeweils angegebenen Verhältnis. Die Reinheit der Gase waren O_2 (4.5) und N_2 (5.0).

12.5 IR-Messungen

Proben der verschiedenen Verbindungen wurden jeweils zusammen mit KBr verrieben, zu einer Tablette gepresst und mit einem FT-IR-Spektrometer (Spectrum 1000, Perkin Elmer) vermessen. Der Wellenzahlbereich der Standardmessungen lag hierbei zwischen 4000 und 200 cm⁻¹.

12.6 Bestimmungen der Bi⁵⁺-Gehalte

Etwa 100 mg der Probensubstanz wurden in einer geschlossenen Apparatur unter CO_2 als Schutzgas mit 5 ml einer ca. 0,12 n $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ -Lösung (schwefelsauer) und 30 ml konz. HCl p.A. versetzt. Nachdem sich die Probe vollständig in der Salzsäure gelöst hatte, wurde mit 100 ml NaHCO₃-Lösung (50 g/l) neutralisiert und das unverbrauchte Fe²⁺ mit 0,1 n Ce(SO₄)₂-Lösung voltametrisch zurück titriert. Dabei fand ein "Titriprozessor 686" der Firma Metrohm Verwendung. Zur Berechnung des Bi⁵⁺-Gehaltes ist die Titration eines Blindwertes (ohne Probesubstanz) erforderlich. Der zusätzliche Sauerstoff z ergibt sich zu:

$$z = \frac{(V_{blind} - V_{verbr}) \cdot c_{eq} \cdot M_{Subst}}{2m_{Subst}}$$

Mit: z = Anzahl des zusätzlichen Sauerstoffs

 V_{blind} = Volumen der für die Blindprobe verbrauchten Ce(SO₄)₂-Lösung

 V_{verbr} = Volumen der für die Messung der Probe verbrauchten Ce(SO₄)₂-Lösung

 c_{eq} = Äquivalentkonzentration der Ce(SO₄)₂-Lösung (ca. 0,1 N)

M_{Subst} = Molmasse der Probensubstanz

m_{Subst} = eingewogene Masse der Probe

Der Fehler der Einzelmessungen lag bei ca. $\Delta z = \pm 0,02$.

13 Literaturverzeichnis

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Phys. B 1986, 64, 189.
- M. K. Wu, J. R. Saburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang,
 C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 908.
- [3] C. Politis, M. Geerk, M. Dietrich, B. Obst, H. L. Luo, Z. Phys. B 1987, 66, 279.
- [4] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 1988, 27, 209.
- [5] L. Gao, Y.Y. Xue, F. Chen, Q. Ziong, R.L. Meng, D. Ramirez, C.W. Che, J.H. Eggert, H.K. Mao, *Phys. Rev. B* 1994, *64*, 189.
- [6] Internet (05.2004): http://superconductors.org/uses.htm
- [7] F. Schwaigerer, B. Sailer, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Chemie in unserer Zeit* **2002**, *36*, 109.
- [8] H. K. Onnes, Comm. Leiden 1911, 120b.
- [9] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* 2001, 410, 63.
- [10] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. C. Farrow, L. W. Rupp, A. E. White, K. T. Short, W. F. Peck, T. Kometani, *Nature* 1988, *332*, 814.
- [11] J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. C. W. Leung, T. J. Emge, U. Geiser,
 K. D. Carlson, *Acc. Chem Res.* 1985, *18*, 261.
- [12] H. Fröhlich, Phys. Rev. 1950, 79, 845.
- [13] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. B 1957, 108, 1175.
- [14] W. Buckel, R. Kleiner, *Supraleitung*, 6. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2004.
- [15] W. Meißner, R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften 1933, 21, 787.
- [16] A. A. Abrikosov, Sov. Phys. JETP 1957, 5, 1174.
- [17] O. Eibl, Skriptum zur Vorlesung "Hochtemperatur-Supraleitung", Technische Universität Wien 1995.

- [18] K. Brandenburg, Diamond (Version 2.1c). Crystal Impact GbR, Bonn 1999.
- [19] S. Lösch, H. Budin, O. Eibl, M. Hartmann, T. Rentschler, M. Rygula, S. Kemmler-Sack, R. P. Huebener, *Physica C* 1991, *177*, 271.
- [20] E. A. Hewat, J. J. Caponi, M. Marezio, Physica C 1989, 157, 702.
- [21] R. J. Cava, B. Batlogg, S. A. Sunshine, T. Siegrist, R. M. Fleming, K. Rabe, D.
 W. Murphy, R. B. van Dorer, P. K. Gallagher, S. H. Glarum, S. Nakahara, R. C.
 Farrow, J. J. Krajewski, S. M. Zahurak, J. V. Waszcak, J. H. Marshall, P. Marsh,
 L. W. Rupp, W. F. Peck, E. A. Rietman, *Physica C* 1988, *153-155*, 325.
- [22] W. W. Zandbergen, W. A. Groen, F. C. Mijlhoff, G. van Tendelo, S. Amelinckx, *Physica C* 1988, 156, 325.
- [23] M. Wilhelm, O. Eibl, Solid State Comm. 1988, 70, 137.
- [24] H. Nobumasa, T. Arima, K. Shimizu, Y. Otsuka, Y. Murata, T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. 1989, 28, L57.
- [25] N. Kijima, H. Endo, J. Tsachija, A. Sumiyama, M. Mizuno, Y. Oguri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L787.
- [26] A. Sequeira, J. V. Yakhmi, R. M. Iyer, H. Rajagopal, P. V. P. S. S. Sastry, *Physica C* **1990**, *167*, 291.
- [27] G. Miehe, T. Vogt, H. Fuess, M. Wilhelm, *Physica C* 1990, 171, 339.
- S. Lösch, M. Schlichenmaier, S. Kemmler-Sack, C. Schöll, S. Döttinger, W.
 Forkel, D. Kölle, R. Gross, R. P. Huebener, *J. Less Common Met.* 1990, 159, 261.
- [29] M. Rygula, T. Rentschler, M. Schlichenmaier, W. Wischert, S. Kemmler-Sack, J. Less Common Met. 1991, 171, 337.
- [30] O. Eibl, *Physica C* **1991**, *175*, 419.
- [31] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. W. Hull, Y. LePage, N. Stoffel, M. Giroud, *Phys. Rev. B* 1988, *38*, 8885.
- [32] C. P. Bean *Phys. Rev. Lett.* **1962**, *8*, 250.

- [33] C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* **1964**, *36*, 31.
- [34] S. Elschner, S. Gauss, Supercond. Sci. Technol. 1992, 5, S 300.
- [35] P. Majewski, S. Elschner, B. Hettich, C. Lang, S. Kaeschke, F. Aldinger, Supercond. Sci. Technol. 1994, 7, 514.
- [36] K. H. Müller, C. Andrikis, H. K. Liu, S. X. Dou, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 10218.
- [37] Z. R. Ren, D. J. Miller, K. C. Goretta, *Physica C* 1994, 229, 137.
- [38] Q. Y. Hu, H. W. Weber, F. M. Sauerzopf, G. W. Schulz, R. M. Schalk, H.-W. Neumüller, S. X. Dou, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 3008.
- [39] T. P. Beales, C. M. Friend, L. Lay, M. Mölgg, C. Dineen, D. M. Jacobsen, S. R. Hall, M. R. Harrison, P. F. Hermann, A. Petitbon, P. Caracino, L. Gherardi, P. Metra, G. Bogner, H.-W. Neumüller, *Physica C* 1995, *8*, 909.
- [40] K. Heine, J. Tenbrink, M. Thoner, Appl. Phys. Lett. 1989, 55, 2441.
- [41] Q. Li, K. Brodersen, H. A. Hjuler, T. Freltoft, *Physica C* 1993, *217*, 360.
- [42] Y. Yamada, B. Obstand, R. Flükiger, Supercond. Sci. Technol. 1991, 4, 165.
- [43] S. X. Dou, H. K. Liu, M. H. Apperly, K. H. Song, C. C. Sorell, *Supercond. Sci. Technol.* **1990**, *3*, 138.
- [44] B. Sailer, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen 2001.
- [45] A. P. Malozemoff, IEEE Trans. Appl. Supercond. 1999, 9, 2449.
- [46] S. Fleshler, M. Fee, S. Spreafico, A. P. Malozemoff, *ISS* **1999**, 625.
- [47] Internet (05.2004): http://www.pirelli.com/en_42/cables_systems/energy/innovation/bscco.jhtml
- [48] P. Vase, R. Flükiger, M. Leghissa, B. Glowacki, Supercond. Sci. Technol. 2000, 13, R71.
- [49] N. V. Coppa, W. L. Hults, J. L. Smith, J. Brynestad, J. Mat. Res. 1994, 9, 2510.
- [50] I. van Driessche, R. Mouton, S. Hoste, *Mat. Res. Bull.* **1996**, *31*, 979.
- [51] H. W. Zandbergen, Y. K. Hwang, M. J. V. Menken, J. N. Li, K. Kadowaki, A. A. Menovsky, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, *Nature* **1988**, *332*, 620.

- [52] T. Uzomaki, K. Yamanaka, N. Kamehara, K. Niwa, Appl. Phys. Lett. 1989, 54, 2253.
- [53] M. Takano, M. Takada, J. Oda, K. Kitaguchi, H. Miura, Y. Tomii, H. Nazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, 1041.
- [54] N. Kijima, N. Endo, J. Tsuchiya, S. Sumiyama, M. Mizino, Y. Oguri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, 821.
- [55] Y. T. Huang, R. G. Liu, S. W. Lu, P. T. Wu, W. N. Wang, Appl. Phys. Lett. 1990, 56, 779.
- [56] Y.-W. Hsueh, S. C. Chang, R. S. Liu, L. Woodall, M. Gerards, *Mat. Res. Bull.* 2001, *36*, 1653.
- [57] P. Badica, G. Aldica, S. Mandache, Supercond. Sci. Tech. 1999, 12, 162.
- [58] O. A. Shlyakhtin, A. L. Vinokurov, A. N. Treyakov, D. Yu, J. Supercond. 1998, 11, 507.
- [59] M. G. Smith, J. O. Willis, D. E. Peterson, J. F. Bingert, D. S. Phillips, J. Y. Coulter, K. V. Salazar, W. L. Hults, *Physica C* 1994, *231*, 409.
- [60] E. Giannini, I. Savysyuk, V. Garnier, R. Passerini, P. Toulemonde, R. Flükiger, Supercond. Sci. Techn. 2002, 15, 1577.
- [61] B. Sailer, F. Schwaigerer, K. Gibson, H.-J. Meyer, M. Lehmann, L. Woodall, M. Gerards, *Trans. Appl. Supercond.* 2001, 11, 2975.
- [62] Q. Xu, L. Bi, D. Peng, G. Meng, G. Zhou, Z. Mao, C. Fan, Y. Zhang, Supercond. Sci. Tech. 1990, 3, 564.
- [63] J. K. F. Yau, Y. L. Wong, *Physica C* **2000**, *339*, 79.
- [64] A. Jeremie, K. Alami-Yadri, J.-C. Grivel, R. Flükiger, Supercond. Sci. Tech. 1993, 6, 730.
- [65] K. Gibson, S. Dill, V. Cauniene, B. Sailer, H.-J. Meyer, M. Lehmann, L. Woodall and M. Gerards *Physica C* 2002, 372-376, 995.
- [66] C. C. Luhrs, M. Morales, F. Sapiña, D. Beltrán-Porter, A. Fuertes, Solid State Ionic 1997, 101-103, 1107.

- [67] S. M. Green, Y. Mei, A. E. Manzi, H. L. Luo, J. Appl. Phys. 1989, 66, 3703.
- [68] S. E. Dorris, B. C. Prorok, M. T. Lanagan, S. Sinha, R. B. Poeppel, Physica C 1993, 212, 66.
- [69] H. H. Wang, K. D. Carlson, V. Geiser, R. J. Thorn, H. C. I. Kao, M. A. Beno, M. R. Monaghan, T. J. Allen, R. B. Proksch, D. L. Stupka, J. M. Williams, B. K. Flandermeyer, R. B. Poeppel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1476.
- [70] D. H. Chen, C. Y. Shei, S. R. Sheen, C. T. Chang, Jpn. J. Appl. Phys. 1991, 30, 1198.
- [71] H. Reuter, Adv. Mater. 1991, 3, 258.
- [72] C. Mao, L. Zhou, X. Sun, X. Wu, *Physica C* 1997, 281, 35.
- [73] Z. M. Yu, C. P. Zhang, Y. Feng, W. M. Yang, X. D. Tang, J. R. Wang, L. Zhou, X.
 Z. Wu, *Physica C* **2000**, *337*, 157.
- [74] H. Medelius, D. J. Rowcliffe, Mater. Sci. Eng. 1989, 4, 289.
- [75] S. Hoste, H. Vlaeminck, P. de Ryck, F. Persyn, R. Mouton, G. P. van der Kelen, Supercond. Sci. Techn. 1989, 1, 239.
- [76] I. van Driessche, D. Depla, J. Denul, N. de Roo, R. de Gryse, S. Hoste, Appl. Supercond. 1994, 2, 391.
- [77] F. H. Chen, T. Y. Tseng, J. Am. Ceram. Soc. 1990, 73, 889.
- [78] R. Gundakaram, S. C. Chang, Y. W. Hseuh, R. S. Liu, L. Woodall, M. Gerards, Studies of High Temperature Superconductors 2001, 36, 119.
- [79] W. Bian, Y. Zhu, Y. L. Wang, M. Suenaga, Physica C 1995, 248, 119.
- [80] J. S. Luo, S. E. Dorris, A. K. Fischer, J. S. LeBoy, V. A. Maroni, Y. Feng, D. C. Larbalestier, *Supercond. Sci. Technol.* **1996**, *9*, 412.
- [81] J. S. Luo, N. Merchant, V. A. Maroni, D. M. Gruen, B. S. Tani, W. L. Carter, G. N. Riley, *J. Appl. Supercond.* **1993**, *1*, 101.
- [82] L. G. Sillén, Z. Anorg. Allg. Chem. 1939, 242, 41.
- [83] L.G. Sillén, Naturwissenschaften 1942, 30, 318.
- [84] J. Ketterer, V. Krämer, Mater. Res. Bull. 1985, 20, 1031.
- [85] L. G. Sillén, Svensk. Kem. Tidskr. 1941, 53, 39.
- [86] L. G. Sillén, Z. Anorg. Allg. Chem. 1941, 246, 115.
- [87] J. F. Ackerman, Mater. Res. Bull. 1982, 17, 883.
- [88] W. Nieuwenkamp, J. M. Bijvoet, Z. Kristallogr. 1932, 81, 469.
- [89] Z. Ban, M. Sikirica, Acta Crystallogr. 1965, 18, 594.
- [90] D. O. Charkin, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, P. Lightfoot, J. Solid State Chem. 2003, 175, 316.
- [91] A. Lagercrantz, L. G. Sillén, Ark. Kemi Mineral. Geol. 1948, 25, 1.
- [92] H. Boller, Monatsh. Chem. 1973, 104, 916.
- [93] P. M. Raccah, J. M. Longo, H. A. Eick, Inorg. Chem. 1967, 6, 1471.
- [94] Y. Hashimoto, M. Takahashi, S. Kikkawa, F. Kanamaru, J. Solid State Chem. 1995, 114, 592.
- [95] S. M. Fray, C. J. Milne, P. Lightfoot, J. Solid State Chem. 1997, 128, 115.
- [96] M. A. Kennard, J. Darriet, J. Grannec, A. Tressaud, J. Solid State Chem. 1995, 117, 201.
- [97] F. Thuillier-Chevin, P. Maraine, G. Perez, Rev. Chim. Miner. 1980, 17, 102.
- [98] L. G. Sillén, L. Melander, Z. Kristallogr. 1941, 103, 420.
- [99] A. Deschanvres, J. Gallay, J.-M. Hunout, M.-Th. Thiault, C. Victor, C. R. Acad. Sci. Paris 1970, 270, 696.
- [100] Y. Porter, P. S. Halasyamani, Z. Naturforsch. 2002, 57b, 360.
- [101] M. Gillberg, Ark. Kemi Mineral. Geol. 1961, 2, 565.
- [102] H. Kodama, in: A. Dyer, M. J. Hudson and P. A. Williams (Eds.), Progress in Ion Exchange, The Royal Society of Chemistry 1997, 196, 39.
- [103] H. Kodama, Japanese Patent 2000086243, Science and Technology Agency, National Institute for Research in Inorganic Materials, Japan 1998.

- [104] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, R. Rizzi, EXPO: a program for full powder pattern decomposition and crystal structure solution, *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *32*, 339.
- [105] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Barcelona, Eds. R. Delhez and E.J. Mittemeijer 2000 118.
- [106] R. A. Nyquist, R. O. Kagel, C. L. Putzig, M. A. Leugers, Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts, Vol. 3: Infrared Spectra, Academic Press, San Diego 1996, 77.
- [107] T. Wetzel, W. Eysel, ICDD Grant-in-Aid [41-404] 1990.
- [108] G. Bordovskii, A. Zarkoi, Phys. Status Solidi A 1985, 87, 7
- [109] S. Loeken, E. Münch, M. Trömel, ICDD Grant-in-Aid [45-294] 1994.
- [110] C. Rawn, R. Roth, H. McMurdie, Powder Diffraction 1992, 7, 109
- [111] W. Wong-Ng, H. McMurdie, B. Paretzkin, C. Hubbard, A. Dragoo, *ICDD Grant-in-Aid* [39-1472] **1988**.
- [112] D. Cox, A. W. Sleight, Acta Crystallogr. B 1979, 35, 1
- [113] R. G. Dickinson, J. B. Friauf, H. Boller, J. Am. Chem. Soc. 1924, 46, 2457.
- [114] R. J. Hill, Acta Crystallogr. 1985, C 41, 1281.
- [115] W. Kraus, G. Nolze, PowderCell for Windows, Version 2.3, Federal Institute for Materials Research and Testing 1999.
- [116] R. C. Weast [ed.], Handbook of Chemistry and Physics, 57. Aufl., CRC Press, Cleveland 1976.
- [117] S. Dill, Y. Kawamoto, P. Ziegler, H.-J. Meyer, in Vorbereitung.
- [118] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, *Bismut*, System Nr. 19, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York **1964**, 656.
- [119] H. Kodama, J. Solid State Chem. 1994, 112, 27.

- [120] B. Aurivillius, Chemica Scripta **1984**, *24*, 125.
- [121] N. Kumada, N. Takahashi, N. Kinomura, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 1998, 139, 321.
- [122] G. M. Sheldrick, SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures. University of Göttingen 1997.
- [123] P. Ziegler, I. Grigoraviciute, K. Gibson, J. Glaser, A. Kareiva, H.-J. Meyer, J. Solid State Chem. 2004, 177, 3610.
- [124] H. Kodama, Special Publication Royal Society of Chemistry 1993, 122, 55.
- [125] J. Ketterer, V. Krämer, Z. Naturforsch. 1984, 39b, 105.
- [126] U. Eggenweiler, J. Ketterer, E. Keller; V. Krämer, Z. Krist. 2001, 216, 230.
- [127] K. Gibson, P. Ziegler, H.-J. Meyer, German Patent Specification PCT/EP03/08861, DE10261549.7, Patentamt München 2004.
- [128] C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. McCarron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Phys. Rev. B* 1988, *38*, 225.
- [129] Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi, M. Takano, *Physica C* 1989, 159, 93.
- [130] R. Horyn, I. Filatow, J. Ziaja, M. Wolcyrz, Supercond. Sci. Techn. 1990, 3, 347.
- [131] M. Kato, K. Yoshimura, K. Kosuge, *Physica C* 1991, 185-189, 685.
- [132] R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, H. Ishikawa, *Physica C* **1997**, 282-287, 2579.
- [133] T. Kaneko, M. Ueyama, A. Mikumo, N. Ayai, S. Kobayashi, K. Hayashi, H. Takei,O. Kasuu, *Physica C* 2000, *335*, 20.
- [134] Y. Iwai, Y. Hoshi, H. Saito, M. Tanaka, *Physica C* 1990, 170, 319.
- [135] M. Schlichtenmaier, S. Kemmler-Sack, Physica C 1992, 198, 175.
- [136] P. Majewski, H.-L. Su, B. Hettich, Adv. Mater. 1992, 4, 508.

- [137] D. N. Argyriou, J. A. Garcia, J. F. Mitchell, J. D. Jorgonsen, D. G. Hinks, J. Mat. Res. 1977, 11, 277.
- [138] C. Michel, M. Hervieu, M. Borel, A. Graudin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, Z. Phys. 1987, B68, 421.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, M. Brendle, H. Cancik, D. Christen, M. Domingo Gygax, H. Eckstein,
G. Gauglitz, E.-C. Gerö, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack,
V. Hoffmann, H. Hofmann, G. Jung, H.-G. Klinzing, M. Kraus, D. Krug, N. Kuhn,
E. Lindner, H. Mayer, H.-J. Meyer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer,
H. Pommer, E. A. Schmidt, E. Schweda, B. Speiser, K.-H. Stanzel, J. Strähle,
R. Vischer, L. Wesemann, K.-P. Zeller.

Lebenslauf

Peter Ziegler

| Hamer | |
|---|---|
| Geburtsdatum: | 25.04.1976 |
| Geburtsort: | Esslingen am Neckar |
| Familienstand: | ledig |
| Staatsangehörigkeit: | deutsch |
| | |
| <u>Schulbildung</u> | |
| <u>Schulbildung</u> 1982 - 1986: | Panoramaschule in Plochingen. |
| Schulbildung 1982 - 1986: 1986 - 1995: | Panoramaschule in Plochingen. Albertus-Magnus-Gymnasium in Stuttgart-Sommerrain. |
| Schulbildung 1982 - 1986: 1986 - 1995: Juni 1995: | Panoramaschule in Plochingen. Albertus-Magnus-Gymnasium in Stuttgart-Sommerrain. Allgemeine Hochschulreife. |

Wehrdienst

Name[.]

Okt. 1995 - Juli 1996: Grundwehrdienst in Bruchsal und Dornstadt.

Studium an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

Okt. 1996 - Okt. 2001: Studium der Fächer Latein und Chemie (Lehramt an Gymnasien).

- März 2000 Aug. 2000: Anfertigung der wissenschaftlichen Arbeit mit dem Titel "Untersuchungen zur Reaktivität im supraleitfähigen System Bi,Pb-Sr-Cu-O" unter der Anleitung von Prof. H.-J. Meyer am Institut für Anorganische Chemie.
- Okt. 2001: Erstes Staatsexamen.

Promotion

Nov. 2001 - Aug. 2004: Anfertigung der Dissertation mit dem Titel "Neue Oxidnitrate als reaktive Precursoren im supraleitfähigen System (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O" unter der Anleitung von Prof. H.-J. Meyer am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.