

# Y1 BA2 CU3 07-X SUPRALEITER

Abschrift der wissenschaftlichen Arbeit von Günther Fritz über  
Hochtemperatursupraleiter

*Deep and Wide*

Dr. Günther Fritz

Die hier vorliegende Arbeit

widme ich

meinen Eltern

Diese Arbeit wurde 1991/92 am Institut für Metallphysik der Montanuniversität Leoben, unter der Leitung von O.Prof.Dr.rer.nat.Dr.h.c. H.P.Stüwe und Univ.Doiz.Dr. R.Pippan, gemeinsam mit dem Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Graz, unter der Leitung von O.Univ.Prof.Dr. H.Kahlert und Univ.Doiz.Dr. G.Leising durchgeführt.

Herrn O.Prof.Dr.rer.nat.Dr.h.c. H.P.Stüwe danke ich für die Übertragung und Unterstützung dieser Diplomarbeit.

Bei Herrn Univ.Doiz.Dr. R.Pippan bedanke ich mich für die aufmerksame Betreuung und die Anregungen während der Durchführung dieser Arbeit.

Auch allen anderen Institutsangehörigen, insbesondere Univ.Doiz.Dr. B.Ortner und Dipl.Ing. H.Weinhandl, sowie den Damen aus der Metallographie und dem Sekretariat, den Herren aus der Elektronik und der Werkstätte möchte ich an dieser Stelle danken.

Mein besonderer Dank gilt den Damen und Herrn des Instituts für Festkörperphysik an der Technischen Universität Graz, ohne deren Mitwirken die gute Erledigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Vor allem danke ich Herrn Doiz.Dr. G.Leising, Fr. Dipl.Ing. E.Holzinger-Schweiger und Herrn Dipl.Ing. K.D.Aichholzer für die Unterstützung bei der Arbeit.

Die Suszeptibilitätsmessungen erfolgten am Ludwig-Boltzmann-Institut für Festkörperphysik in Wien. Dafür bin ich Herrn Dr. W.Lang und Herrn C.Fussenegger zu Dank verpflichtet.

## Institut für Metallphysik der Montanuniversität Leoben

### Aufgabenstellung

Durch Ausübung eines Preßdruckes während der Sinterung bzw. Variation der Preßbedingungen vor dem Sintern soll versucht werden, in Proben aus einem Hochtemperatur-Supraleiter eine Textur zu erzeugen. Es soll untersucht werden, ob diese Textur einen Einfluß auf die kritische Stromdichte hat. Die Ergebnisse sollen mit röntgenographischen und metallographischen Untersuchungen in Beziehung gebracht werden.

Leoben, Juni 1991

O.Prof.Dr.Dr.h.c.H.P.Stüwe

## Texturierungsversuche an Hochtemperatur-Supraleitern



Fritz Günther

Leoben, im Juni 1991

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	1
<b>2. Einführung in die Phänomenologie der Supraleitung</b>	4
2.1 Verschwinden des elektrischen Widerstandes	4
2.2 Meissner-Ochsenfeld Effekt - Idealer Diamagnetismus	4
2.3 Isotopeneffekt	6
2.4 Cooper-Paare	6
2.5 BCS-Theorie	7
<b>3. Supraleiter im Magnetfeld</b>	8
3.1 Supraleiter I Art	8
3.2 Dünne Schichten	9
3.3 Supraleiter II Art	9
3.4 Reversible "Weiche" Supraleiter II Art	10
3.5 Irreversible "Harte" Supraleiter II Art	10
3.6 Suszeptibilitätsmessung an Typ - III - SL	11
<b>4. Phasengleichgewichte</b>	13
<b>5. Strukturen</b>	15
5.1 Die 1-2-3 Struktur	15
5.2 Die 2-1-1 Struktur	17
<b>6. Metallographie</b>	18
6.1 Orthorhombische $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Phase	18
6.2 Tetragonale $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ Phase	18
6.3 Die Grüne $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ Phase	19
6.4 CuO	19
6.5 $\text{BaCuO}_2$	19
<b>7. Phasenübergang tetragonal - orthorhombisch in 1-2-3</b>	20
<b>8. Eigenschaftsänderung des <math>\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_\delta</math> für <math>6 &lt; \delta &lt; 7</math></b>	21
<b>9. Röntgendiffraktometrie</b>	22
9.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung	22
9.2 Intensität der Röntgenstrahlung	23

9.3	Die Miller Indizes	23
9.4	Die Bragg-Gleichung	24
9.5	Experimenteller Aufbau	25
9.6	Röntgendiffraktometrie und HTSL	26
<b>10.</b>	<b>Die Messung des spezifischen Widerstandes <math>\rho</math> in Abhängigkeit von der Temperatur</b>	<b>27</b>
10.1	Kontaktierung nach van der Pauw	27
10.2	Meßauswertung	28
<b>11.</b>	<b>Ziel der Untersuchungen</b>	<b>29</b>
<b>12.</b>	<b>Sintern unter Druck</b>	<b>30</b>
12.1	Versuchsbeschreibung	30
12.2	Kritische Strommessung	36
12.3	Leitfähigkeitsmessung	36
12.4	Metallographie	38
12.5	Röntgendiffraktometrie	38
12.6	Suszeptibilitätsmessung	40
12.7	Zusammenfassung und Diskussion Sintern unter Druck	41
<b>13.</b>	<b>Variation der Preßbedingungen vor dem Sintern</b>	<b>42</b>
13.1	Probenpräparation des HTSL- $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	42
13.2	Charakterisierung des Supraleiterpulvers	44
13.3	Variation der Preßbedingungen vor dem Sintern	45
13.4	Röntgendiffraktometrie	46
13.5	Leitfähigkeitsmessung	51
13.6	Messung des kritischen Stromes	53
13.7	Metallographie	56
13.8	Charakterisierung der Proben bezüglich Kornform und Verunreinigungen	57
13.9	Suszeptibilitätsmessung	61
13.10	Zusammenfassung und Diskussion	62
<b>Anhang</b>	<b>Programm zur Steuerung des Gradientenofens</b>	<b>64</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>70</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Das große Verdienst von Heike Kammerlingh Onnes liegt darin, der Tieftemperatur-Physik, die Basis des Experimentierens mit der Verflüssigung des Edelgases Helium ( $T_S = -268.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ), geschaffen zu haben. Onnes selbst ging schon der Frage nach, wie sich Metalle, insbesondere ihr elektrischer Widerstand, bei extrem tiefen Temperaturen verhalten. Mit der Erschließung des neuen Tieftemperaturbereiches konnte er sich aussagekräftige Ergebnisse erwarten. Bei der Untersuchung von Quecksilber machte er die Entdeckung, daß der elektrische Widerstand bei 4.4 K sprunghaft auf unmeßbar kleine Werte abnahm. Onnes nannte dieses Phänomen SUPRALEITUNG. Der Punkt der sprunghaften Widerstandsabnahme wurde ONSET, die dazugehörige Temperatur Sprungtemperatur ( $T_c \rightarrow$  critical Temperature) genannt. Im Jahre 1913 erhielt Onnes für die erste Verflüssigung des Edelgases Helium den Nobelpreis. Fälschlicherweise [1] wird oft geschrieben, er hätte diese Auszeichnung für die Entdeckung der Supraleitung erhalten.

Seit damals besteht an die Festkörperphysik und die Materialforschung die Herausforderung, Supraleiter mit höheren Sprungtemperaturen zu finden. Die Kosten und der Aufwand des kryostatischen Anteils sind beachtlich. (Kühlung mit flüssigem Helium). Es gab eine langsame aber stetige Entwicklung der  $T_c$ .

Als man im Jahre 1973 mit  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  einen Supraleiter mit  $T_c = 23.2 \text{ K}$  geschaffen hatte, schien eine Grenze erreicht worden zu sein.

Es dauerte bis zum September 1986, daß von den beiden IBM Mitarbeitern, J. G. Bednorz und K.A. Müller eine Arbeit mit dem Titel "Possible High  $T_c$  Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System" veröffentlicht wurde. Sie hatten ein starkes Sinken des elektrischen Widerstandes bereits knapp unter einer Temperatur von 35 K im oben genannten System beobachtet. Sie formulierten den Titel ihrer Veröffentlichung deshalb so vorsichtig, da sie den für Supraleiter nötigen Identifizierungsnachweis - nämlich den Meissner-Nachweis - nicht durchgeführt hatten. Aber schon im Oktober 1986 reichten die Autoren zusammen mit M. Takashiga eine weitere Arbeit mit dem Titel: "Susceptibility Measurements Support High- $T_c$ -Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System" bei Europhysics-Letters ein.

Motivation für die beiden Forscher in diesem System nach Supraleitung zu suchen, war die Hypothese, daß Substanzen die einen ausgeprägten Jahn-Teller-Effekt zeigen, Supraleiter mit besonders hohen Übergangstemperaturen sein könnten. Auch  $\text{Cu}^{2+}$  hat in einem Sauerstoffoktaeder einen großen Jahn-Teller-Effekt. [2]

Nachdem die Züricher Ergebnisse Ende 1986 überprüft und als richtig und reproduzierbar anerkannt worden waren, begannen viele Forschungsgruppen eine Arbeit, die gelegentlich mit einer Art Goldrausch verglichen wurde. Der nächste wichtige Schritt ereignete sich im Arbeitskreis von C.W. Chu an der Universität von Houston (Texas). Dort konnte man die Sprungtemperatur des "Züricher Oxides" durch Ausübung eines hohen mechanischen Druckes drastisch verbessern. Setzt man  $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$ , das bei 35 K supraleitend wird, einem Druck von mehreren tausend Tonnen pro Quadratcentimeter aus, dann verschiebt sich die Sprungtemperatur auf 52 K. Ein mechanischer Druck verändert wenn auch nur geringfügig, die Anordnung und Abstände der Atome im Kristallgitter zueinander. Das heißt also, daß durch eine gezielte Variation der atomaren Zusammensetzung ebenfalls dieser Effekt erzielt werden kann - ein in der Kristallphysik altbekanntes Faktum. Ferner stellte man fest, daß die Sprungtemperatur des "Züricher Oxides" von den Sinterbedingungen, insbesondere von Sintertemperatur und

Sauerstoffgehalt der Atmosphäre, in der gesintert wurde abhängt. Auf grund von Erfahrungen mit Substanzen, die chemisch mit dem " Züricher Oxid " vergleichbar sind, kam die Arbeitsgruppe von C.W. Chu auf die Idee, das Element Lanthan durch das Element Yttrium zu ersetzen. Sie stellten Verbindungen des Systems Y-Ba-Cu-O anstatt des La-Ba-Cu-O her. Schon im Februar 1987 wurde eine Substanz mit der Zusammensetzung  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  - die nach der Stöchiometrie des Y:Ba:Cu kurz 1-2-3 heißt - synthetisiert, die den eigentlichen technischen Durchbruch bedeutete. Diese Verbindung weist eine Sprungtemperatur von ca. 90 K auf. Diese Temperatur liegt 15 K über der Siedetemperatur des Stickstoffs. Stickstoff ist rund hundert mal billiger als Helium. Hierin liegt einer der Gründe für das sofort laut werdende industrielle Interesse an 1-2-3.

Es hat sich eingebürgert, allgemein von Hochtemperatursupraleitern ( HTSL ) zu sprechen, wenn es sich um Metalloxidkeramiken handelt, auch wenn ihre Sprungtemperatur unter 35 K liegt.

Die Steigerung der Sprungtemperatur ging mit der Entdeckung des Bi-Sr-Ca-Cu-O Systems mit zwei supraleitenden Phasen bei 90 K und 110 K und des Tl-Ba-Ca-Cu-O Systems mit ebenfalls zwei supraleitenden Phasen bei 110 K und 125 K weiter. Die Thalliumverbindung  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$  ist mit 125 K der momentane Rekordhalter.

Als Rekordhalter dürfte sich der HTSL auch in anderer Hinsicht erweisen. Im Jahre 1991 hatte der weltweite Supraleitermarkt einen wertmäßigen Umfang von 55 Mill. US-\$. Im Jahre 2005 wird er nach dem ungünstigsten Szenario auf 900 Mill. US-\$ und nach dem günstigsten Szenario auf über 2.6 Bill. US-\$ ansteigen. Die Anwendung von Supraleitermaterialien wird in den 90er Jahren schneller, erfolgen als die des Transistors in den sechziger und siebziger Jahren. [3]

Abb.[1.1] auf Seite 3 zeigt die historische Entwicklung der Sprungtemperatur.

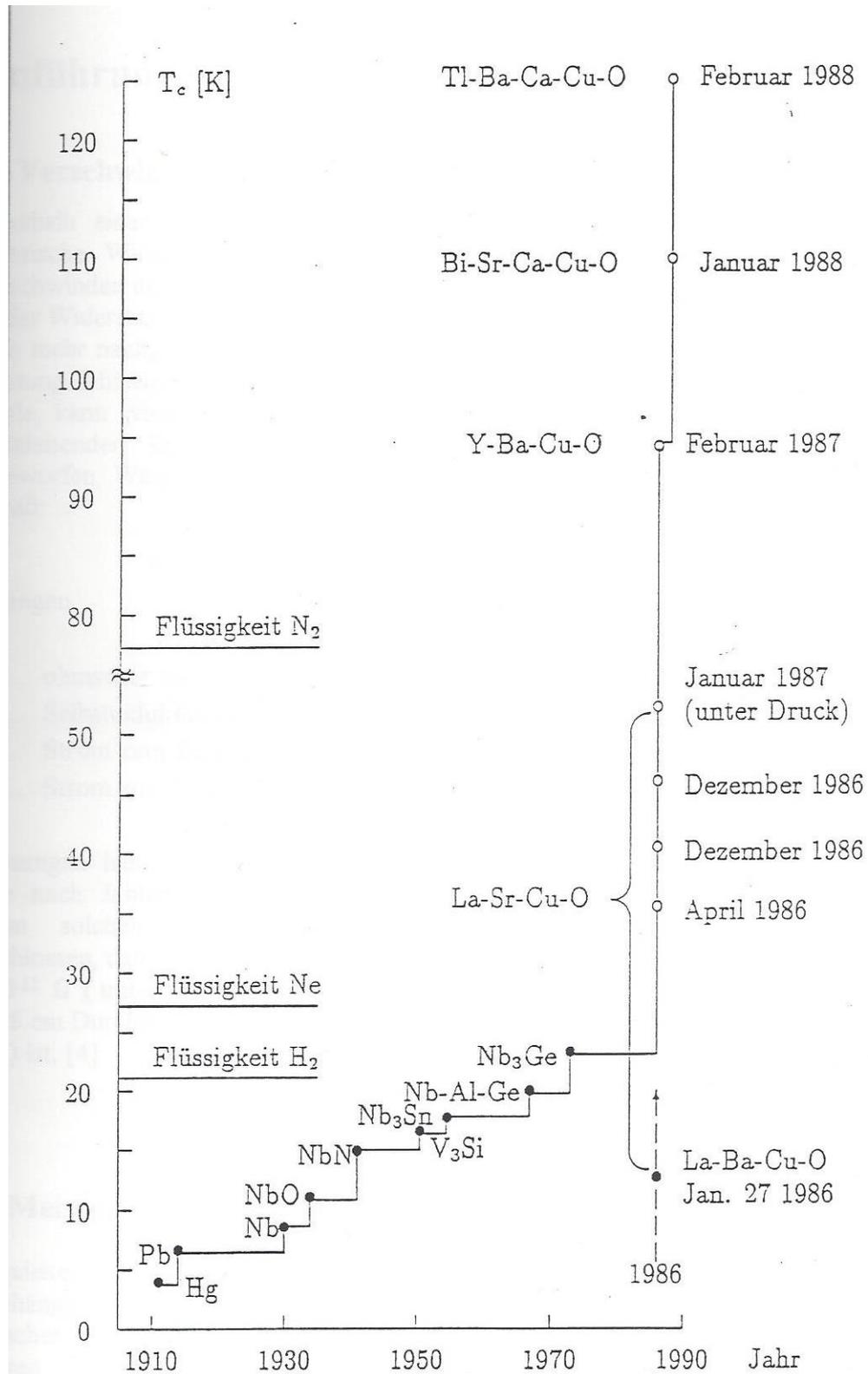


Abb.[1.1] Historische Entwicklung der Sprungtemperatur

## Kapitel 2

### Einführung in die Phänomenologie der Supraleitung

#### 2.1 Verschwinden des elektrischen Widerstandes

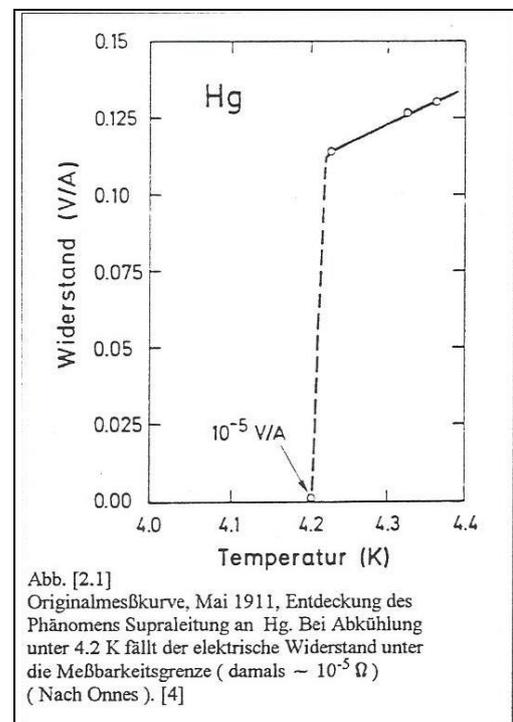
Unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_c$  (Sprungtemperatur) verschwindet der elektrische Widerstand oder ist zumindest unmeßbar klein - Abb.[2.1]; d.h. vom Verschwinden des elektrischen Widerstandes zu sprechen, ist also nur insofern gerechtfertigt, als der Widerstand unter die Empfindlichkeitsgrenze der Meßanordnung sinkt, und damit nicht mehr nachgewiesen werden kann. Dies hat Gültigkeit für eine Strom-Spannungs-Messung. Mit einer verbesserten Methode, die schon 1914 von Onnes selbst verwendet wurde, kann man viele Zehnerpotenzen empfindlicher messen. Wenn man einen supraleitenden Ring in ein Magnetfeld bringt, werden durch Induktion Ströme angeworfen. Wäre der Ring mit einem Widerstand behaftet, so würde der Suprastrom gemäß:

$$I_t = I_0 \cdot e^{(-\frac{R}{L}t)}$$

abklingen.

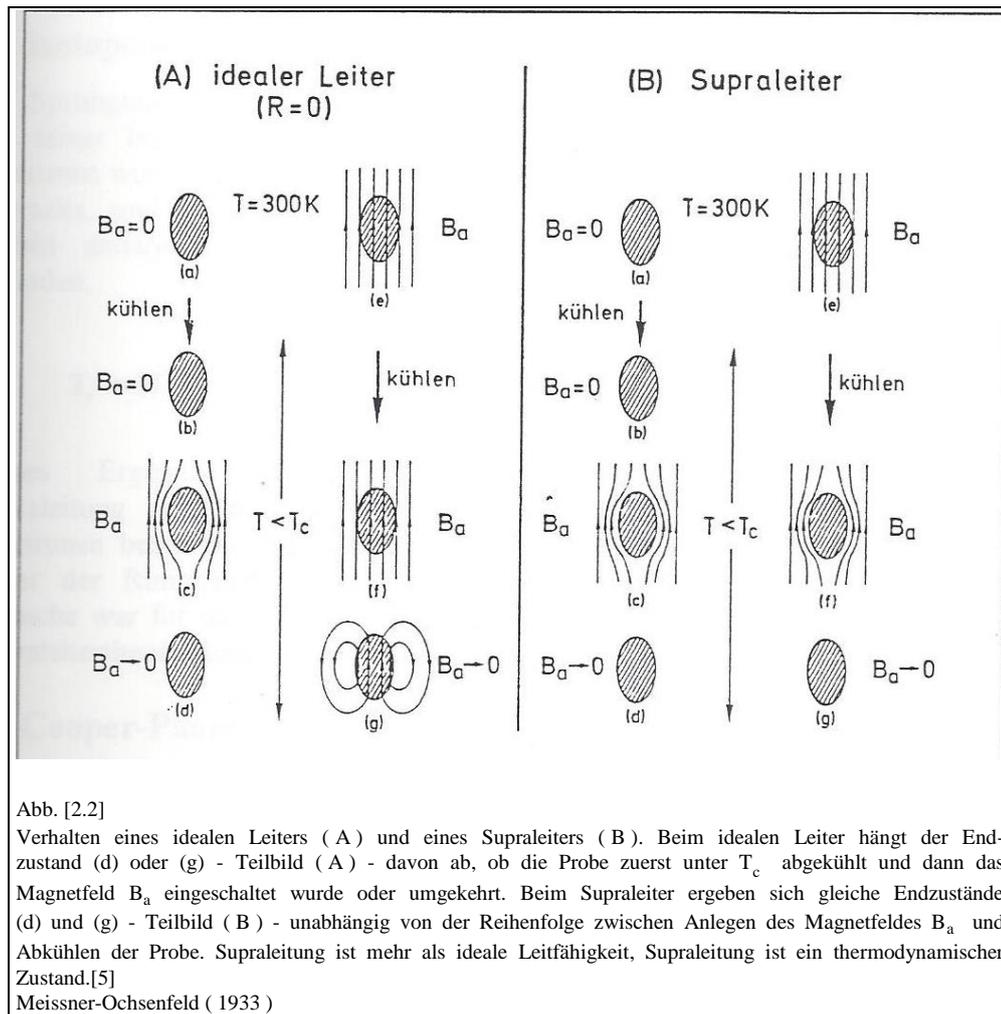
- R ... ohmscher Widerstand
- L ... Selbstinduktionskoeffizient
- $I_0$  ... Strom zum Zeitpunkt  $t = t_0$
- $I_{(t)}$  ... Strom zum Zeitpunkt  $t = t_1$

Messungen haben ergeben, daß der Strom auch nach Jahren unverändert bleibt. Aus einem solchen Experiment hatte man geschlossen, daß der Widerstand kleiner als  $4 \times 10^{-13} \Omega$  (unter Verwendung eines Ringes von 5 cm Durchmesser mit einer Dicke von 1 mm) ist. [4]



#### 2.2 Meissner-Ochsenfeld-Effekt - Idealer Diamagnetismus

Supraleiter sind nicht nur ideale Leiter, sondern zeigen zusätzlich die Eigenschaft, unabhängig von ihrer Vorgeschichte, ein Magnetfeld  $H$  - welches kleiner ist als ein kritisches Magnetfeld  $H_c$ , bei dem das Supraleiterverhalten verschwindet - aus ihrem Inneren [5] zu verdrängen. Dieses nach Meissner und Ochsenfeld benannte thermodynamische Verhalten gilt als Identifizierungsnachweis für Supraleiter → Abb.[2.2].



Bei SL I Art, bei denen sich die Meissner-Phase voll ausbildet, bedeutet dies eine vollständige Feldverdrängung aus dem Inneren des SL, mit Ausnahme einer dünnen Oberflächenschicht, in der die supraleitenden Abschirmströme fließen. Dies kommt einer Magnetisierung  $M = -H$  gleich. Also ideal diamagnetisches Verhalten.

$$M = \mathfrak{M} H$$

M ... Magnetisierung [ A/m ]

$\mathfrak{M}$  ... magnetische Volumen-Suszeptibilität [ - ]

H .. magnetische Feldstärke [ A/m ]

Die Messung des Meissner-Signals ist eine experimentell aufwendige Sache. Zur Demonstration der Feldverdrängung eignet sich z. B.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , aufgrund seines hohen  $T_c$  bestens. Zu diesem Zweck kühlt man den HTSL in Stickstoff unter  $T_c$  ab, und hält ihn über einen Magneten. Das Levitieren des HTSL zeigt die Feldverdrängung. Bei SL I Art würde dies bedeuten, daß die magnetische Suszeptibilität  $\mathfrak{M}$  den für diamagnetisches Verhalten maximalen Wert -1 annimmt.

## 2.3 Isotopeneffekt

Die Sprungtemperatur eines Elementes hängt von seiner Isotopenmasse [5]  $M$  ab. Dieses Phänomen wurde fast gleichzeitig von Maxwell einerseits, und Reynolds, Serin, Wright und Nesbitt andererseits, 1950 bei Quecksilber gefunden.

$$T_c \propto M^{-\frac{1}{2}}$$

Dieses Ergebnis bestätigte, daß die Supraleitung nicht nur auf das System der Elektronen beschränkt ist, sondern auch vom Gitter der Rumpfatome abhängig ist. Diese Tatsache war für die weitere Entwicklung der Supraleitertheorie ausschlaggebend.

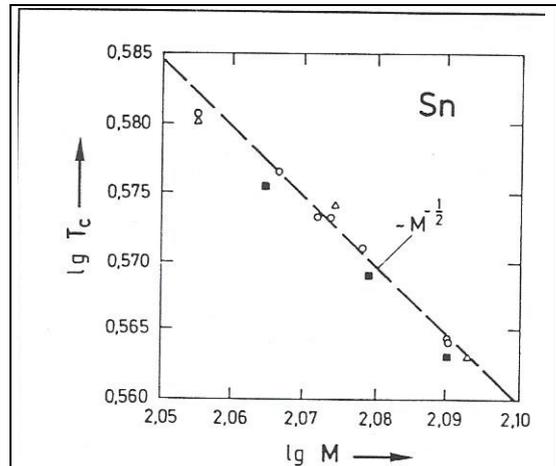
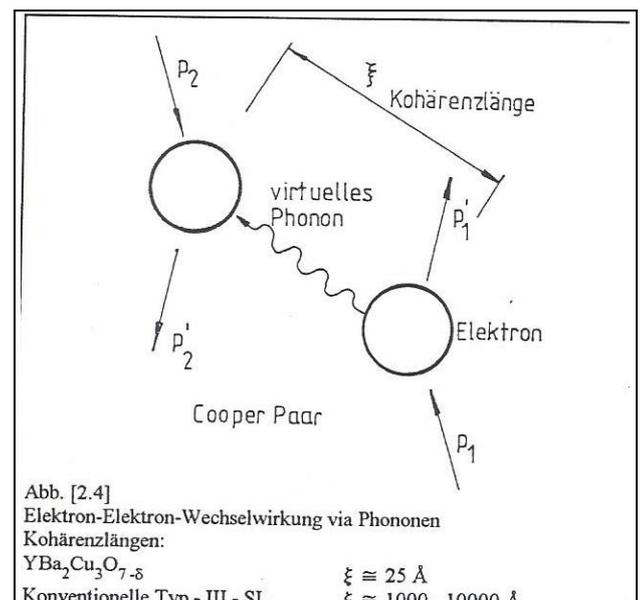


Abb.[2.3]  
Isotopeneffekt für Zinn ( Sn ). Es sind Ergebnisse mehrerer Autoren zusammengestellt.

## 2.4 Cooper-Paare

Der Isotopeneffekt bestätigte die ersten theoretischen Ansätze von Fröhlich und Bardeen, die eine Wechselwirkung von Elektronen über das Gitter postulierten. Eine attraktive Wechselwirkung der Elektronen im Metall kann man sich über den Austausch von virtuellen Phononen - welche elementare Schwingungsformen des Gitters darstellen - zwischen Elektronen vorstellen. Man kann virtuelle Phononen als Teilchen verstehen, die im Sinne des Impulserhaltungssatzes nur während des Überganges von einem Elektron zum anderen existieren dürfen. Man spricht auch von Elektron-Elektron-Wechselwirkung via Phononen. [4]

Den Sachverhalt verdeutlicht die Abb.[2.4]. Ein negativ geladenes Elektron regt die positiven Atomrümpfe des Gitters zu Schwingungen an, ein zweites in "gleicher Spur" fliegendes spürt die Deformation des Gitters. Cooper konnte als erster zeigen, daß eine Korrelation von Elektronen mit dem Gesamtimpuls Null und entgegengesetztem Eigendrehimpuls die Gesamtenergie des Systems absenken. Solche Paare nennt man daher "Cooper-Paare". Ein Cooper Paar besitzt außerdem doppelte Masse und doppelte Ladung. Dies konnte in zahlreichen Experimenten nachgewiesen werden. Die Kohärenzlänge der Cooperpaare ist von entscheidendem Einfluß auf die Eigenschaften eines Supraleiters.



## 2.5 BCS-Theorie

Unmittelbar danach schlugen Bardeen, Cooper und Schrieffer eine atomistische Theorie der Supraleiter vor, die heute allgemein als BCS-Theorie bekannt ist. Sie gibt uns einen Ausdruck der folgenden Form [5] für die Übergangstemperatur :

$$T_c = 1.13 \cdot \frac{\hbar \cdot \omega_D}{k_B} \cdot e^{-\frac{1}{N(E_F) \cdot V^*}}$$

$T_c$	.....	Sprungtemperatur
$\hbar = \frac{h}{2 \cdot \pi}$	.....	Plank'sches Wirkungsquantum
$\omega_D$	.....	Debey-Frequenz ..... $\omega_D \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$
$k_B$	.....	Boltzmann-Konstante
$N_{(E_F)}$	.....	Zustandsdichte der Elektronen bei der Fermi-Energie
$V^*$	.....	Konstante die die Elektron-Phonon-Wechselwirkung charakterisiert.

Nach der BCS-Theorie erwartet man sich eine Verschiebung der Sprungtemperatur, mit Änderung der Isotopenmasse. Diese Abhängigkeit ist für eine ganze Reihe von Supraleitern erfüllt. Im Fall des HTSL wurde kein Isotopeneffekt gefunden. Die HTSL können im Rahmen der BCS Theorie noch nicht umfassend erklärt werden. [5]

## Kapitel 3

### Supraleiter im Magnetfeld

Supraleiter kann man nach ihrem Verhalten im Magnetfeld in zwei große Gruppen einteilen. Nämlich in Supraleiter I Art und Supraleiter II Art, wobei Supraleiter II Art wieder in zwei Klassen - in weiche Supraleiter und in die für die industrielle Nutzung wichtigen harten Supraleiter ( auch SL Typ III ) - eingeteilt werden können. Bestimmt wird das magnetische Verhalten eines SL durch seine Grenzflächenenergie, welche vom Verhältnis der beiden charakteristischen Längen [4]  $\lambda_L$  und  $\xi_{GL}$  abhängt.

$\lambda_L$  ... Eindringtiefe des Magnetfeldes. ( L .. London )

$\xi_{GL}$  ... Länge über die sich die Konzentration der Cooper-Paare vom Wert Null amRand des SL, bis  $n_C$  im Inneren des SL ändert. ( GL .. Ginzburg-Landau )

#### 3.1 Supraleiter I Art

Dazu gehören alle supraleitenden Elemente mit Ausnahme von Nb, V, und Tc. Ihre Zahl ist verschwindend gering, aber dennoch hat man lange Zeit [6] ausschließlich SL I Art untersucht. Abb.[3.1] zeigt die Verhältnisse an der Grenzschicht normalleitender - supraleitender ( NL-SL ) Bereich. Bei SL I Art ist die Kohärenzlänge  $\xi_{GL}$  größer als die Eindringtiefe  $\lambda_L$ . Typ I SL sind homogen, d. h. es werden keine Grenzflächen aufgebaut, da dies energetisch ungünstig - positive Grenzflächenenergie - wäre. Man spricht auch von einem Supraleiter mit vollständigem Meissner-Effekt. Abb.[3.2] zeigt die Magnetisierungskurve eines SL I Art, welche reversibel durchlaufen wird, und den Realteil (  $\chi'$  ) der Suszeptibilität.

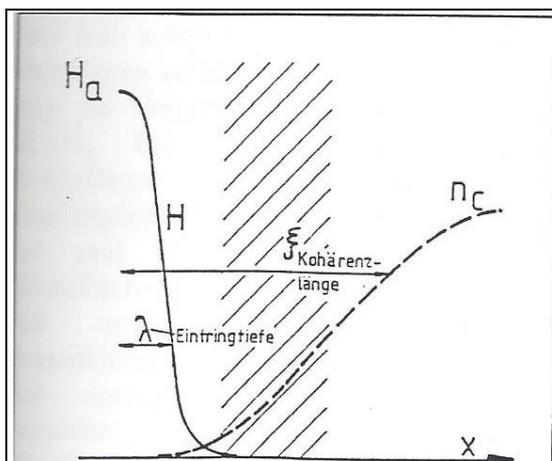


Abb. [3.1]  
Räumlicher Verlauf des Magnetfeldes  $H$  und der Cooperpaardichte  $n_C$  in einer Grenzschicht SL I Art Normalleitung - Supraleitung

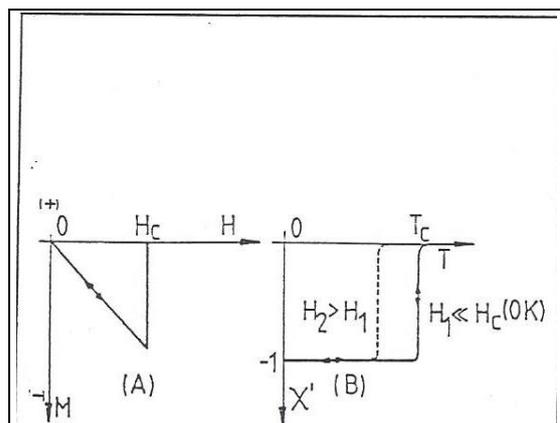


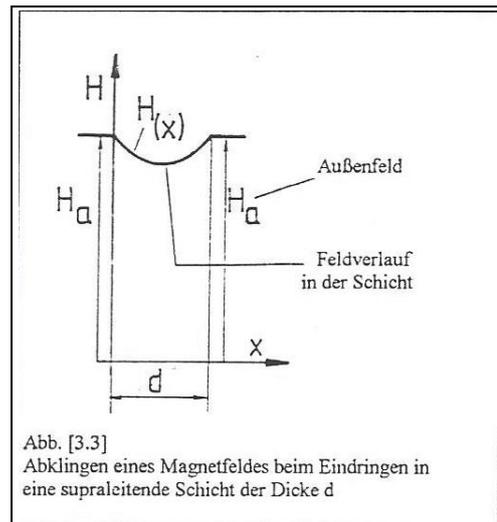
Abb. [3.2]  
Magnetisierungsverlauf SL I Art (A)  
Suszeptibilitätsverlauf - Realteil  $\chi'$  (B)

Der SL I Art wird durch den Ginzburg-Landau-Parameter  $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$  beschrieben.

Einen Einfluß auf das Verhalten im Magnetfeld hat auch die Geometrie des SL. Im sogenannten Zwischenzustand zerfällt der SL in normal- und supraleitende Bereiche, bedingt durch den Einfluß der Geometrie auf den Magnetisierungsfaktor. [4]

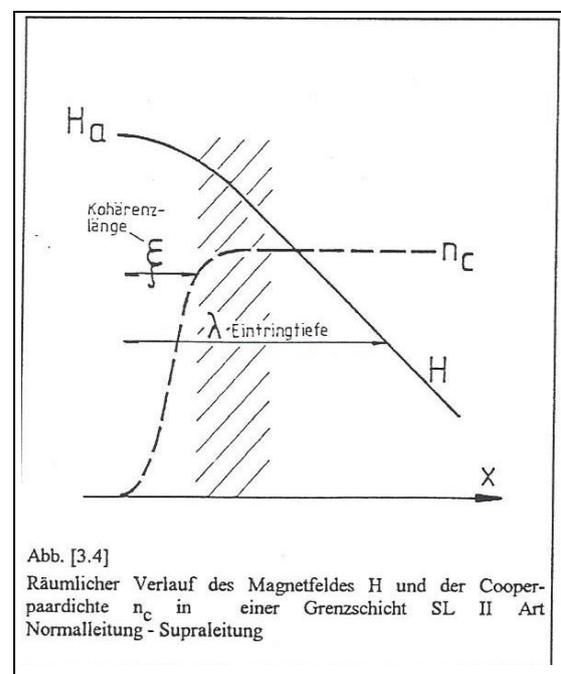
### 3.2 Dünne Schichten

Wenn man eine supraleitende Schicht betrachtet, und die Schichtdicke in der Größenordnung der Eindringtiefe  $\lambda_L$  oder darunter liegt, kann das Magnetfeld nicht mehr voll abklingen, und im Inneren der Schicht bleibt ein beträchtliches Feld erhalten, bzw. die abschirmende Wirkung der supraleitenden Ströme in dieser Schicht wird nicht mehr ganz aufgebaut  $\rightarrow$  Abb.[3.3]. Da die freie Enthalpie des supraleitenden Zustandes mit den supraleitenden Abschirmströmen [4] wächst, und diese sich in diesem Fall nicht voll ausbilden, sind die "dünnen" Schichten befähigt, größere kritische Magnetfelder als "dicke" Supraleiter - bis zum 10-fachen Wert - zu tragen. [5]



### 3.3 Supraleiter II Art

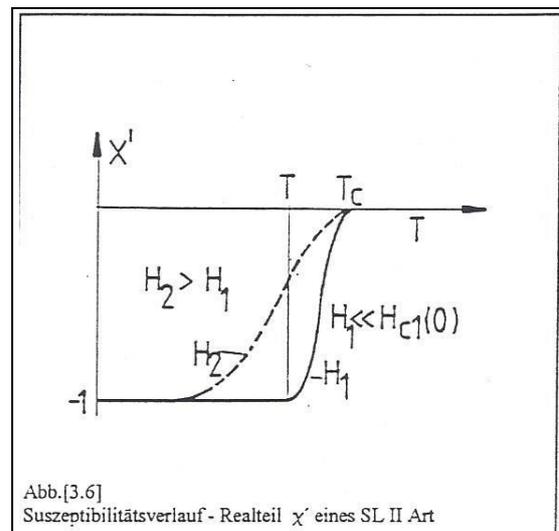
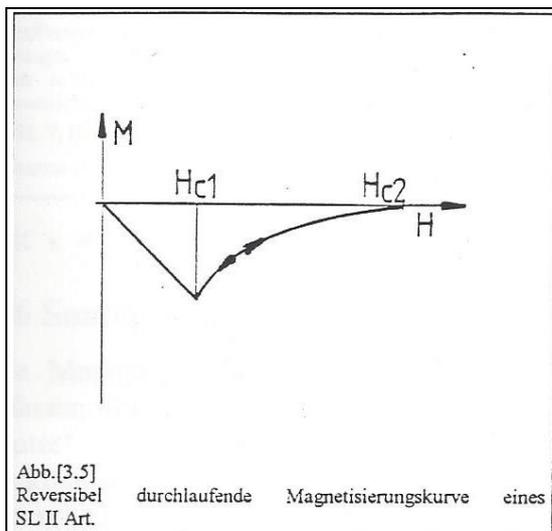
Die größte Zahl der Supraleiter gehört dieser Gruppe an. Alle Verbindungen, Legierungen und die HTSL sind SL II Art. Sehr früh schon (1937) führte Shubnikov Messungen an SL II Art durch. Abb.[3.4] zeigt wiederum die Verhältnisse an der Grenzschicht NL-SL. Bei SL II Art ist die Kohärenzlänge  $\xi_{GL}$  kleiner als die Eindringtiefe  $\lambda_L$  des Magnetfeldes. SL II Art sind inhomogen, d.h. es werden Grenzflächen aufgebaut, da dies in diesem Fall energetisch günstiger - negative Grenzflächenenergie - ist. Hier wechseln sich normalleitende und supraleitende Bereiche ab. Das Maximum des Oberflächen- zum Volumsverhältnis der normalleitenden Zonen wird durch Ausbildung von Flußschläuchen (FL), die sich in Dreiecksform anordnen - Shubnikov-Phase - erreicht. [6]



Der SL II Art wird durch den Ginzburg-Landau-Parameter  $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$  beschrieben.

### 3.4 Reversible "Weiche" Supraleiter II Art

Ein senkrecht zu den Flußschläuchen ( FL ) fließender Transportsrom führt zu einer Kraft auf das Flußliniensystem, und damit zu einer Flußlinienbewegung, was mit einer Energiedissipation verbunden ist. Dies ist der Grund dafür, warum diese SL keine großen Transportstromdichten vertragen, und somit als Material zum Magnetspulenbau ungeeignet sind. Die Magnetisierungskurve ( Abb.[3.5] ) wird wiederum reversibel durchlaufen, und der Suszeptibilitätsverlauf ( Abb.[3.6] ) weist wiederum nur den Realteil  $\chi'$  auf.



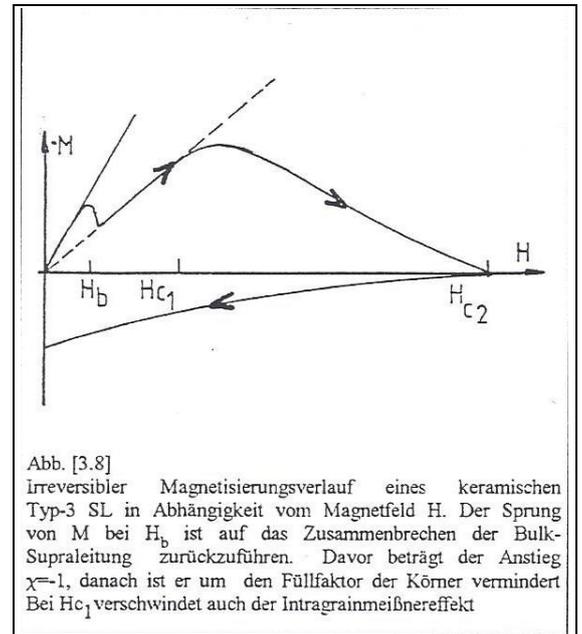
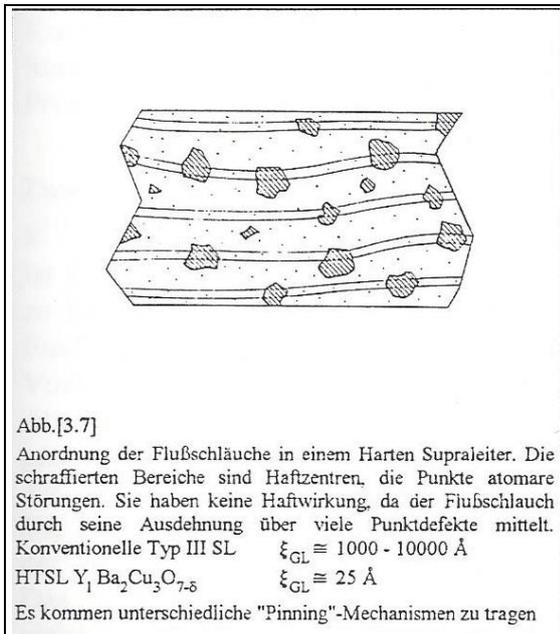
### 3.5 Irreversible "Harte" Supraleiter II Art

Defektfreie SL sind nicht in der Lage hohe Suprastromdichten zu tragen. Man muß also Supraleitermaterialien "härten", um sie industriell einsetzen zu können. Wirksame Defekte an denen sich die Flußschläuche verankern können, sind Korngrenzen, Poren, Versetzungsknäuel, Ausscheidungen etc. Dieses "pinning" der Flußschläuche an Haftzentren verhindert das Wandern der FL → Abb.[3.7]. Die Magnetisierungskurve eines solchen SL wird nicht mehr reversibel durchlaufen → Abb.[3.8].

Man kann nun den Kurvenverlauf in Abb.[3.8] folgendermaßen [7] erklären :

Die feldabhängige Magnetisierung  $M$  zeigt anfänglich einen auf das Gesamtvolumen bezogenen Anstieg  $M = -H$ . Ab einer gewissen Feldstärke werden die Kopplungen zwischen den Körnern und damit auch der Volumeneffekt zerstört. Damit springt die Magnetisierungskurve von der Geraden des Anstiegs  $M = -H$  auf eine Gerade mit geringerem Anstieg. Diesem entspricht wieder ein vollständiger Meissnereffekt, allerdings existiert dieser nicht mehr im gesamten Volumen, sondern nur mehr im effektiv erfüllten Volumen, das um die Summe der Leerräume zwischen den Körnern kleiner als das Gesamtvolumen ist. Daher ist der Anstieg um den Quotienten effektives Volumen durch Gesamtvolumen kleiner als der Anstieg bei sehr kleinen Feldern. Die übrige Magnetisierungskurve bis zu  $H_{c2}$  folgt weiter dem Verhalten der entkoppelten Körner.

Die Magnetisierungskurve wird nicht mehr reversibel durchlaufen. ("Irreversible" Supraleiter).



Mit  $\kappa \approx 82$  ist 1-2-3 ein typischer Vertreter des Typ - III - SL.

### 3.6 Suszeptibilitätsmessung an Typ - III - SL

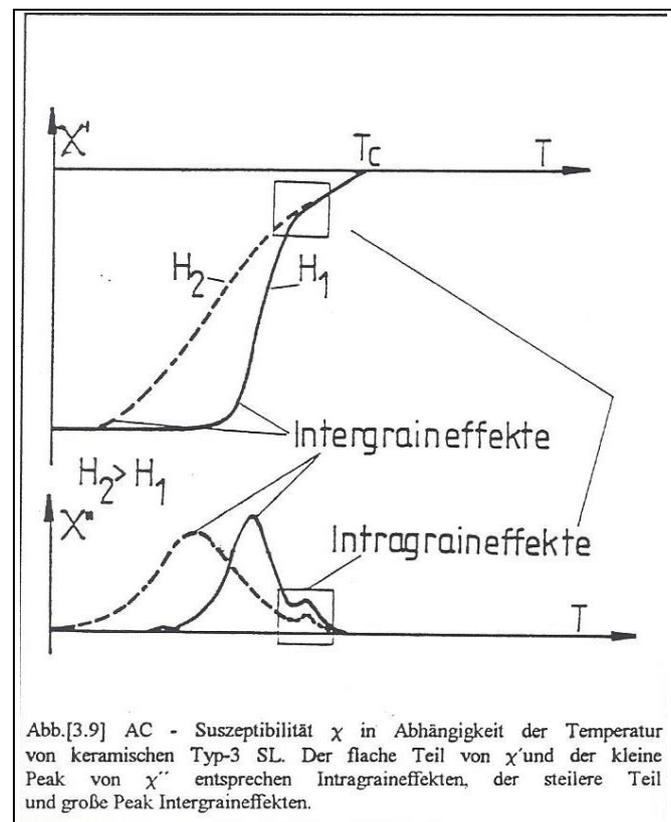
Die Messung der Suszeptibilität hat den Sinn die Volumseigenschaften besser zu erfassen. So kann z.B. bei einer Transportmessung der Fall eintreten, daß durch Auswahl "guter" Körner in einem Perkolationspfad, eine Maskierung der schlechteren Phasen oder Körner mit z.B. nicht vorhandenen Supraleiterübergang möglich ist. Bei der Messung im Suszeptometer wird das ganze Volumen, also alle Körner untersucht, was in Anbetracht des polykristallinen Charakters der HTSL wichtig ist. Dabei ist zu beachten, daß die Summe der Volumina ihrer Körner kleiner als das Gesamtvolumen ist, und daß die Körner durch "Kopplungen" miteinander verbunden sind.

Durchläuft nun die Magnetisierung eine Hysterese, läßt sich die Suszeptibilität darstellen als:

$$\chi = \chi' + i\chi''$$

$\chi'$  ... Realteil

$\chi''$  ... Imaginärteil(out-of-phase)



Der Realteil zeigt Stufen an Stellen der Übergänge, und der Imaginärteil Peaks. Mit Übergänge sind die INTRAGRAINEFFEKTE (verdrängen des Magnetfeldes aus dem SL-Korn) bzw. die INTERGRAINEFFEKTE (verdrängen des Magnetfeldes aus dem Kornverband) gemeint. Der Intragrainanteil macht sich bei  $\chi''$  kaum bemerkbar. Ist die Suszeptibilität auf das bezogen, so kann man aus der Sättigung den Prozentsatz des Volumenanteils supraleitender Phase ablesen → Abb.[3.9].

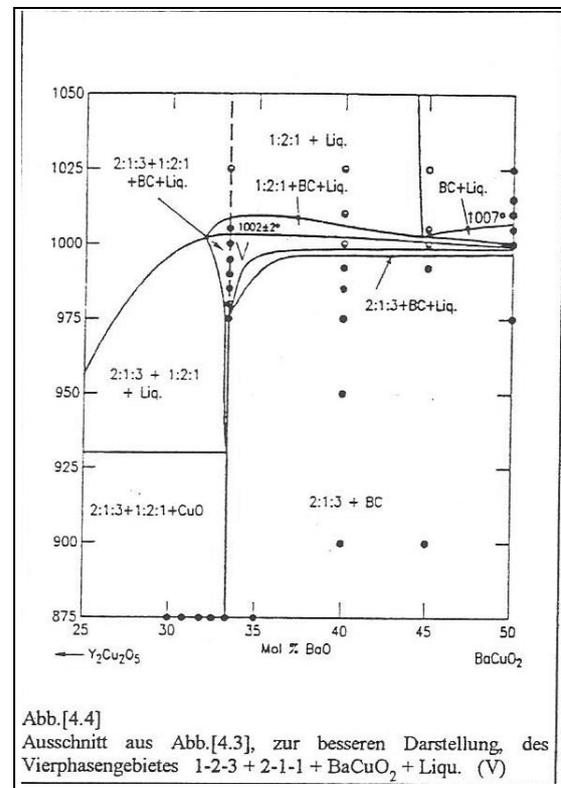
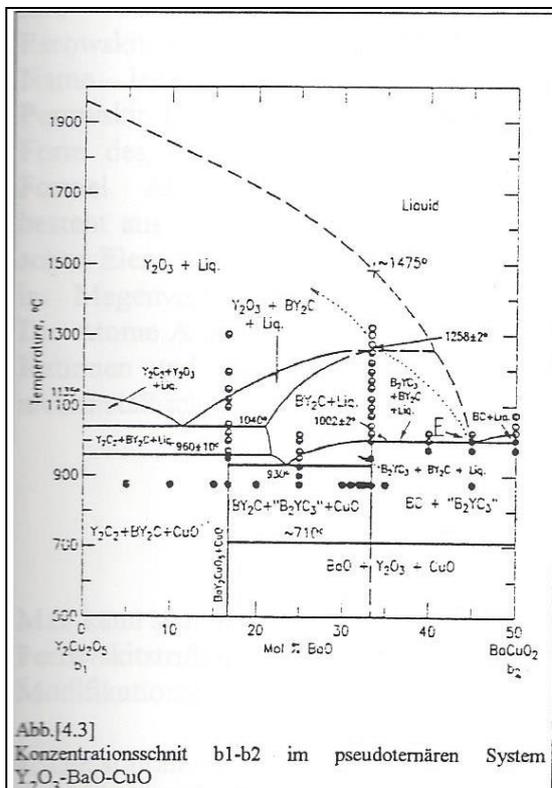
Zum Zustandekommen der Peaks von  $\chi''$  bzw. Stufen in  $\chi'$  kann man folgendes sagen :

$\chi''$ :

Ist z.B. die Temperatur schon unter  $T_c$ , aber noch zu hoch, um die Körner miteinander zu koppeln, so ist nur die Abschirmung durch Intragraineffekte maßgebend, und die Eindringtiefe des Feldes zwischen den Körnern ist groß. Beginnen die Volumseigenschaften zu dominieren, so nimmt die Eindringtiefe drastisch ab, und ein Abschirmstrom auf der Probenoberfläche setzt ein. Sind nicht alle Verbindungen geschlossen, so ist der Widerstand nicht verschwindend, und es treten ohmsche Verluste auf, die sich im out-of-phase Anteil äußern, der ja das Maß für die Absorption darstellt. Die Energie dazu wird durch das periodische Magnetfeld geliefert. Dieser Beitrag und der des nicht einfachen Zusammenhanges [4] stellen den größten Anteil von  $\chi''$  dar. Das ist durch Vergleich von polykristallinen Proben und pulverisierten Proben des gleichen Materials ersichtlich. Bei polykristallinen Proben ist meist nur der Bulkanteil zu sehen, während der Intergrainanteil zu klein ist, um beobachtet zu werden. Intragrainpeaks sind von Steigerung des äußeren Feldes nahezu unbeeinflusst. [7] [8]



Weiters sieht man im Konzentrationsschnitt b1-b2 Abb.[4.3] die Liquidustemperatur über der 1-2-3-Komponente mit 1475°C (+) eingezeichnet. Wenn man den Schnittpunkt (P) der Linien a1-a2/b1-b2 in Abb.[4.1] betrachtet, entsprechen diesem in Abb.[4.3] 17% BaCuO<sub>2</sub>. Man findet hier die beiden Komponenten Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CuO, die bei ca. 960°C partiell zu Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 2-1-1 + Liqu. aufschmelzen, dann bei ca. 1040°C zu Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2-1-1 + Liqu. und schließlich bei ca. 1140°C zu Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Liqu. Der Abb.[4.2] kann man entnehmen, daß die 1-2-3-Verbindung bei 1002°C @ 2°C inkongruent zu 2-1-1 + Liqu. schmilzt, und dann bei 1258°C @ 2°C komplett zu Liqu., was der punktierten Linie in Abb.[4.3] entspricht. Richtig allerdings ist, daß diese letzte Temperatur bloß die Zersetzung von 2-1-1 + Liqu. in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Liqu. mit einem dazwischenliegenden Dreiphasengleichgewicht sein kann. Die wahre Liquidustemperatur über der 1-2-3-Komponente liegt bedeutend höher, wenn man die strichlierte Linie betrachtet, die vom Eutektikum (E) - Abb.[4.3] - bis zum Schmelzpunkt der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Komponente über Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reicht.



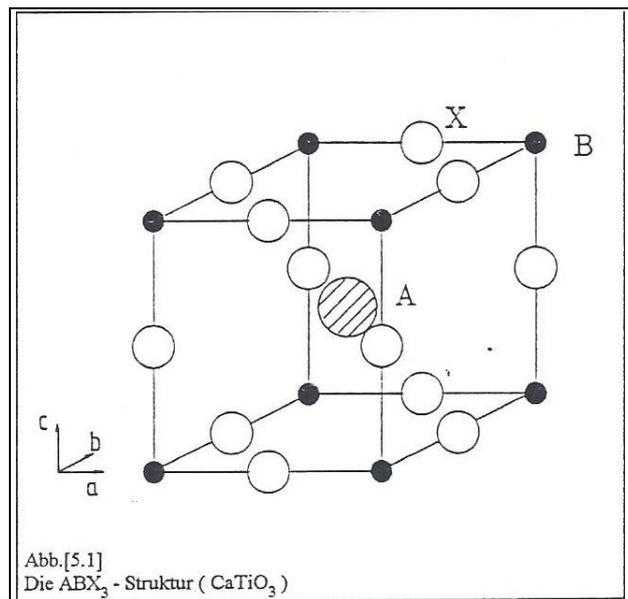
## Kapitel 5

### Strukturen

Nachstehend wird der atomare Aufbau der orthorhombischen supraleitenden Phase, der tetragonalen halbleitenden Phase, und der "Grünen Phase" vorgestellt.

#### 5.1 Die 1-2-3-Struktur

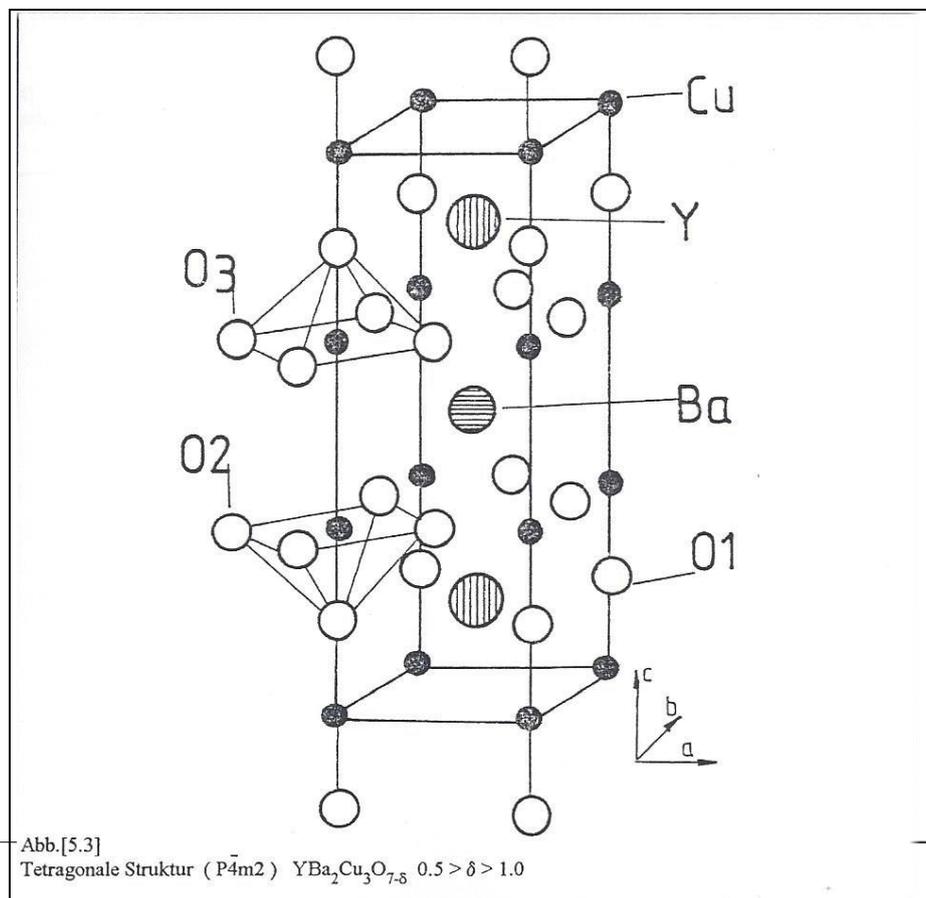
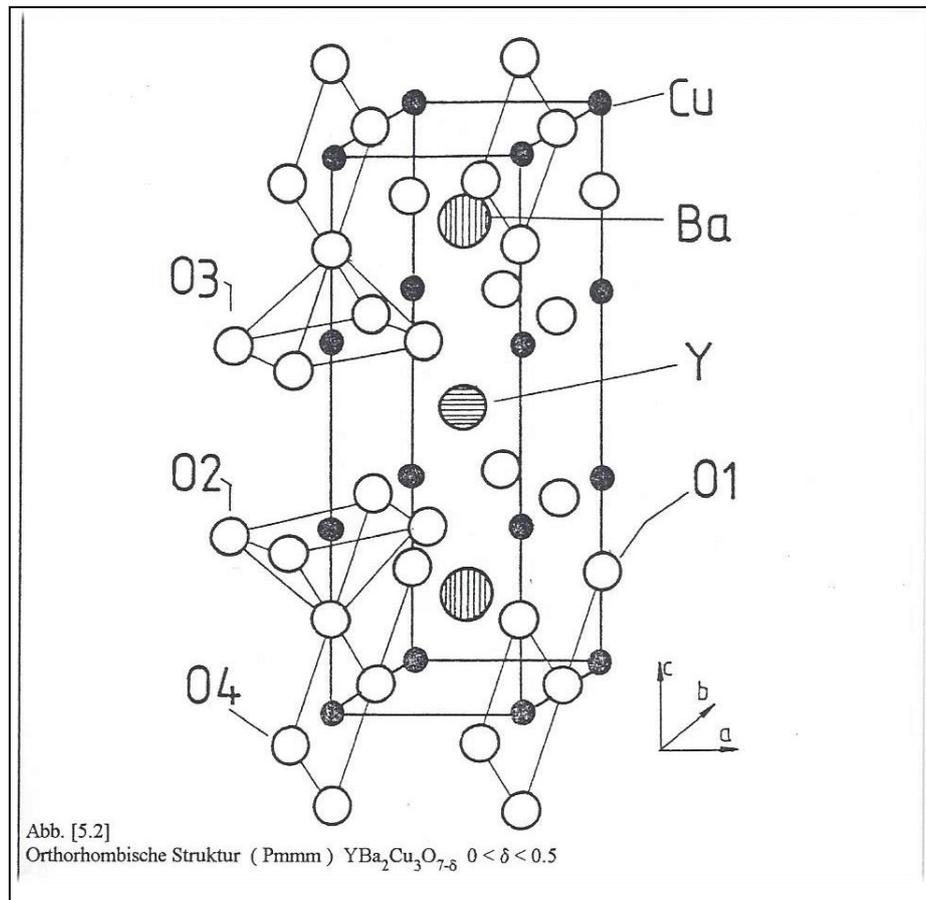
Allen neuen [10] Hochtemperatur-Supraleitern ist gemeinsam, daß sich ihre Kristallstruktur von der Perowskit-Struktur ableiten läßt. Der Name leitet sich vom Mineral Perowskit ( $\text{CaTiO}_3$ ) ab. Die ideale Form des Perowskites, die mit der Formel  $\text{ABX}_3$  beschrieben wird, besteht aus drei verschiedenen chemischen Elementen (A, B und X), die im Mengenverhältnis 1:1:3 stehen. Die Atome A und B sind metallische Kationen und das X-Atom ist ein nichtmetallisches Anion  $\rightarrow$  Abb.[5.1]



Man kann sich nun die 1-2-3-Zelle als Stockwerksbau [11] von drei Subzellen mit Perowskitstruktur vorstellen. Bezüglich der Sauerstoffbesetzung, sind zwei Modifikationen des 1-2-3 zu unterscheiden :

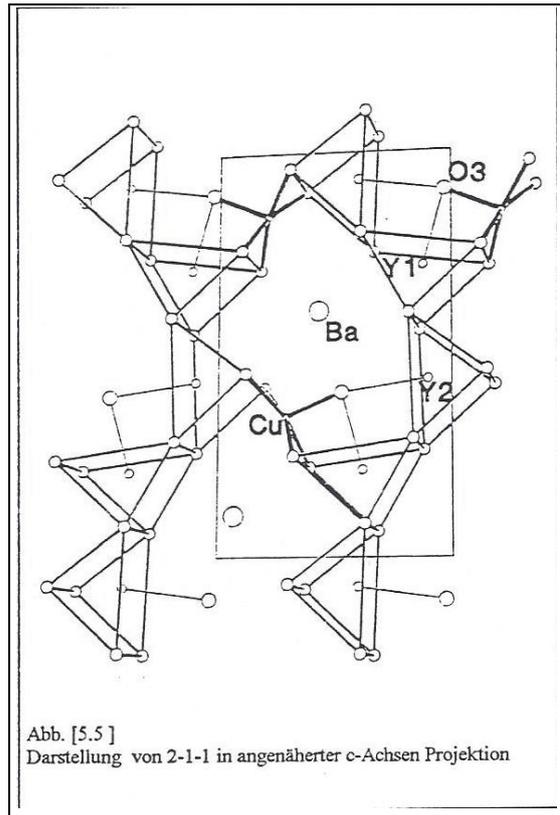
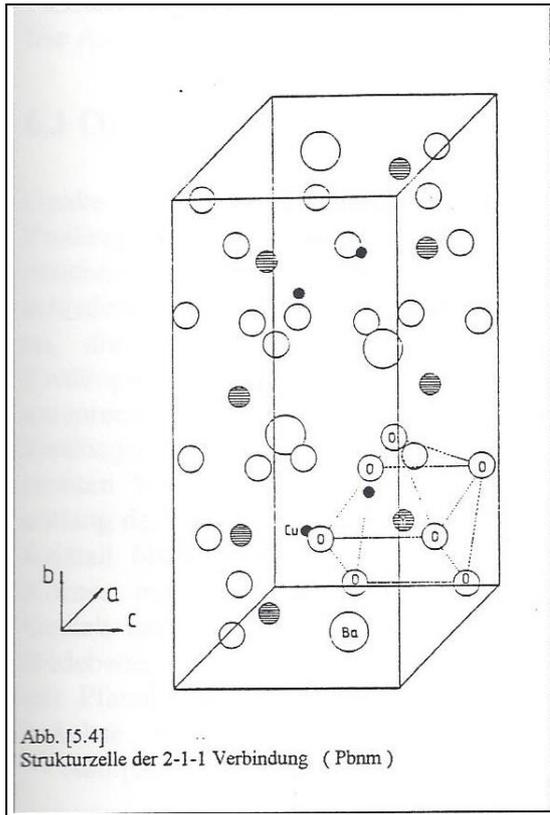
1. Die supraleitende orthorhombische  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Phase  $\rightarrow$  Abb.[5.2].
2. Die halbleitende, nichtsupraleitende tetragonale  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  Phase  $\rightarrow$  Abb.[5.3].

Die Abbildungen zeigen den Unterschied in der Sauerstoffbesetzung. In der supraleitenden Phase bilden sich  $\text{Cu-O}_2$ -Ebenen und  $\text{Cu-O}$ -Ketten aus. In der halbleitenden Struktur fehlen die  $\text{Cu-O}$ -Ketten. Die  $\text{Cu-O}$  Ketten sind wesentlich für die Verstärkung der Kopplung der  $\text{Cu-O}_2$  Ebenen untereinander. Die für die Supraleitung wesentliche Komponente aber sind die  $\text{Cu-O}_2$  Ebenen.



## 5.2 Die 2-1-1-Struktur

Diese Struktur wurde schon 1982 von Michel und Raveau beschrieben [12] und gehört zur Raumgruppe Pbnm. Es handelt sich hierbei um die orthorhombische [11]  $Y_2BaCuO_5$  Struktur. Sie besitzt Ketten von Yttriumatomen, von denen jedes von sieben Sauerstoffatomen umgeben ist. Diese Yttriumketten sind miteinander durch Kupfer- und Bariumatome verbunden. Abb.[5.4] zeigt die Strukturzelle, und Abb.[5.5] eine klassische Kugel und Stab Darstellung [13] der "Grünen Phase".



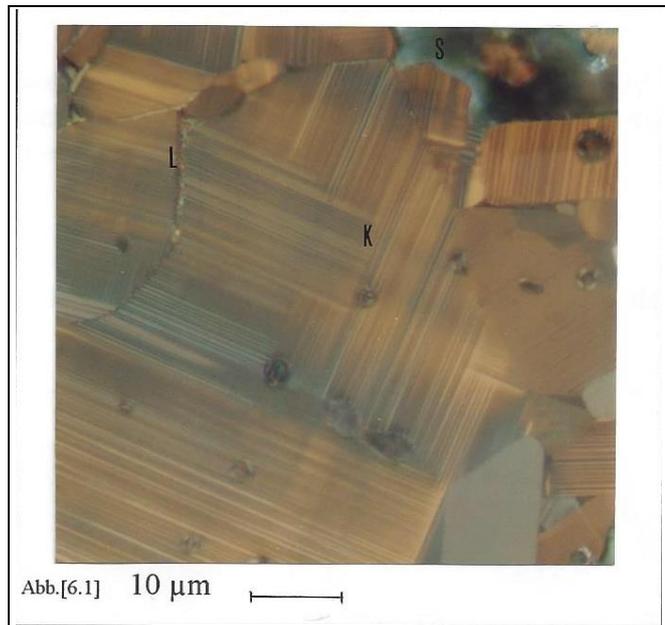
## Kapitel 6

# Metallographie

Im Polarisationsmikroskop gut unterscheidbar [14] [15] sind die einzelnen Phasen, die im System Y-Ba-Cu-O mit  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  im Gleichgewicht sind. Wie sich die einzelnen Phasen unter dem Polarisationsmikroskop zeigen, wird nachstehend kurz beschrieben. Die Aufnahmen die hier gezeigt werden, sind im Rahmen dieser Arbeit entstanden.

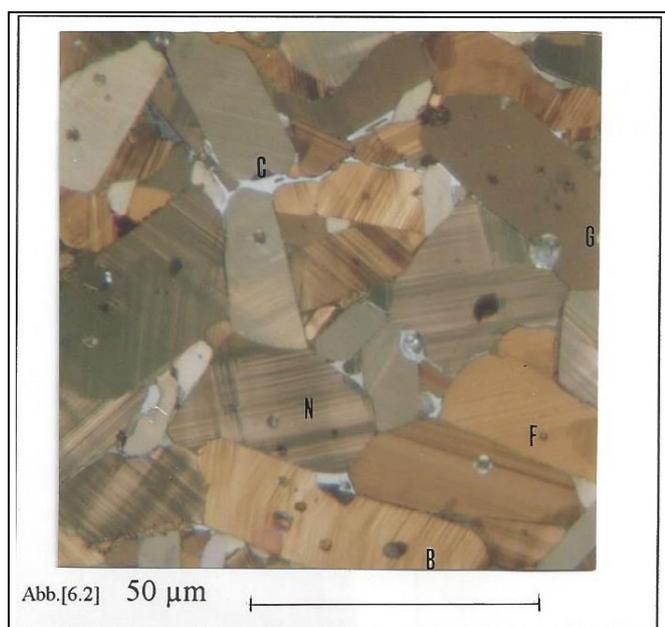
### 6.1 Orthorhombische $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Phase

Opake Phase, die fast immer ein Zwillingsmuster aufweist. Beobachtet werden zwei verschiedene Zwillingsorientierung-en, die den kristallographischen Zwillings Ebenen (110) und (110) entsprechen. Die beiden Zwillingsmuster erscheinen im rechten Winkel, wenn man exakt entlang der [001] Richtung auf den Kristall blickt → Abb.[6.1 K]. Die Körner mit der [16] länglichen Gestalt haben die c-Achse in der Bildebene, Abb.[6.2 B], Körner mit Pfannkuchengestalt haben die c-Achse normal zur Bildebene → Abb.[6.2 N].



### 6.2 Tetragonale $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ Phase

Diese Kristalle zeigen eine ähnliche Kornform wie die der orthorhombischen Phase, sind aber nicht verzwillingt, aber ebenfalls opak. Der Farbkontrast im polarisierten Licht ist blasser als bei der orthorhombischen Phase. Körner, die keinen homogenen Sauerstoffgehalt besitzen, sind teilweise verzwillingt. Besonders bei großen Körnern kann man bei zu kurzzeitiger Sauerstoffbehandlung, bzw. wenn nur der Sauerstoff der Ofen-atmosphäre eingebaut wurde beobachten, wie die Körner am Rande verzwillingt sind. Dies erklärt sich dadurch, daß der Sauerstoff über die Korngrenzen ins Korninnere diffundiert.



Erst wenn der Sauerstoff bis ins Innere des Kornes diffundiert ist, verzwilligt das ganze Korn.

## 6.3 Die grüne $Y_2BaCuBaO_5$ Phase

Transparente Phase. Sie ist leicht an ihrer charakteristischen Farbe zu erkennen, die von grün bis schillernd grün reicht. Sie bildet sich oft nur stellenweise auf der Oberfläche aus - Abb.[6.1 S] und Abb.[6.2 G] - was dann auf eine ungleichmäßige Temperaturverteilung an der Probe während des Sinterns schließen läßt. Sie kann auch als Korngrenzenphase auftreten, wenn lokaler Y-Überschuß vorliegt → Abb.[6.1 L].

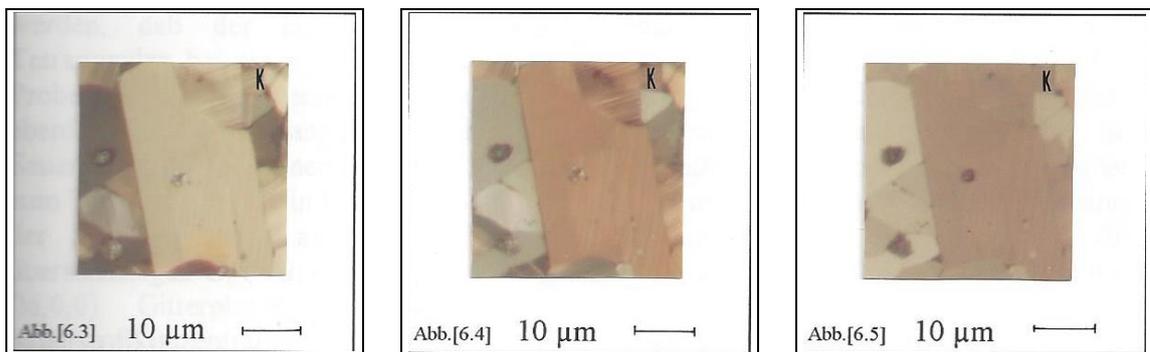
2-1-1 liegt auch als feinkörnige poröse Ausscheidung vor → Abb.[6.2 F].

## 6.4 CuO

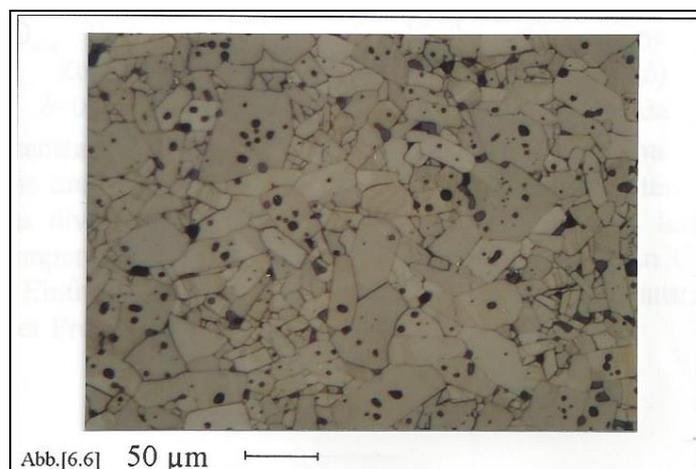
Es erscheint unter dem Hellfeld als weiße Phase an den Korngrenzen von  $YBa_2Cu_3O_7$  und  $BaCuO_2$ . Im polarisierten Licht schlägt CuO bei Verdrehung des Polarisators von weiß bis hellgrau nach dunkelgrau um → Abb.[6.2 C]

## 6.5 $BaCuO_2$

Es besitzt eine kubische Struktur und polarisiert daher nicht und ist somit von den anderen Phasen leicht zu unterscheiden → Abb. [6.3 K] - Abb.[6.5 K].



Ein nachträgliches Ätzen der Probe - Ätzdauer ca. 5 sec mit der unter Kapitel 13.7 angegebenen Ätzlösung - dient dazu, die Korngrenzen besser sichtbar zu machen. Für die Aufnahmen im Hellfeld wurde ein Blaufilter verwendet → Abb.[6.6].



## Kapitel 7

### Phasenübergang tetragonal-orthorhombisch in 1-2-3

Die Hochtemperaturphase des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  weist ein großes Sauerstoffdefizit ( $\delta > 0.5$ ) auf. Dadurch verschwinden die Cu-O Ketten und damit die orthorhombische Verzerrung.

Die Phasenumwandlung tritt je nach Umgebungsatmosphäre bei Temperaturen zwischen 600 °C und 700 °C auf. Bedingt durch die Sintertemperaturen von 900 °C bis 960 °C kommt es beim Abkühlen darauf an, wie schnell der Phasenübergang [17] durchlaufen wird, und damit wie vollständig die Umwandlung von der tetragonalen zur orthorhombischen Struktur stattfindet. Durch unterschiedliche Abkühlungsgeschwindigkeiten können verschieden große Sauerstoffkonzentrationen von  $\text{O}_6$  bis  $\text{O}_7$  aufgenommen werden.

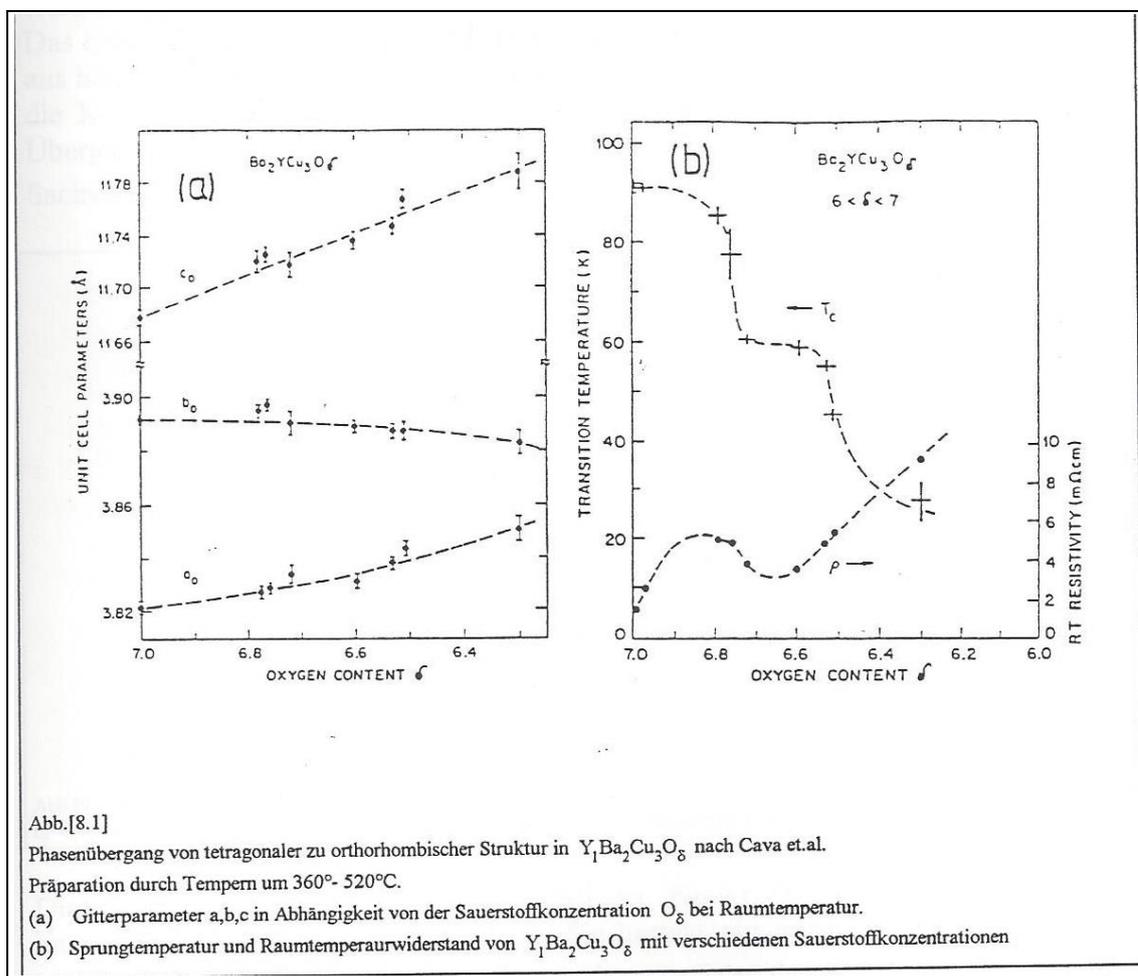
Die tetragonale/orthorhombische Umwandlung ist mit einer abrupten Volumenabnahme von ca. 1% verbunden. Die dabei entstehenden Spannungen werden in der Regel durch die Bildung von Umwandlungszwillingen abgebaut. Bei ausreichender Korngröße – mindestens 5  $\mu\text{m}$  – sind die Zwillinge auch im Lichtmikroskop gut erkennbar.

Das Ausmaß der orthorhombischen Verzerrung ist nicht nur von der Sauerstoffkonzentration abhängig, sondern auch von der Art der Verteilung der Sauerstoffatome innerhalb der Elementarzelle. Diese variiert mit der Art der Verteilung der Sauerstoffatome innerhalb der Elementzelle. Dies variiert mit der Art der Probenpräparation bzw. der Art, wie eine bestimmte Sauerstoffkonzentration eingestellt wurde. Mittels Hochtemperatur-Neutronendiffraktometrie an 1-2-3 konnte gezeigt werden, daß der Hochtemperaturphasenübergang vom Orthorhombischen zum Tetragonalen bei einer Sauerstoffkonzentration von  $\text{O}_{6,5}$  eintritt. Diffraktometrie von Proben, die von Temperaturen um diesen Phasenübergang abgeschreckt wurden zeigen ebenfalls den Übergang von orthorhombischer zu tetragonaler Symmetrie bei Sauerstoffkonzentrationen um  $\text{O}_{6,5}$ ; d.h. der Phasenübergang vom Orthorhombischen zum Tetragonalen ist ein Ordnungs-Unordnungsübergang, da die bevorzugte Anordnung der Sauerstoffatome an den  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  Gitterplätzen zerstört wird, und sich die überschüssigen  $\text{O}_{6,5}$  Atome nunmehr statistisch, d.h. gleichmäßig auf die  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  und  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$  Gitterplätze verteilen. Außerdem wurde mit der Abnahme der Sauerstoffkonzentration eine kontinuierliche Abnahme von  $T_C$  festgestellt, und ein Verschwinden der Supraleitung, sobald die tetragonale Struktur erreicht ist, d.h. bei ca.  $\text{O}_{6,4}$  bis  $\text{O}_{6,5}$ . Wählt man jedoch eine andere Prozedur zur Einstellung der Sauerstoffkonzentration, z.B. durch Tempern von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  im Vakuum oder in einer Sauerstoffgetteratmosphäre bei Temperaturen deutlich unterhalb des orthorhombisch-tetragonalen Phasenüberganges, so erhält man auch für Sauerstoffkonzentrationen kleiner als  $\text{O}_{6,4}$  Proben mit orthorhombischer Verzerrung und supraleitenden Eigenschaften. Zusätzlich wurde in der Kurve  $T_C(\delta)$  ein Plateau bei  $T_C=60\text{K}$  für  $\delta=0,3$  beobachtet, d.h. eine weitere  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Phase mit Sauerstoffkonzentrationen von ca.  $\text{O}_{6,5}$  bis  $\text{O}_{6,7}$  mit partiellem Ordnen der Sauerstoffatome und der Sauerstoffleerstellen in den Cu-O Ketten. Mögliche Erklärung für diese etwas divergierenden Ergebnisse ist, dass durch das langsame Tempern bei niedrigen Temperaturen ein anderer Ordnungszustand in den Cu-O Ketten erzeugt wird als beim Einfrieren des weniger geordneten Hochtemperaturzustandes durch das Abschrecken der Probe.

## Kapitel 8

### Eigenschaftsänderung des $Y_1Ba_2Cu_3O_\delta$ für $6 < \delta < 7$

Die Änderung der Strukturparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  mit Änderung des Sauerstoffgehaltes zeigt Abb.[8.1a]. Eine relativ gute Abschätzung [18] des Sauerstoffgehaltes kann über Ausmessen der  $c$ -Achse, z.B. über die Auswertung des Beugungsspektrums  $2\theta$  erfolgen. Die in Kapitel 7 besprochene geordnete Phase ist in Abb.[8.1 b] bei  $\delta \cong 6.65$  gut zu erkennen. Die Übergangstemperatur geht auf ca. 60 K zurück und das Minimum des spezifischen Widerstandes  $\rho$  zeigt an, daß hier eine neue geordnete Phase auftritt. [19]



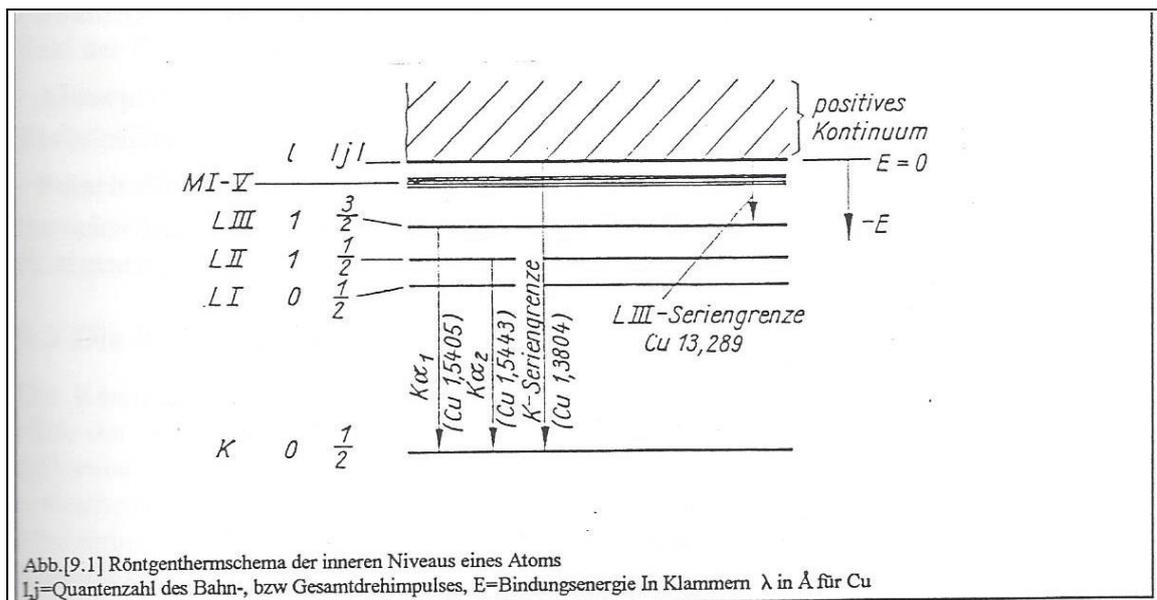
## Kapitel 9

### Die Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie wurde verwendet, um die HTSL-Proben auf Fremdphasen zu untersuchen, und um bevorzugte Orientierungen (Textur) zu ermitteln.

#### 9.1 Erzeugung von Röntgenstrahlen

Die zur Strukturuntersuchung meist verwendete Strahlung ist die charakteristische K-Strahlung. Beim Aufprall von Elektronen - von einer geheizten Wolframwendel (Kathode) ausgesandt und mittels Hochspannung beschleunigt - auf eine Anode, werden Elektronen aus den innersten Elektronenschalen der Atome herausgeschlagen. Das beim Abspalten eines inneren Elektrons entstehende "Loch" wird durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt. Alle Spektrallinien, die vom Übergang eines Elektrons in die K-, L-, .. Schale herrühren, bezeichnet man als K-, L-, .. Serie, die von einem Übergang  $L \Rightarrow K$  bzw  $M \Rightarrow K$  herrührende Strahlung als  $K_{\alpha}$ - bzw.  $K_{\beta}$ -Strahlung. Den Sachverhalt [20] verdeutlicht Abb.[9.1].



Die charakteristische Strahlung ist unpolarisiert. Für kristallographische Anwendungen interessiert vor allem die  $K_{\alpha}$ -Strahlung. Sie besteht aus zwei Komponenten  $K_{\alpha 1}$  und  $K_{\alpha 2}$ , deren Intensitätsverhältnis für alle Anodenmaterialien den Wert 2:1 hat.

## 9.2 Intensität der Röntgenstrahlung

Die Intensität der gebeugten Strahlung [21] wird von folgenden Faktoren beeinflusst :

### - Atomfaktor

Er ist definiert als das Verhältnis der Streuamplitude eines Atoms und eines freien, klassisch streuenden Elektrons. Seine Abhängigkeit ist gegeben durch den inneren Aufbau eines Atoms, von der Wellenlänge der Primärstrahlung und vom Streuwinkel.

### - Temperaturfaktor

Berücksichtigt den Einfluß der Wärmebewegung der Atome.

### - Strukturfaktor

Wichtigste Größe für nichtprimitive Elementarzellen, die mehrere Atome enthalten. Er ist abhängig von der Lage und Art der Atome in der Elementarzelle und ist das Resultat der Addition der Streuamplituden der Atome unter Berücksichtigung ihrer Phasenunterschiede. Der Strukturfaktor mit dem Ergebnis Null ist als Auslöschungsregel bekannt.

### - Flächenhäufigkeitsfaktor

Bei den Reflexen von Netzebenen gleicher Art, die sich überdecken, ist die Flächenhäufigkeitszahl zu berücksichtigen. Je mehr gleichwertige Ebenen - gleicher Netzebenenabstand, gleiche kristallographische Richtung der Drehachse, gleicher Strukturfaktor - zu einem bestimmten Indextripel  $(h\ k\ l)$  gehören, desto größer ist die Zahl der Fälle, in denen sich die Ebenen  $(h\ k\ l)$  in Reflexionsstellung befinden.

### - Absorptionsfaktor

Berücksichtigt die Absorption der Röntgenstrahlung durch Materie.

### - Polarisationsfaktor

Berücksichtigt die vom Beugungswinkel abhängige Polarisation der gebeugten Röntgenstrahlen.

## 9.3 Die Miller Indizes

Die Kennzeichnung von Netzebenen [22] und Richtungen im Kristallgitter erfolgt mit Hilfe der sogenannten "Millerschen Indizes". Das Koordinatensystem wird so gewählt, daß seine Achsen parallel zu den Kanten der Elementarzelle laufen, das heißt im Falle der orthorhombischen Zelle ergibt sich ein rechtwinkeliges Koordinatensystem. Als Maßeinheit auf den Achsen werden die Kantenlängen  $a$ ,  $b$  und  $c$  der Elementarzelle des Kristalls genommen. Bei orthorhombischen Kristallen ist die Maßeinheit auf allen Achsen verschieden, bedingt durch  $a \neq b \neq c$ . Zur Kennzeichnung einer bestimmten kristallographischen Ebene wird zunächst die Länge der Achsenabschnitte, die die Ebene auf den einzelnen Achsen abtrennt ermittelt, und zwar ausgedrückt im Vielfachen bzw. Teilen der Maßeinheiten. Von diesen Zahlen wird dann der Reziprokwert gebildet und die Brüche auf einen gemeinsamen Nenner gebracht. Die reziproken Achsenabschnitte werden dann in der Form  $h/n$ ,  $k/n$ ,  $l/n$  angegeben. ( $n$  ... gemeinsamer Nenner). Die Zähler werden nun in der Form  $(h\ k\ l)$  geschrieben und als Millersche Indizes bezeichnet.

Bei der Röntgendiffraktometrie werden die auftretenden Reflexe den erzeugenden Flächen zugeordnet. Die Reflexe jeder Flächenschar treten in mehreren Ordnungen auf. Bei der Zuordnung (Indizierung) der gemeinsamen Reflexe (Peaks) wird diese Ordnung in die Millerschen Indizes einbezogen. Der mit  $(00l)$  bezeichnete Peak ist also die Reflexion  $l$ -ter Ordnung der  $(001)$  Fläche usw. [11]

## 9.4 Die BRAGG - Gleichung

Wenn Röntgenstrahlen [23] auf einen Kristall treffen und mit bestimmten parallelen, zueinander gehörenden Netzebenen mit dem Abstand  $d$  den Winkel  $\Theta$  bilden, erhält man dann maximale Intensität der gestreuten Wellen, die durch konstruktive Interferenz resultieren, wenn gilt :

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta \Leftrightarrow \lambda = 2 d(hkl) \sin \Theta \dots \text{Braggsches Gesetz}$$

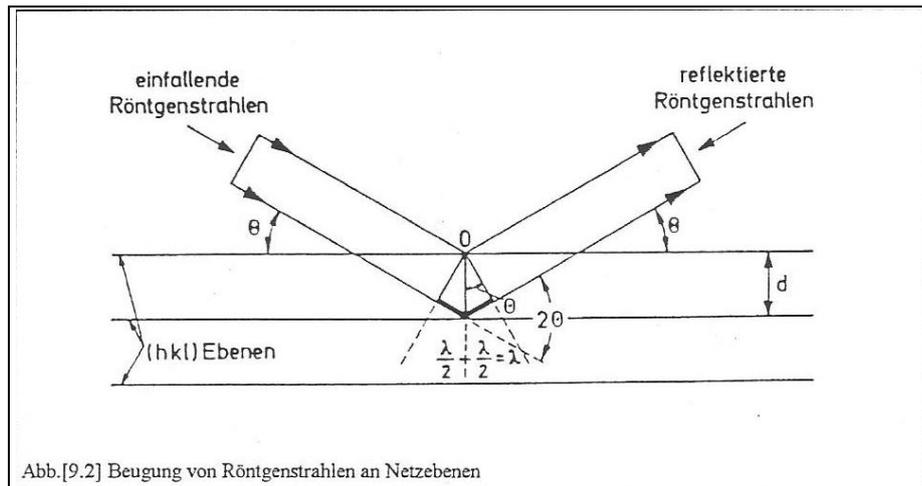


Abb.[9.2] Beugung von Röntgenstrahlen an Netzebenen

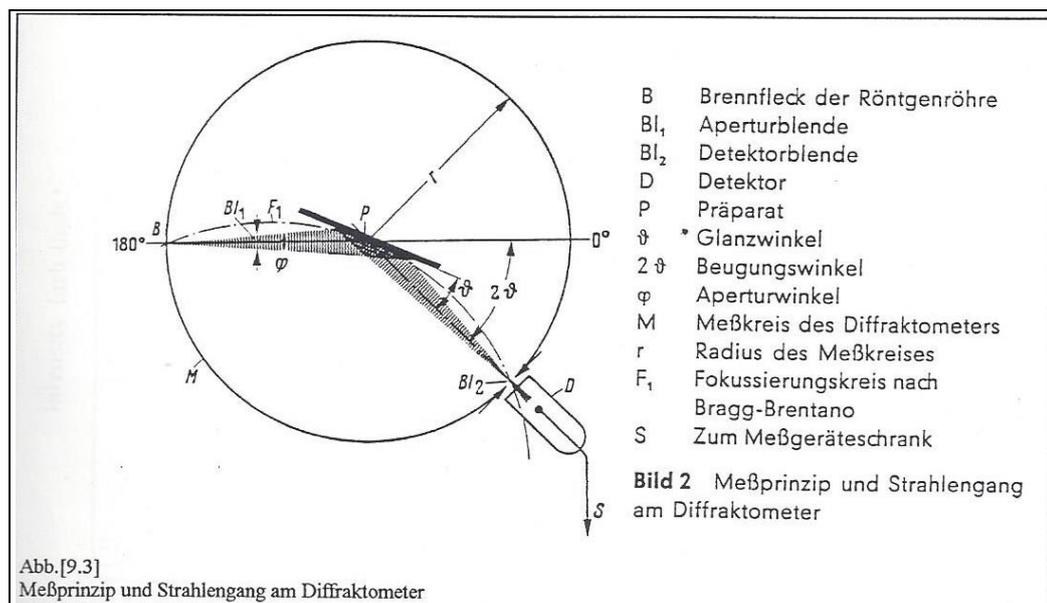
Bei Kenntnis von Wellenlänge  $\lambda$  und dem Beugungswinkel  $\Theta$  kann der Netzebenenabstand  $d$  ermittelt werden. Hieraus ergeben sich die Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  bei einer gegebenen Indizierung  $(h k l)$  infolge ihrer geometrischen Beziehung untereinander.

Für das orthorhombische System gilt:

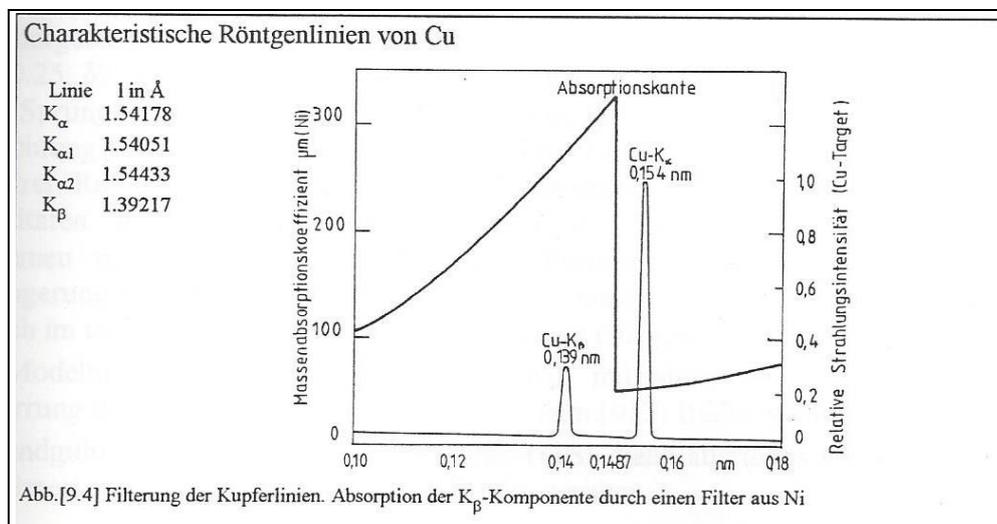
$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

## 9.5 Der experimentelle Aufbau

Den schematischen Aufbau eines Zählrohr-Röntgendiffraktometers zeigt Abb.[9.3]. Bei den verwendeten Geräten handelt es sich um ein Siemens Kristalloflex 4 ( Leoben ), bzw. Siemens D501 Diffraktometer ( Graz ). Durch geeignete Wahl der Aperturblende bzw. Detektorblende, wird der in der Röntgenröhre erzeugte Röntgenstrahl eingengt bzw. im Detektor fokussiert. Die Wahl der Blenden ist von der gewünschten Auflösung abhängig. Der Detektor befindet sich stets in der Beugungswinkelstellung  $2\Theta$  - dies wird erreicht durch Drehung mit doppelter Winkelgeschwindigkeit gegenüber der Probe - die der Glanzwinkelstellung  $\Theta$  des Präparates gegenüber dem Primärstrahl entspricht. [24]



Für den Fall einer Kupferanode besteht die charakteristische Strahlung, bei 40 kV Beschleunigungsspannung praktisch [25] nur aus den  $K_{\alpha}$  und  $K_{\beta}$  Linien. Zwischen Probe und Detektor kann zur Unterdrückung der Cu- $K_{\beta}$  Linie eine Nickelfolie angeordnet werden, deren Absorptionskante bei 1,487 Å liegt. Bei sehr intensiven Reflexen, kann es trotzdem zum Auftreten (Abb.[9.4]) von  $K_{\beta}$ -Linien kommen.



## 9.6 Röntgendiffraktometrie und HTSL

Modellrechnung [17] und Experiment zeigen große Übereinstimmung bezüglich der ermittelten Peaklagen in Beugungsspektren von HTSL verschiedener "Güte". Beim Übergang vom orthorhombischen zum tetragonalen Gitter treten nur sehr geringe, relative Intensitätsverschiebungen innerhalb der Beugungsspektren auf. Eine weitaus größere Änderung in den Diffraktogrammen kommt dadurch zustande, daß je nach Grad der orthorhombischen Verzerrung verschiedene Reflexe zusammenfallen, d.h. ihre Intensitäten an einer Winkelposition sich zu einem einzigen, nicht auflösbaren Pseudoreflex addieren.

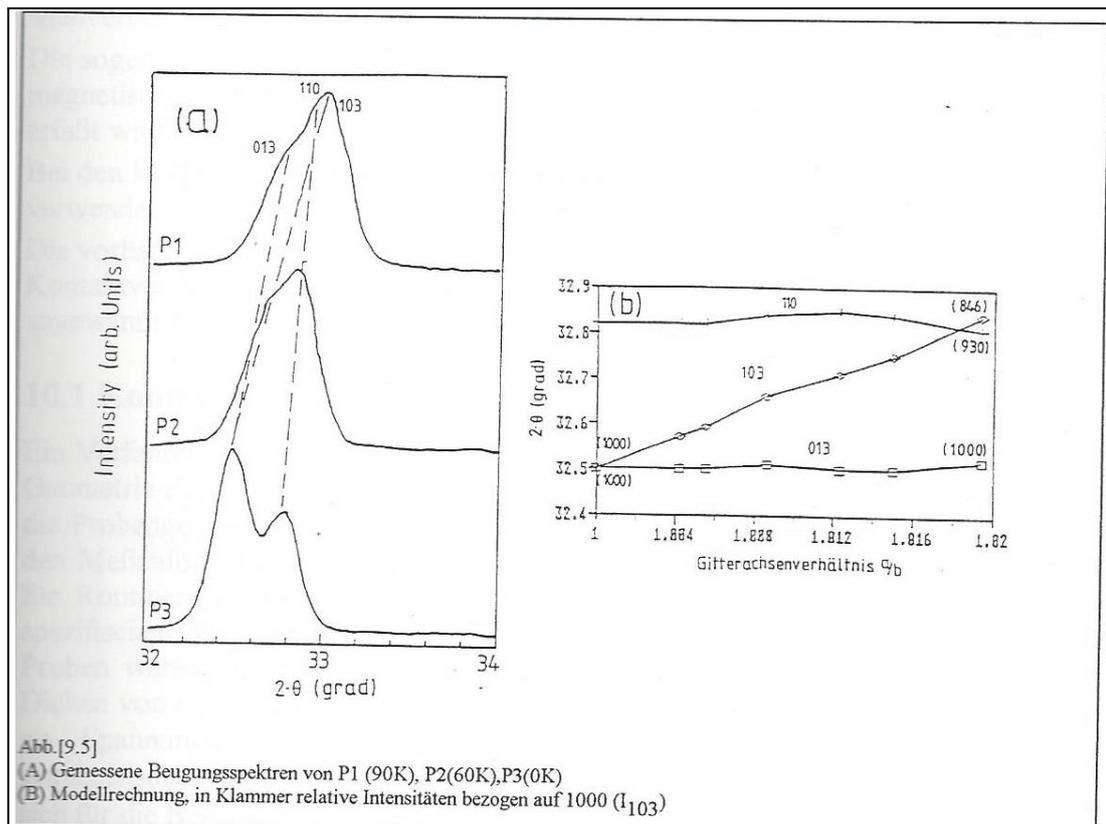


Abb.[9.5 (A)] zeigt einen Ausschnitt aus einem Beugungsspektrum von  $32.0^\circ$ -  $34.0^\circ$ . Die drei dargestellten Proben P1, P2, P3 besitzen unterschiedliches Sauerstoffdefizit ( $\delta_1=0.25$ ,  $\delta_2=0.45$ ,  $\delta_3=0.8$ ), und somit unterschiedliche orthorhombische Verzerrungen und Sprungtemperaturen ( $T_{c1}=90$  K,  $T_{c2}=60$  K,  $T_{c3}=0$  K). Alleine durch die Betrachtung [26] [27] dieses Ausschnittes ist eine Charakterisierung der Probe möglich. Die drei Reflexe (110), (013) und (103), besitzen jeweils ungefähr gleich große Intensitäten. Im orthorhombischen Gitter ( $a \neq b \neq c$ ) fallen (110) und (013) zusammen und überlagern sich zu einem Pseudoreflex doppelter Intensität. Bei Verringerung der orthorhombischen Verzerrung wandern (103) und (013) zusammen, um sich im tetragonalen Fall ( $a = b \neq c$ ) zu einem einzigen Reflex zu überlagern. Die Modellrechnung Abb.[9.5 (B)] zeigt, daß mit abnehmender orthorhombischer Verzerrung der 103 Reflex vom 110 Reflex zum 013 Reflex wandert. Eine Endgültige Beurteilung der "Güte" eines HTSL kann allerdings erst nach Abschluß aller Untersuchungen und Messungen getroffen werden

## Kapitel 10

# Die Messung des spezifischen Widerstandes $\rho$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Um die Sprungtemperatur  $T_C$  des HTSL  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  zu messen, muß man eigentlich eine Messung des spezifischen Widerstandes im Bereich von 90 K - also im Tieftemperaturbereich - durchführen. Es sind zwei große Gruppen, in die sich die Meßverfahren zur Bestimmung des spezifische Widerstandes einteilen lassen:

Die sogenannten kontaktlosen Verfahren, bei denen in geeigneter Weise elektrische oder magnetische oder elektromagnetische Felder beeinflußt werden, und diese Beeinflußung erfaßt wird.

Bei den Kontaktverfahren werden zur Messung von  $\rho$  metallische Kontakte oder Sonden verwendet, die auf die Proben aufgesetzt werden.

Die vorhandenen Meßgeräte und die große Flexibilität waren entscheidend dafür, daß ein Kontaktverfahren - die Vierspitzenmethode mit Kontaktierung nach Van der Pauw - angewandt wurde. [14]

### 10.1 Kontaktierung nach Van der Pauw

Ein Verfahren, das sich besonders für Scheibchen konstanter Dicke und sonst beliebiger Geometrie eignet → Abb.[10.1]. Es entfällt somit eine aufwendige Probenpräparation und die Probengeometrie, die sich aus dem Herstellungsprozess ergab - Pillenform - genügte den Meßanforderungen. Dadurch eignet sich dieses Kontaktierungsverfahren besonders für Routinemessungen, da nur die Kenntnis der Probendicke zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes genügt. Die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Proben waren kreisrunde Scheibchen mit Durchmessern von 8 mm bzw. 13 mm und Dicken von ca. 2 - 4 mm. Von den vier Sonden wurden zwei als Stromsonden und zwei als Spannungssonden verwendet. Durch die Symmetrie der Proben und der symmetrischen Anordnung der Kontakte ergab sich für die Bestimmung von  $\rho$  :

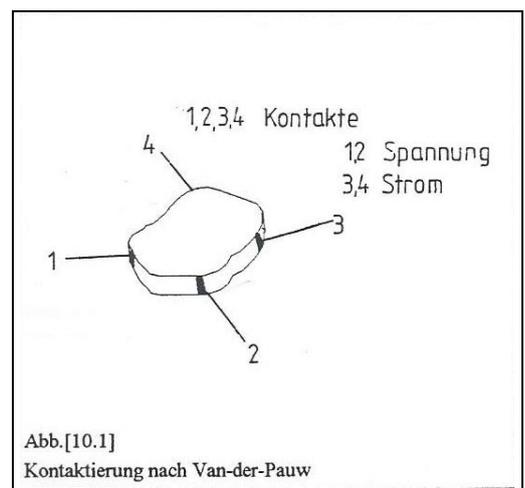
$$\rho = d \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \cdot R$$

$\rho$  ... Spezifischer Widerstand in  $\Omega\text{cm}$

d : Probendicke in cm

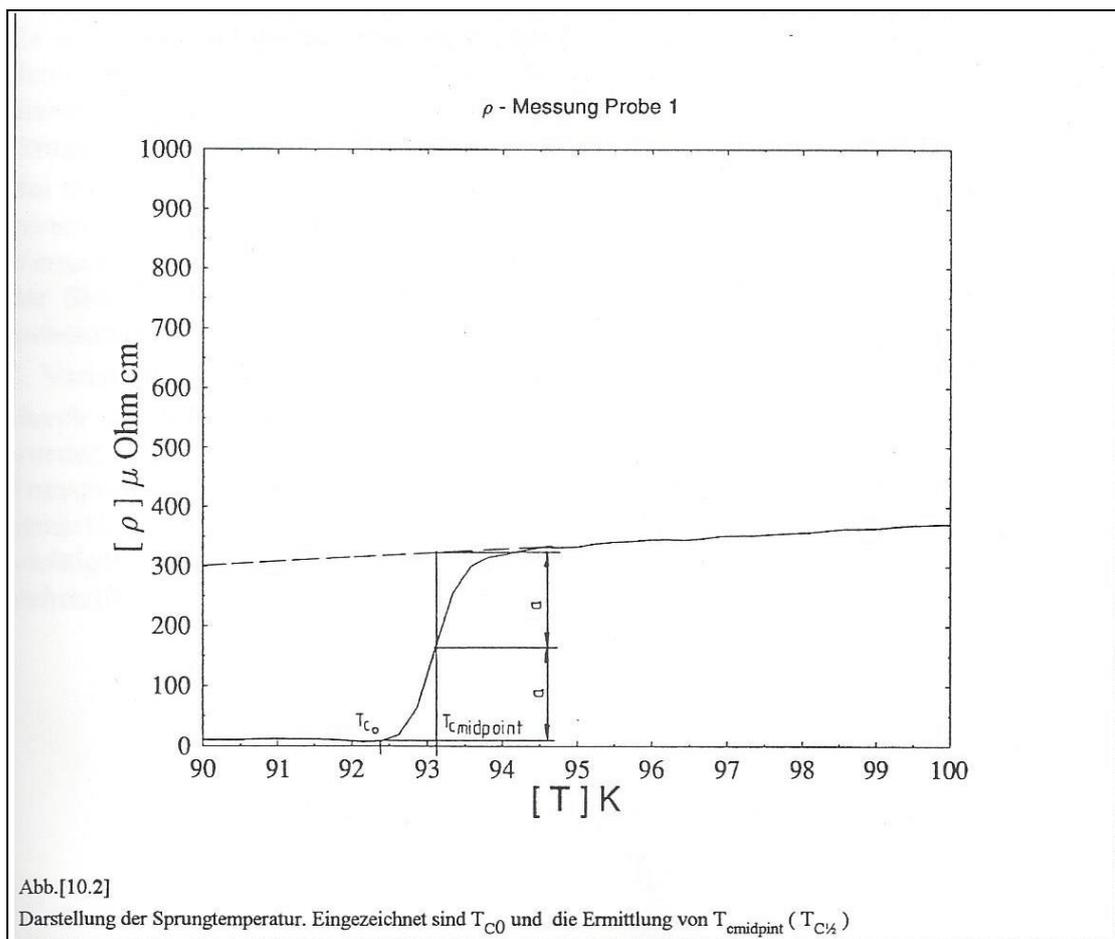
R : Widerstand für Strompfad 3/4 und Spannungsabgriff 1/2 in  $\Omega$

Der Meßbereich dieser Methode beträgt:  $10^{-4} \Omega\text{cm}$  -  $10^5 \Omega\text{cm}$



## 10.2 Meßauswertung

Um den Übergang einer Probe vom normalleitenden Zustand in den supraleitenden im Bereich der Sprungtemperatur beschreiben zu können, werden zwei charakteristische Temperaturen  $T_{C0}$  und  $T_{C\frac{1}{2}}$  ( $T_{\text{midpoint}}$ ) angegeben. Die Abb.[10.2] zeigt den praktisch gemessenen Verlauf des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit der Temperatur. Es handelt sich hierbei um eine Probe aus Versuchsdurchführung 2, also  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Eingezeichnet sind die oben angegebenen charakteristischen Temperaturen.  $T_{C0}$  ist die Temperatur am Fußpunkt des Steilabfalles, wo konstant Supraleitung eintritt. Die Ermittlung von  $T_{C\frac{1}{2}}$  kann man der Abbildung entnehmen.



## Kapitel 11

### Ziel der Untersuchungen

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß bevorzugter Orientierung (Textur) auf die Transporteigenschaften - kritische Stromdichte - des HTSL  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  zu untersuchen. Gemeint ist die kritische Supraleitstromdichte, aber im Folgenden wird kurz von der kritischen Stromdichte gesprochen. Man hatte früher [30] schon beobachtet, daß beim Ausüben eines Preßdruckes auf die Pillenoberfläche sich die Kristalle vermehrt mit ihrer kristallographischen c-Achse in Richtung der Preßrichtung orientieren.

Zustandekommen bevorzugter Orientierungen sollte auf zwei verschiedene Arten realisiert werden :

#### 1. Ausüben eines Preßdruckes während des Sinterns.

Es sollte während des Sinterns ein Preßdruck auf die HTSL-Pille ausgeübt werden, mit dem Ziel eine bevorzugte Orientierung der Körner des HTSL zu erreichen. Der Einfluß dieser Texturierung auf die kritische Stromdichte sollte mit metallographischen und röntgenographischen Mitteln untersucht und in Beziehung gebracht werden.

Bei den Strommessungen stellte sich heraus, daß kein Supraleiterstrom getragen werden konnte. Da das Untersuchungsziel nicht erreicht wurde, wird hier die Versuchsdurchführung nur kurz skizziert. Allerdings konnte im Rahmen des Versuches der Stellenwert der einzelnen Meß- und Untersuchungsmethoden aufgezeigt werden, insbesondere den der Metallographie.

#### 2. Variation des Preßdruckes vor dem Sintern.

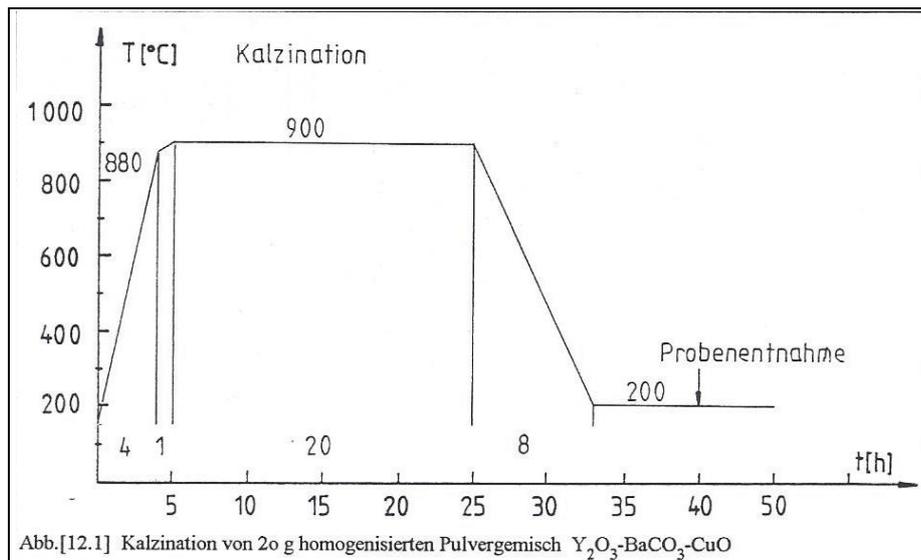
Durch die Wahl verschieden großer Preßdrücke mit denen die Grünlinge verpreßt wurden, war zu erwarten, daß wenn es einen Einfluß bevorzugter Orientierung auf die Transporteigenschaften gibt, diese sich bei der Messung der kritischen Stromdichte bemerkbar machen müßten. Diese Versuchsdurchführung wird detailliert beschrieben. Die wichtigen Größen werden zusammengefaßt und bilden die Grundlage der am Schluß stehenden Diskussion.

## Kapitel 12

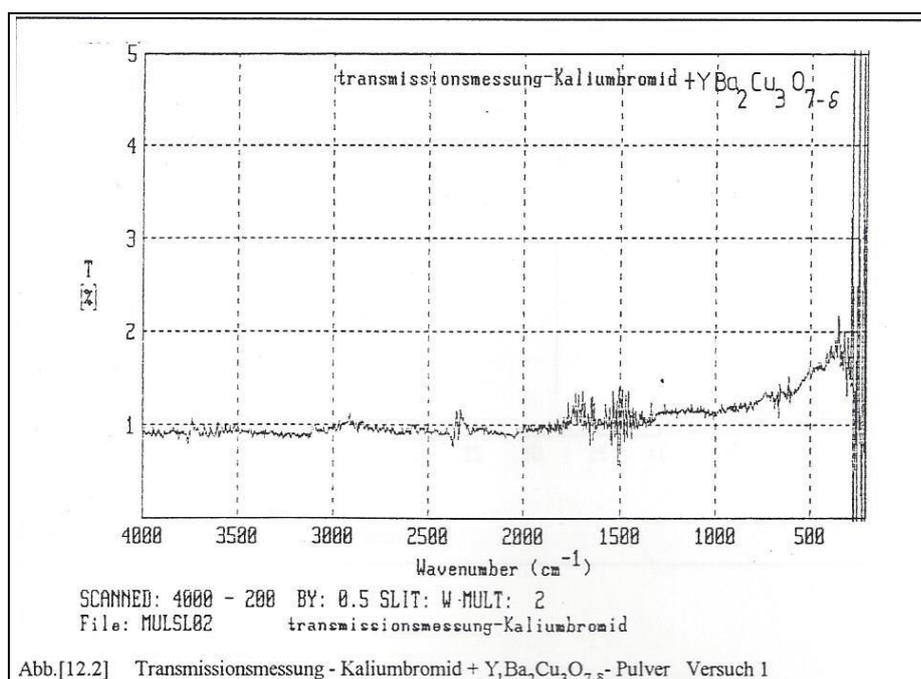
### Sintern unter Druck

#### 12.1 Versuchsbeschreibung

Für diesen Versuch wurden 40 g YBCO präpariert. Es wurden vier Portionen zu ca. je 10 g in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schalen (nicht glasiert) zur Kalzination gegeben. Der Zeit-Temperaturverlauf ist der Abb.[12.1] zu entnehmen.



Das erhaltene Kalzinationsprodukt wurde aufgemahlen, und das dabei angefallene Pulver mittels IR-Spektroskopie (PERKIN-ELMER 684 Infrared Spectrophotometer) auf Karbonatreste ( $\text{BaCO}_3$  bzw.  $\text{YCO}_3$ ) untersucht. Die Messung wies das Pulver als karbonatfrei aus → Abb.[12.2].



Das Pulver wurde dann mit 3 t zu Pillen mit ca. 12 mm Durchmesser und 4 mm Höhe verpreßt. Als Preßhilfsmittel wurde Isopropylalkohol verwendet. Diese Pillen wurden in einem ersten Sinterschritt umgesetzt, dem sich zwei weitere Sinterschritte - mit dazwischenliegendem Mörsern und Verpressen - anschlossen.

Die Sinterzyklen sind der Abb.[12.3] zu entnehmen.

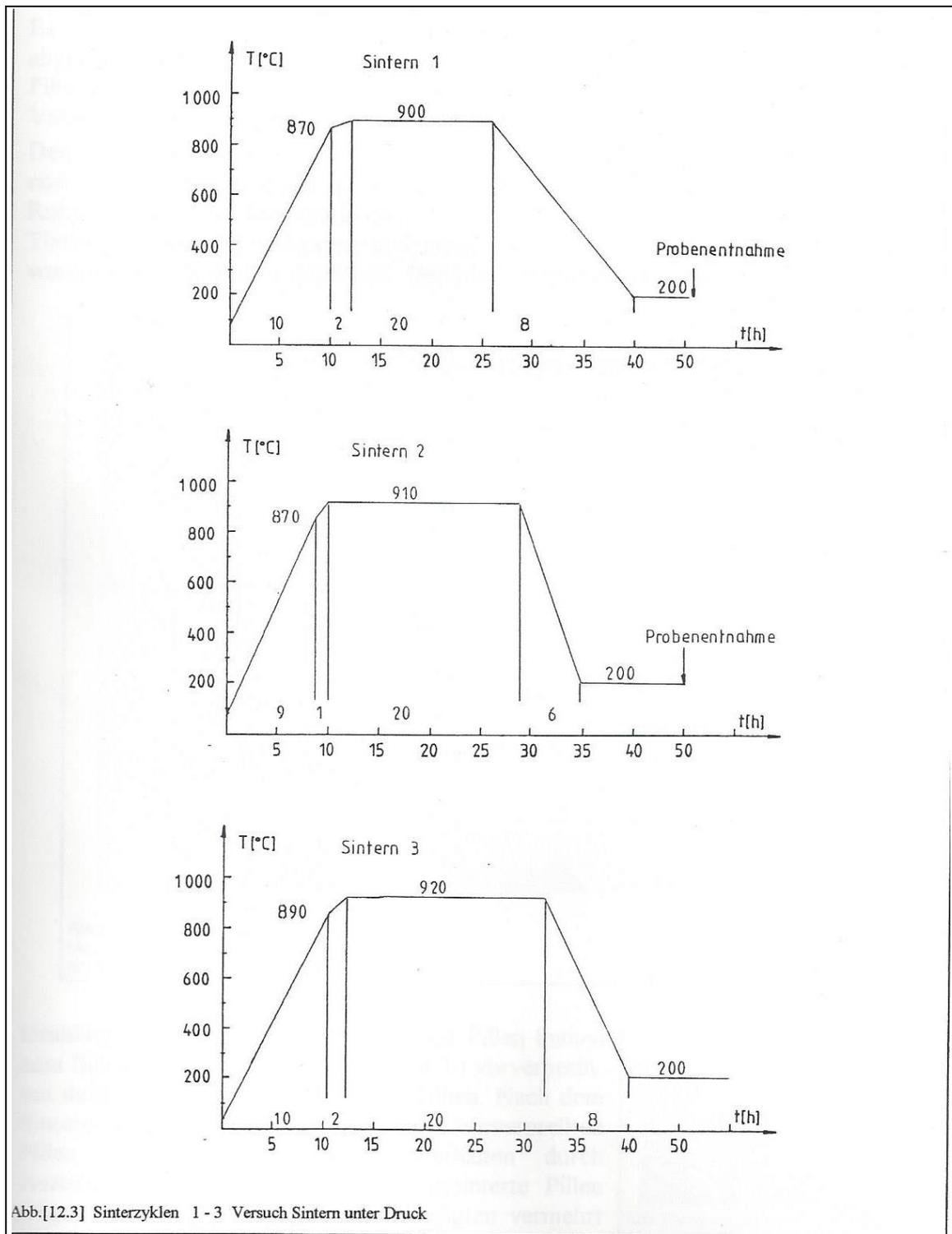


Abb.[12.4] auf Seite 33 zeigt das Beugungsspektrum des SL-Pulvers nach dem zweiten Sinterschritt. Die Lagen der Peaks von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  sind mit den Miller-Indizes gekennzeichnet. Reflexe die der Cu-K $_{\alpha}$  Linie zuzuordnen sind, liegen bei  $29.38^\circ$  von (103)(110) stammend, bzw.  $41.9^\circ$  von (006)(020) stammend. Der bei  $35.57^\circ$  auftretende Reflex ist CuO zuzuordnen. Ein weiterer Umsatz, erneutes Aufmahlen, Verpressen und Sintern sollte den CuO Anteil beseitigen.

Es wurde eine der vom dritten Sinterschritt stammenden Pillen in flüssigem Stickstoff abgekühlt und über einen Magneten gehalten. Das Levitieren ( Meissner-Effekt ) der Pille ließ annehmen, daß es sich um einen Bulk-Supraleiter handeln müßte. Unter diesen Voraussetzungen wurde die Versuchsdurchführung - Sintern unter Druck - begonnen.

Den Versuchsaufbau soll die Abb.[12.5] illustrieren. Ein AT-Rechner (A) steuert über eine A/D-Wandlerkarte mit dem Programm " OFEN.PAS " die Regeleinrichtung (B) des Rohrofens (C). Die Temperatur in Nähe der Pillenoberfläche wurde mit einem Ni-Cr-Ni Thermoelement (D) gemessen und aufgezeichnet. Die Preßkraft von 1kN bis 5kN wurde am Hydropulser eingestellt. Der Kraft-Weg-Verlauf wurde aufgezeichnet.

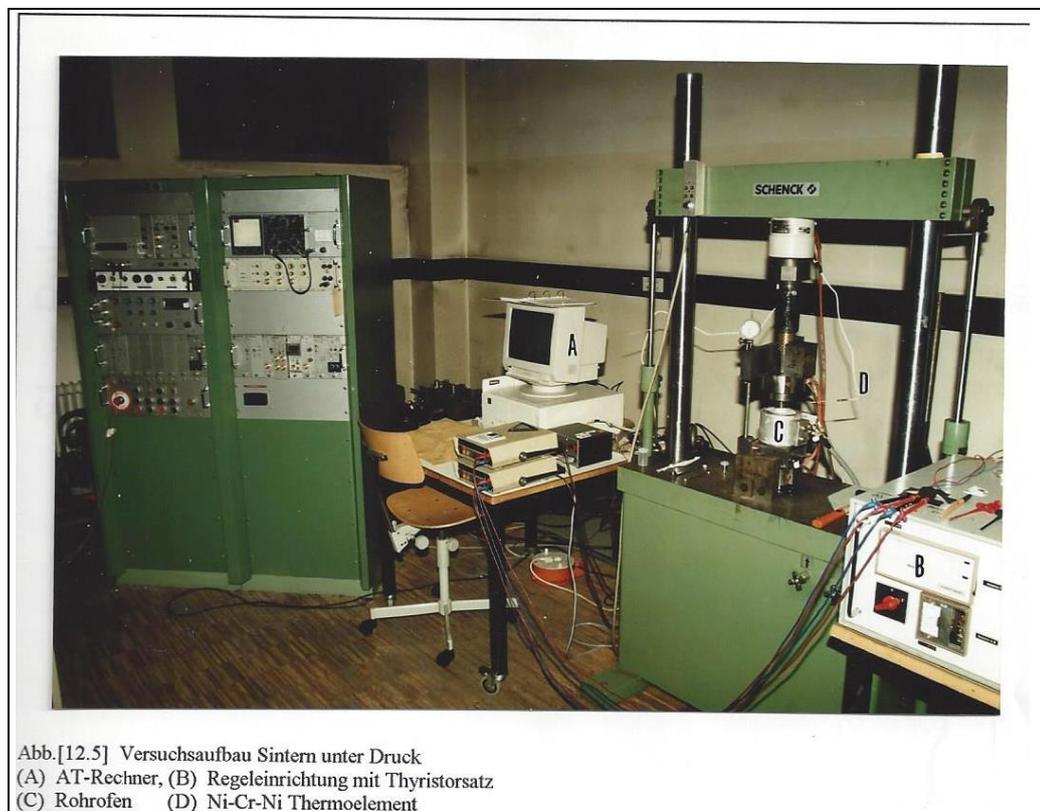


Abb.[12.5] Versuchsaufbau Sintern unter Druck  
(A) AT-Rechner, (B) Regeleinrichtung mit Thyristorsatz  
(C) Rohrofen (D) Ni-Cr-Ni Thermoelement

Grünlinge, sowie auch bereits gesinterte Pillen kamen zum Einsatz. Die Grünlinge wurden mit 3 t vorverpreßt, um ihnen genügend Festigkeit zu verleihen. Nach dem Sintern unter Druck zeigten die lediglich vorverpreßten Pillen ein deutlich plastisches Verhalten durch Ausbauchen ihrer Gestalt. Bereits gesinterte Pillen neigten kaum zum Ausbauchen und zeigten vermehrt Risse → Abb.[12.6].



Abb. [12.6] vorgesinterte HTSL-Pille nach Sintern unter Druck, zeigt Risse

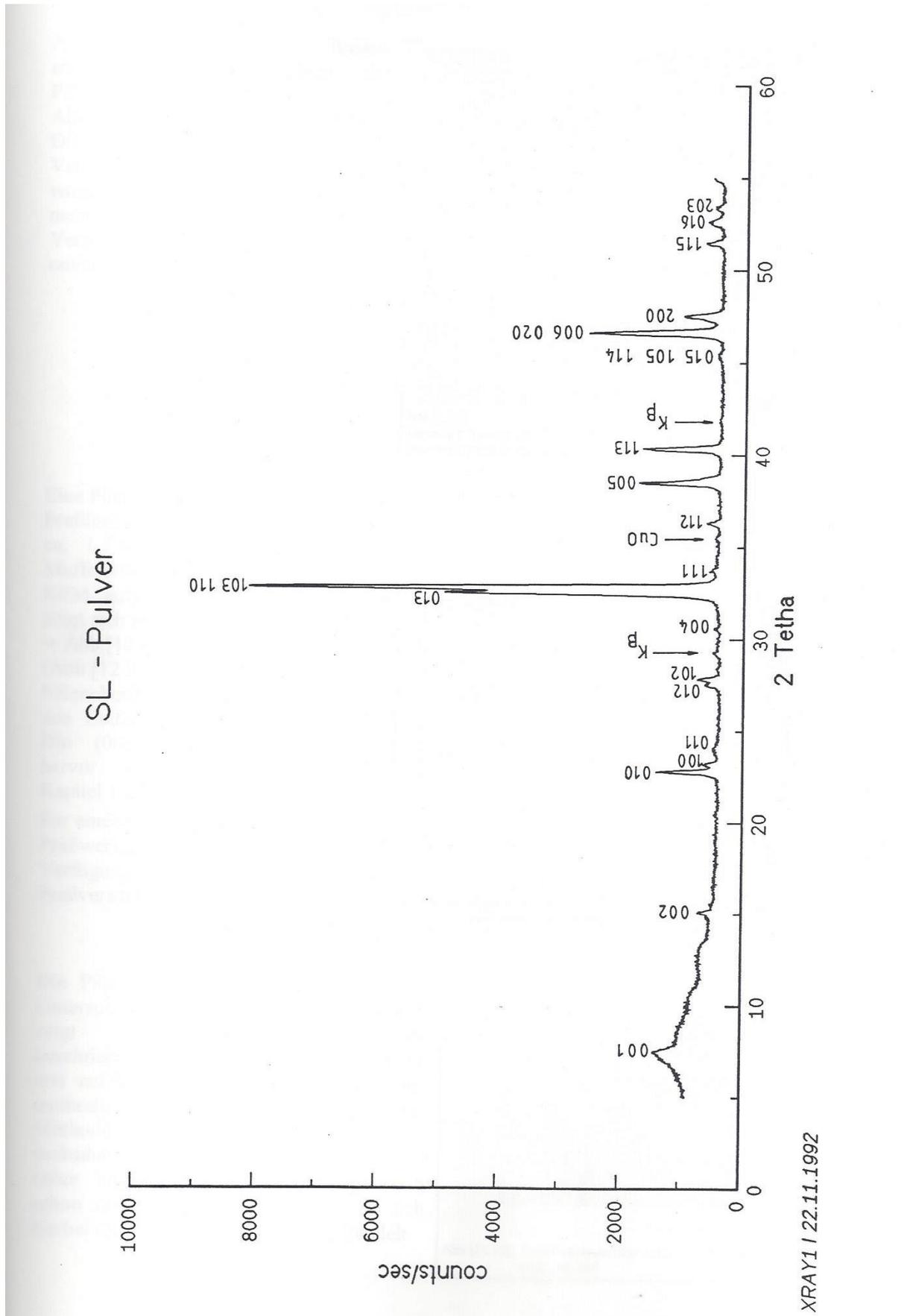


Abb.[12.7] zeigt die Rasterelektronenmikroskopieaufnahme der Pillenoberfläche, der zuvor in Abb.[12.6] gezeigten HTSL-Pille. Diese Pille war bereits vor der Versuchsdurchführung gesintert worden. Die Oberfläche, aufgenommen im REM unmittelbar nach der Versuchsdurchführung, zeigt sich als rauhe nicht geschlossene Fläche.

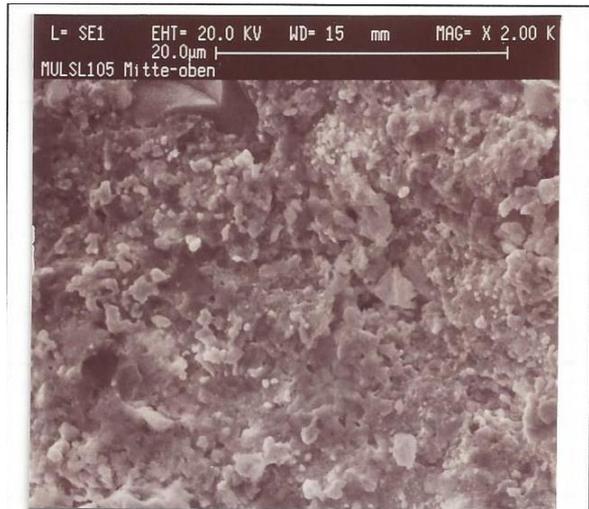


Abb.[12.7] Versuch 1 Sintern unter Druck Pillenoberfläche MUL\_SL105 Rauhe nicht geschlossene Fläche

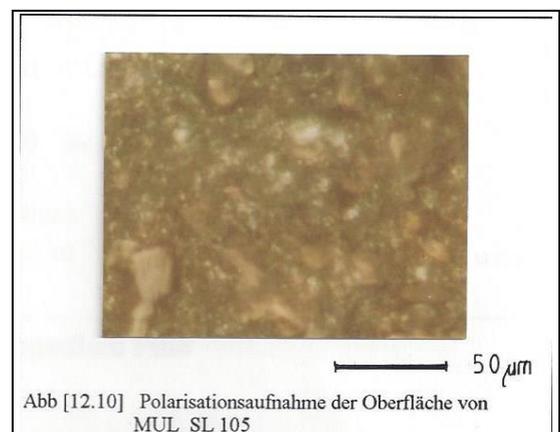
Eine Pille wurde mit 15 t in einer 8 mm Preßform verpreßt. Ihre Dicke betrug ca. 1.5 mm. Nach dem Sintern im Muffelofen wurde ihre Oberfläche im REM aufgenommen. Die Oberfläche zeigt sich relativ glatt und geschlossen → Abb.[12.8]. Ein Beugungsspektrum (Abb.[12.9] Seite 35) der Pillenoberfläche zeigt auch deutlich den Einfluß des hohen Preßdruckes. Die (00L)-Reflexe treten deutlich hervor. (Weitere Beschreibung in Kapitel 13.4 Seite 46)

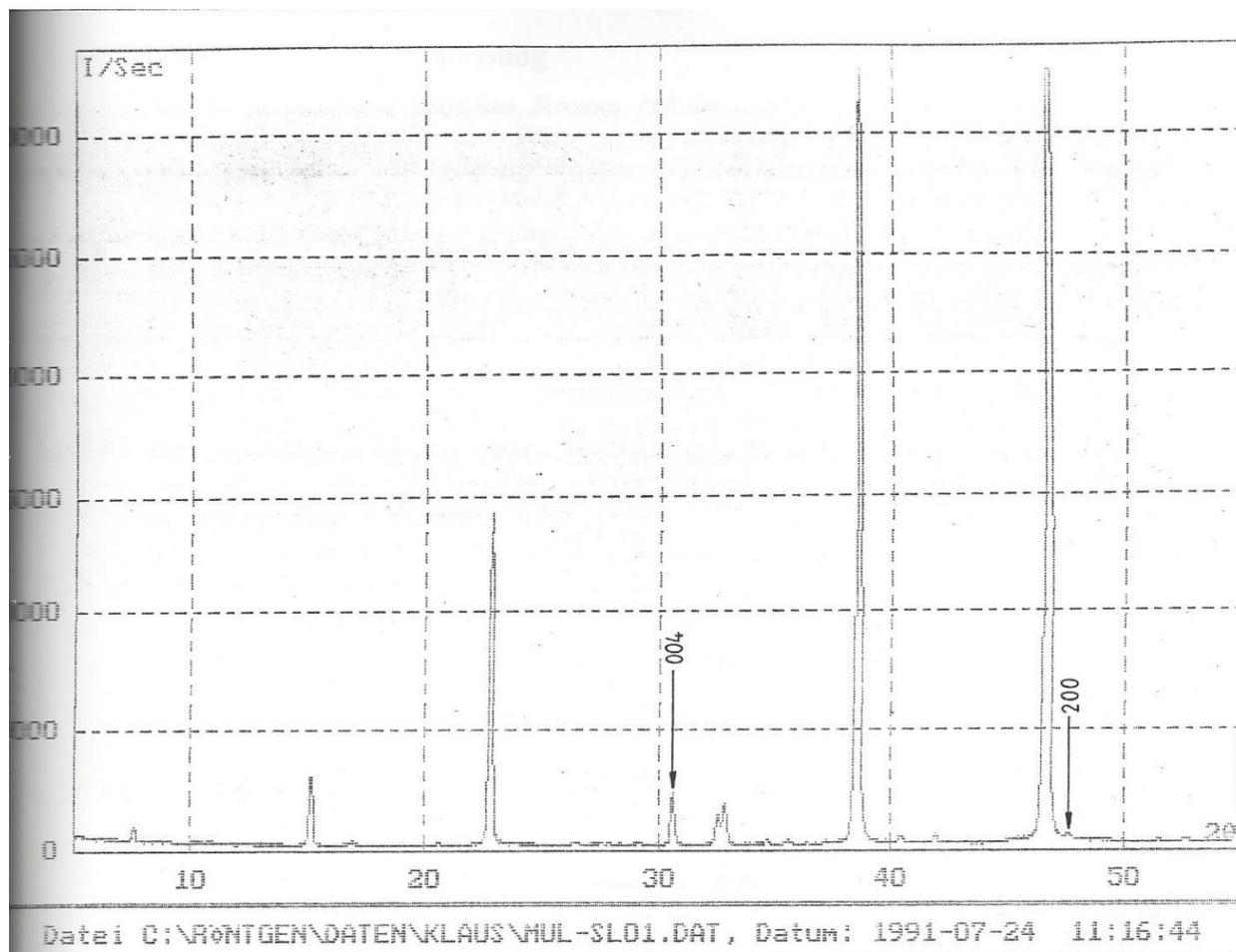


Abb.[12.8] Pillenoberfläche MUL\_SL 118 mit 15t verpreßt und nach Sinterschritt 3 aufgenommen

Für einen weiteren Einsatz stand dieses Preßwerkzeug nicht mehr zur Verfügung, da es bei diesem Preßversuch zu Schaden kam.

Die Pillen wurden zur metallographischen Untersuchung präpariert, und Abb.[12.10] zeigt die Oberfläche der zuvor beschriebenen Pille. Die Ergebnisse waren erst zufriedenstellend als die Präparations-methode verbessert werden konnte. Zwei Methoden werden in der Versuchsdurchführung 2 (Kapitel 13.7 Seite 55) näher beschrieben. Allerdings zeigt auch schon diese erste Aufnahme, daß es sich hierbei um kein reines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  handelt.





Informationen zur Meßkurve 1 :

Dateiname : C:\RÖNTGEN\DATEN\KLAUS\MUL-SL01.INF  
Probenbezeichnung : sl-15t  
Anahmedatum/zeit: 1991-07-24 11:16:44  
Operator : Klaus  
Bemerkungen : Pillenoberfläche  
Aufnahmebedingung : Cu 40kV 30mA  
Blenden : 1°/1°/1°/0.15°  
Aufnahmeart : Fixed Time  
Meßwiederholungen : 1  
Zeit pro Punkt : 2.0 Sekunden  
Meßbereiche : 1  
Meßbereichsanfang : 5.000°  
Meßbereichsende 1 : 55.000° mit 0.020° Auflösung

Abb.[12.9] Beugungsspektrum der mit 15 t verpreßten Pille

Abb.[12.9] Beugungsspektrum der mit 15 t verpreßten Pille

## 12.2 Kritische Strommessung

Für die Messung des kritischen Stromes mußten die Pillen geschnitten werden. Es erschien daher sinnvoll, die Pillen zuvor einzubetten, was im Rahmen einer metallographischen Untersuchung ohnehin vonnöten war. Das Einbetten sollte den Zweck haben ein Brechen der Metalloxidkeramik, die nach der Versuchsdurchführung Sintern unter Druck teilweise vermehrt Risse zeigte, zu unterbinden.

Nach dem Schneiden der Pillen auf gewünschte Abmessungen wurden sie bei 450°C im Sauerstoffstrom für 20 Stunden behandelt. Es zeigte sich, daß die Einbettmasse mit der Ofenatmosphäre reagiert hatte und den Supraleiter zerstörte. Die HTSL-Proben wurden daher im Vakuumofen bei 360°C für 1.5 Stunden getempert um die Einbettmasse auszutreiben. Nach der Vakuumbehandlung konnte eine nachträgliche Sauerstoffbehandlung - 450°C für 48 h im Sauerstoffstrom - durchgeführt werden. Die Vakuumbehandlung fand mit 360°C unter der Umwandlungstemperatur orthorhombisch-tetragonal statt. Unter solchen Bedingungen sollte die orthorhombische Struktur trotz Sauerstoffentzuges stabil bleiben.[17]

Danach wurde die Messung der kritischen Stromdichte vorgenommen. Die stabförmigen Supraleiterteilchen mit ca. 1x1 mm<sup>2</sup> Querschnitt wurden dazu mit kolliodalen Silber an den Stellen der Strom- bzw. Spannungsabgriffe kontaktiert. An diese Kontaktierung schloß sich ein 20-minütiges "annealen" bei 450°C im Sauerstoffstrom an, um einen guten Übergangswiderstand SL-Leitsilber, durch Eindiffundieren der Silberatome in den SL, zu gewährleisten. Messungen der Kontaktwiderstände mit dem Ohmmeter bestätigten dies mit Werten von 0.5 - 1 Ω. Die Stromzuführung bzw. die Spannungsabgriffe erfolgten mit Goldblech bzw. -drähten.

**Die Messung des kritischen Stromes bei 77 K (N<sub>2</sub> Liqu.) zeigte jedoch, daß kein Supraleiterstrom getragen werden konnte.**

Dieser Befund war zuerst überraschend, aber nachfolgende Leitfähigkeitsmessung, Metallographie sowie Suszeptibilitätsmessung zeigten auf, warum bei dieser Temperatur und den verwendeten Strömen keine SL auftrat.

## 12.3 Leitfähigkeitsmessung

Das an und für sich metallische Widerstandsverhalten der HTSL war nicht vorhanden, und die Zunahme des spezifischen Widerstandes bei tieferen Temperaturen zeigte halbleitendes Verhalten an. Es stellte sich zwar Supraleitung bei  $T_{C0} \cong 80K$  ein, aber als Ursache dafür kann man supraleitende Pfade, die die schlechten Bereiche maskieren, und die sehr geringen Meßströme ca. 200 µA, nennen → Abb.[12.11].

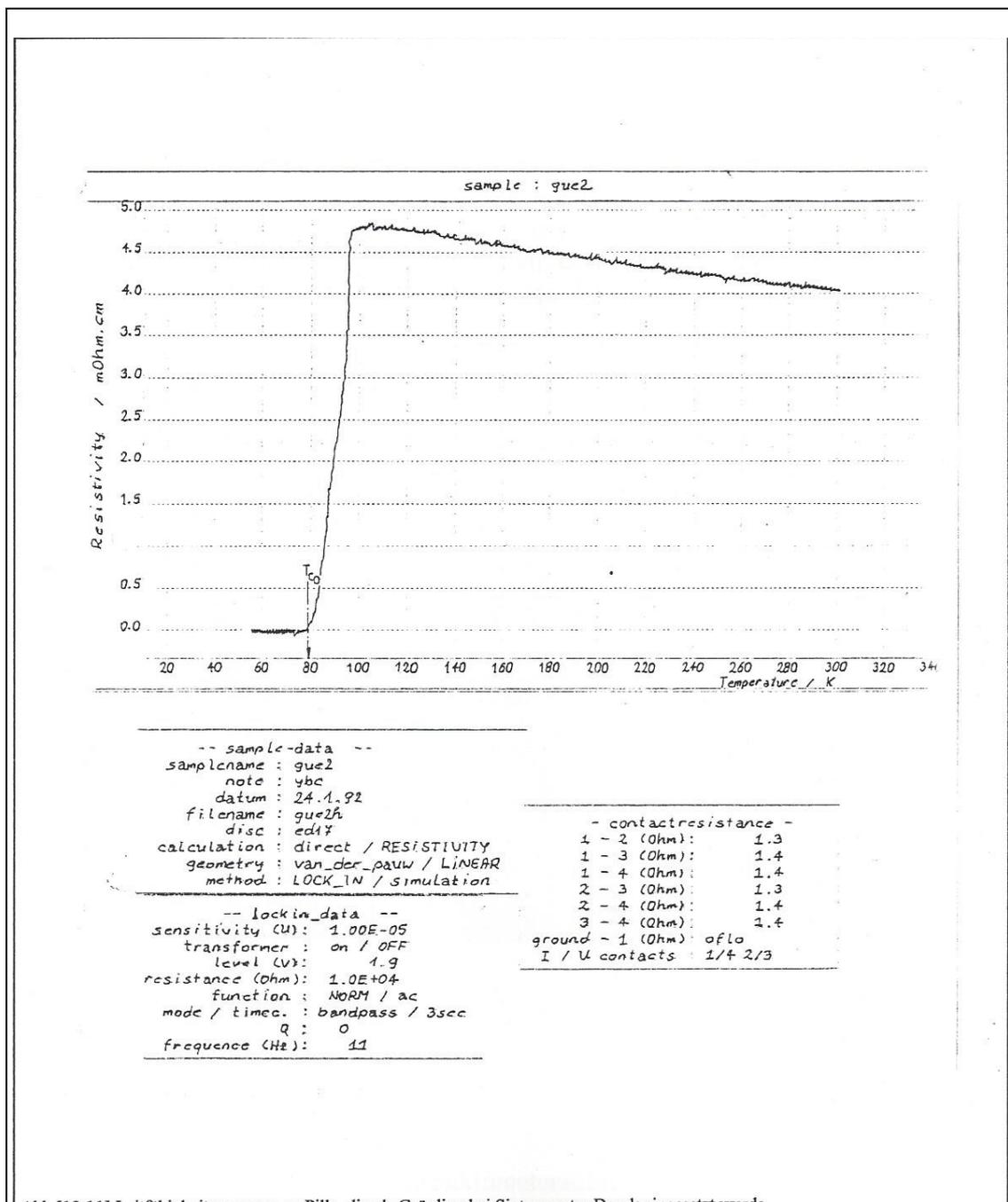


Abb.112.1111 Leitfähigkeitsmessung an Pilla, die als Grünling bei Sintern unter Druck eingesetzt wurde

## 12.4 Metallographie

Ein eindeutiges Ergebnis (Abb.[12.12]) lieferte die Metallographie erst nach verbesserter Probenpräparation, die im Kapitel 13.7 Seite 56 beschrieben ist. Nun sieht man die an ihrer Verzwilligung deutlich erkennbaren supraleitenden Körner, isoliert in einer feingranularen grünen Matrix eingebettet. Der im Bild deutlich erkennbare Riß stammt vom zuvor beschriebenen Effekt der Wechselwirkung Einbettmasse und Ofenatmosphäre. Daß dies einen negativen Einfluß auf die Transporteigenschaften nehmen muß, ist nicht zu leugnen, aber nicht der Grund des fast vollständigen Versagens der SL bei 77 K. Dies wurde durch Messungen an ganzen Pillen gezeigt, die vom Sinterschritt III stammten und sonst keine weitere Behandlung erfahren hatten, mit Ausnahme des Temperns im Sauerstoffstrom, und des nachträglich 20-minütigen "annealens" für die Kontakte. Diese zeigten ebenfalls keine SL bei den gewählten Meßströmen ( mA-Bereich ) und 77 K ( N<sub>2</sub> Liqu. ).



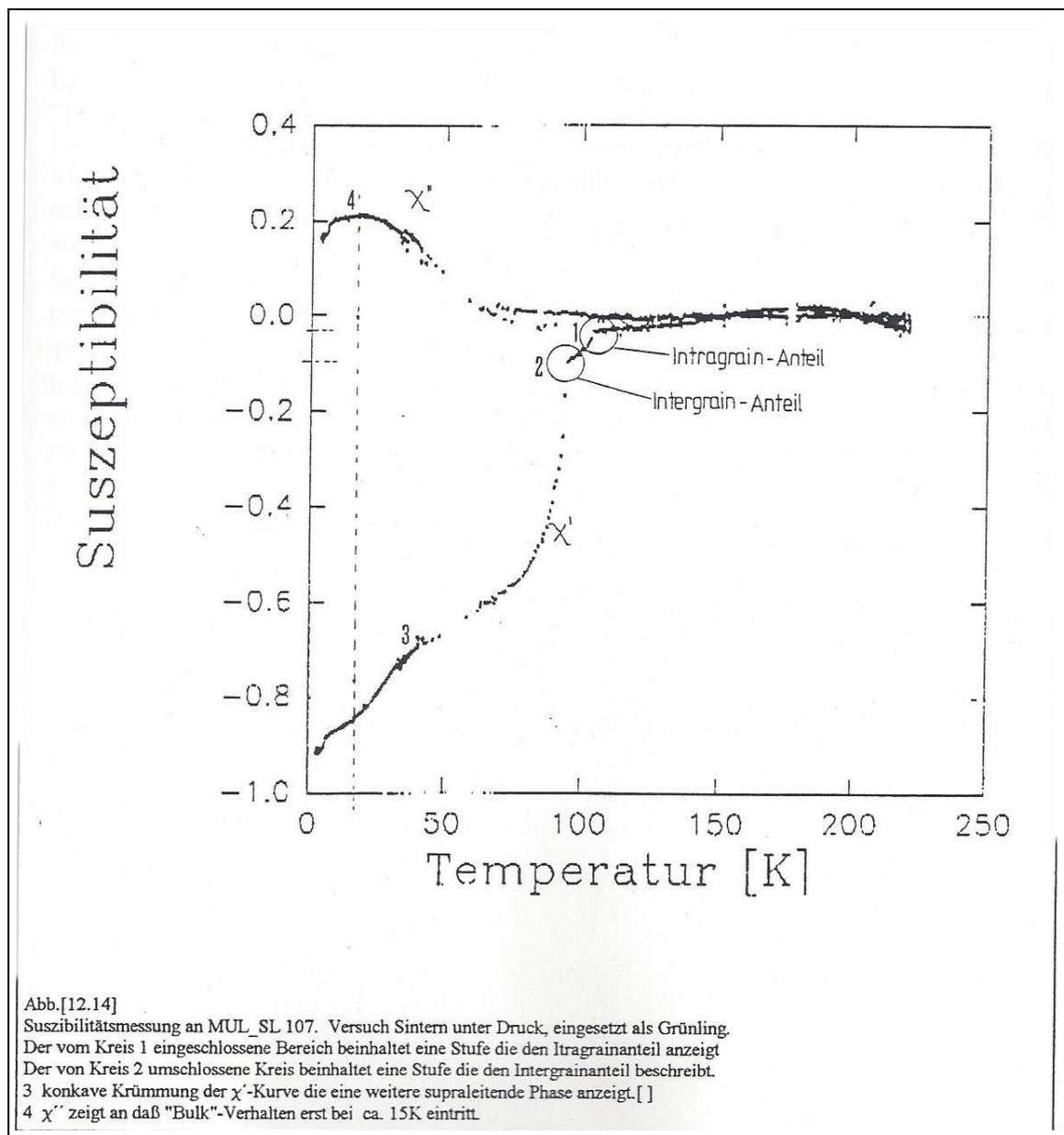
## 12.5 Röntgendiffraktometrie

Auf Seite 39 Abb.[12.13] ist die Diffraktometeraufnahme der in Abb.[12.12] gezeigten Pille zu sehen. Die Hauptintensitäten der Phasen Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, CuO, BaCuO<sub>2</sub> sind ihrer Lage nach eingezeichnet. Es zeigen sich aber keine klar erkennbaren Reflexe, die solchen Phasen zuzuordnen wären.



## 12.6 Suszeptibilitätsmessung

Die nachstehende Abb.[12.14] zeigt die Suszeptibilitätsmessung an Probe MULSL107. Die in Klammern geschriebenen Zahlen beziehen sich auf Erklärungen in Abb.[12.14]. Bei Betrachtung des Realteils  $\chi'$  zeigt sich ein INTRAGRAINANTEIL (1), der ungefähr 5-10% des Gesamtvolumens ausmacht. Die zweite Stufe, die den INTERGRAINANTEIL (2) repräsentiert, verläuft stetig nach unten bis zu einer leichten Krümmung der Kurve, die eine weitere (3) supraleitende Phase anzeigt [31], ohne allerdings voll in die Sättigung zu kommen.  $\chi''$ , die maßgebliche Größe, die das "Bulk"-Verhalten des HTSL mit seinem INTERGRAINPEAK (4) anzeigt, zeigt, daß eine Kopplung der supraleitenden Bereiche, bzw. supraleitenden Körner erst unter 15 K eintritt.



## 12.7 Zusammenfassung und Diskussion Sintern unter Druck

### Einfluß des Preßdruckes auf die Orientierung der Körner im HTSL

Das Beugungsspektrum, der mit 15 t, 8 mm Durchmesser und 1.5 mm Dicke verpreßten Pille ( Seite 35 Abb.[12.9] ) im Vergleich mit der Pulveraufnahme ( Seite 33 Abb.[12.4] ), zeigt deutlich den Einfluß des Preßdruckes auf die bevorzugte Orientierung. Die (00L)-Reflexe treten deutlich hervor. Der bei  $47.7^\circ$  auftretende (200)-Reflex ist im Vergleich mit (004) verschwindend. Die REM Aufnahme - Seite 34 Abb[12.8] - der Pille die mit 15 t verpreßt wurde, zeigt eine deutlich geschlossene Oberfläche. Im Vergleich dazu - Seite 34 Abb.[12.7] - weist die Pille, die mit ca. 2 t vorverpreßt gesintert, und dann unter Druck gesintert wurde, eine raue nicht geschlossene Oberfläche auf. Auch Pillen die mit ca. 2 t vorverpreßt wurden, dann gesintert und sonst keine weitere Behandlung erfahren haben, weisen eine raue nicht geschlossene Oberfläche auf.

### Messungen

Es erwies sich, daß das Levitieren der Pillen nichts Entscheidendes über das "Bulk"-Verhalten eines Supraleiters aussagt. Der kombinierte Einsatz verschiedener Untersuchungsmethoden ist unerlässlich. Einen großen Stellenwert besitzen die Metallographie, bzw. SEM und die Suszeptibilitätsmessung hinsichtlich der Beurteilung der Güte eines HTSL. Röntgendiffraktometrie und Leitfähigkeitsmessung reichen nicht aus, um einen SL vollständig zu charakterisieren.

Selbst wenn Röntgendiffraktometerspektren die Proben fälschlicherweise als nahezu phasenrein ausweisen, ist der lichtmikroskopische Nachweis von Fremdphasen noch möglich.

Es können sehr wohl Fremdphasenanteile auch in geringeren Mengen lichtmikroskopisch entdeckt und identifiziert werden, aber über die supraleitenden Volumsanteile selbst gibt nur die Suszeptibilitätsmessung Auskunft.

Diese gibt über  $\chi'$  und  $\chi''$  Auskunft, über das "Bulk"-Verhalten eines SL, und somit auch über seine Güte.

## Kapitel 13

### Variation der Preßbedingungen vor dem Sintern

#### 13.1 Probenpräparation des HTSL

Es gibt drei verschiedene Herstellungsformen:

1. Polykristalline Proben ( Polycrystalline Bulk Samples )
2. Dünne Filme ( Thin Films )
3. Einkristalle ( Single Crystals )

Im Sinne der Versuchsdurchführung wurden Supraleiterpillen präpariert. Die polykristallinen Proben oder Bulk-Samples mit nomineller Zusammensetzung  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  waren durch Mischen der  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  und  $CuO$  Pulver (Reinheit 99.999%) zu präparieren. Wegen der Instabilität von  $BaO$  gegenüber Feuchtigkeit und  $CO_2$  in der Luft wurde stattdessen  $BaCO_3$  als Barium-Prekursor eingesetzt. Die Oxide und das Carbonat wurden im Molverhältnis 1:2:3 eingewogen und homogenisiert.

Für 20 g Reaktionsprodukt kann man die benötigten Mengen Tabelle [13.1] entnehmen.

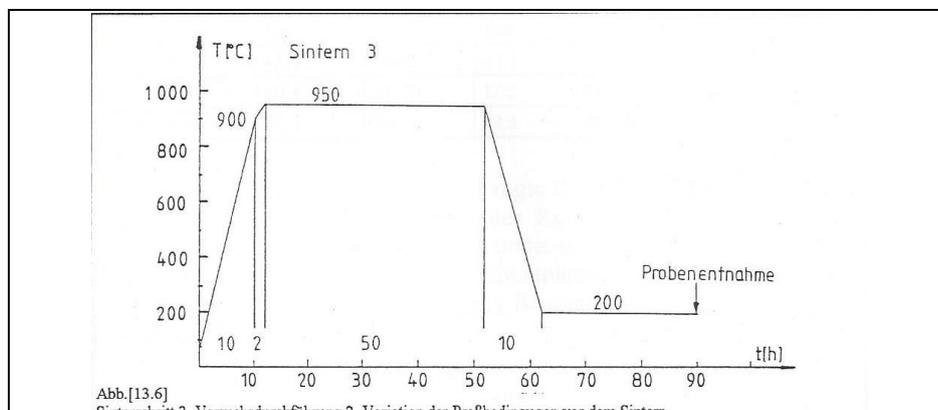
Tabelle [13.1] Komponenten zur HTSL-Präparation SF..Stöchiometriefaktor M..Multiplikator

Komponente	$A_r$ [g/mol]	SF	SF x $A_r$ [g/mol]	Menge [g] = M x $A_r$
$Y_2O_3$	225.8100	2	451.6200	3.3895
$BaCO_3$	197.2292	8	1578.7136	1.1840
$CuO$	79.5450	12	954.5448	7.1635

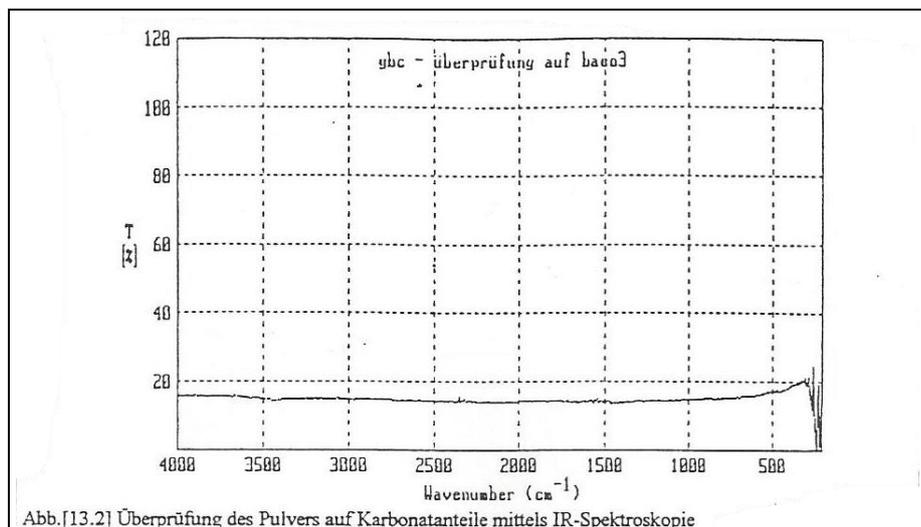


$$\text{Multiplikator } M = (\text{Menge } YBa_2Cu_3O_7 \text{ [g]}) / (4 \text{ Molmasse } YBa_2Cu_3O_7 \text{ [g/mol]})$$

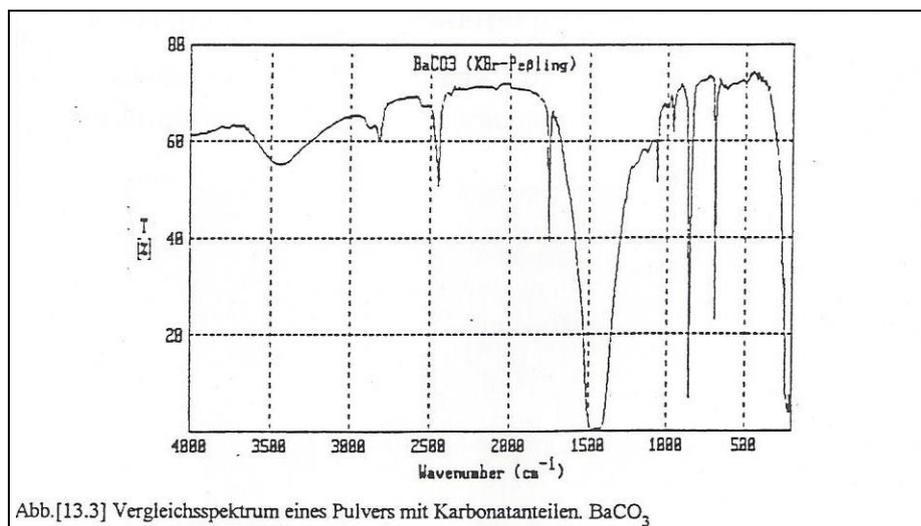
Die benutzte Waage ( Modell Metter A(100) ) hat eine Genauigkeit von  $\pm 0.0001$  g. Um die genaueste Zusammensetzung zu erreichen, war darauf zu achten, daß die Pulver nicht zu lange offen an Luft liegengelassen wurden. Das Homogenisieren erfolgte mittels Mörsern in einer Achatschale mit Achat-Mörser. Die homogenisierte Pulvermischung wurde dann in einem Korund-Tiegel bei einer Temperatur von  $920^\circ C$  für eine Dauer von 20 h in einem Muffelofen kalziniert. Der Zeit-Temperaturzyklus ist schematisiert in Abb.[13.1] dargestellt.



Das Kalzinationsprodukt besaß dunkelgraue bis schwarze Farbe. Es wurde aufgemahlen, und das angefallene Pulver mittels IR-Spektroskopie auf Karbonatreste ( $\text{BaCO}_3, \text{YCO}_3$ ) untersucht. Hierfür wurde eine kleine Menge des Pulvers (0.5 mg) mit Kaliumbromid vermennt, zu einer Pille verpreßt, die gut lichtdurchlässig war, und im IR-Spektroskop vermessen. Die Messung wies das Pulver als karbonatfrei aus (Abb.[13.2]), da keine Absorptionslinie bei  $1450\text{ cm}^{-1}$  nachweisbar war.



Zum Vergleich dazu soll das IR-Spektrum einer Probe mit  $\text{BaCO}_3$ -Anteilen gezeigt werden. Bei  $1450\text{ cm}^{-1}$  sieht man deutlich die Absorptionslinie, verursacht durch vorhandene  $\text{BaCO}_3$ -Anteile → Abb.[13.3].



Danach wurde das Pulver mit einer Preßkraft von 2 t in einer 12 mm Preßform zu Pillen mit einer Höhe von ca. 4 mm verpreßt. Die Pillen wurden dann zum Sintern in einen Muffelofen gegeben, wobei ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen als Probenträger diente. Diesem ersten Sinterschritt schloß sich mit dazwischenliegendem Aufmahlen und Verpressen (2 t, 12 mm Preßform) ein zweiter Sinterschritt an. Das Ofenvolumen im Vergleich zu dem der HTSL-Pillen war ausreichend, um zu gewährleisten, daß genügend Sauerstoff in die HTSL-Pillen

eingebaut wurde, sodaß beim Abkühlen von der Hochtemperaturmodifikation die Umwandlung zur orthorhombischen Struktur gewährleistet war. [Advanced MC]

Die Abb [13.4] zeigt den Zeit-Temperaturverlauf während der Sinterschritte.

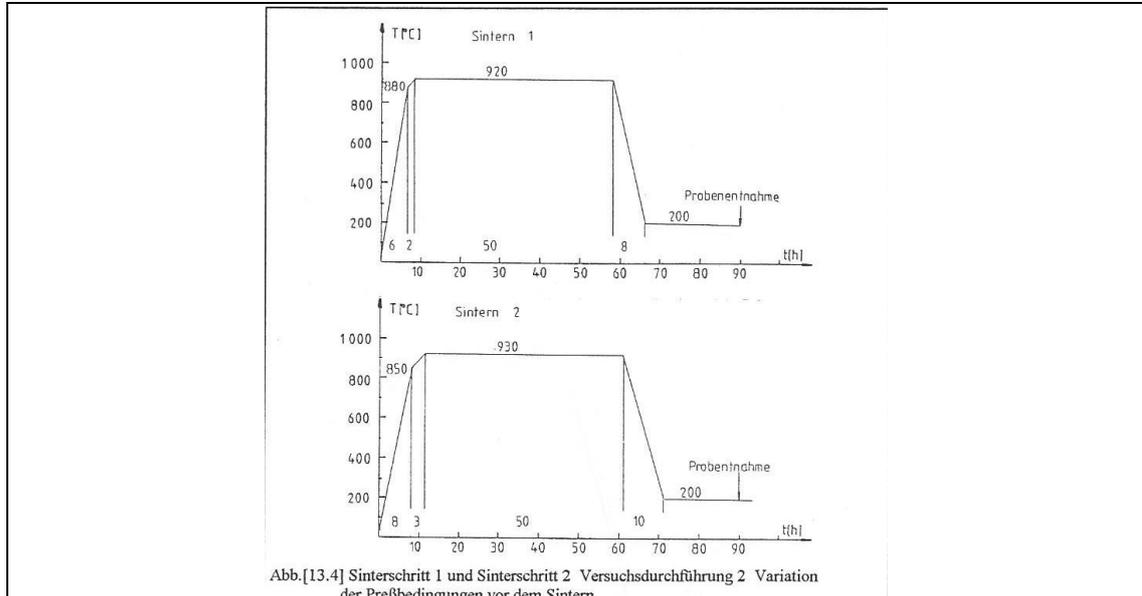


Abb.[13.4] Sinterschritt 1 und Sinterschritt 2 Versuchsdurchführung 2 Variation der Preßbedingungen vor dem Sintern

## 13.2 Charakterisierung des Supraleiterpulvers

Das beim Zermahlen von Supraleiterpillen -  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  - anfallende Pulver zeigt die Abb.[13.5]. Die Pulverteilchenform zeigt spratzigen Charakter.

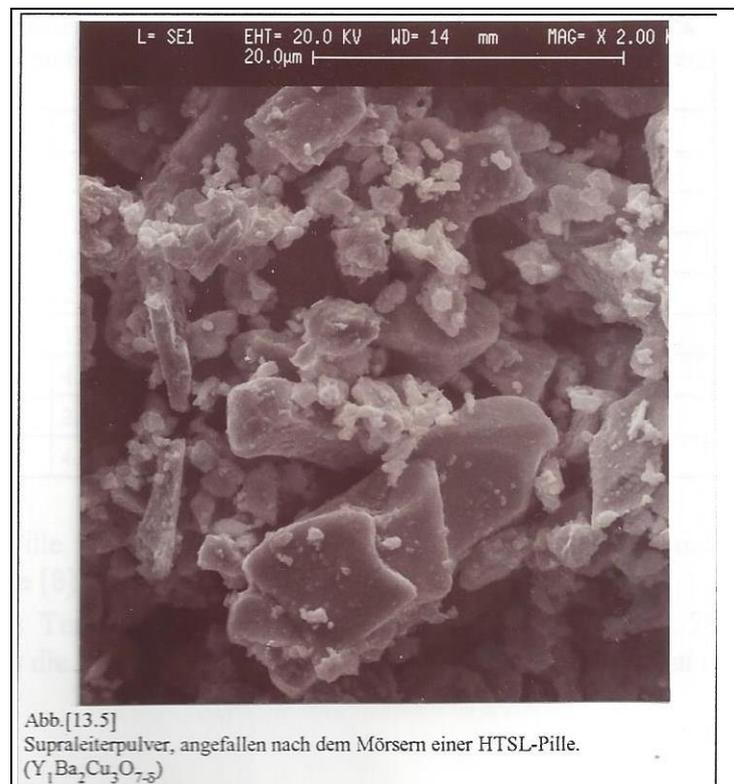
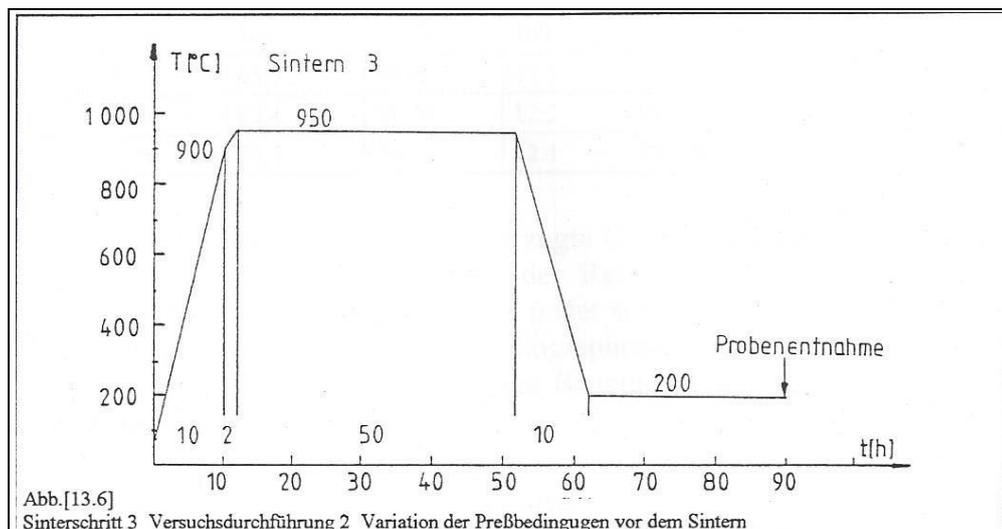


Abb.[13.5] Supraleiterpulver, angefallen nach dem Mörsern einer HTSL-Pille. ( $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ )

## 13.3 Variation der Preßbedingungen

Die Pillen aus Sinterschritt 2 wurden nun auf eine Pulverteilchengröße  $< 100\mu\text{m}$  aufgemahlen. Ca. 2g dieses Pulvers, wurden mit einem Preßhilfsmittel versetzt. Dazu wurden 5 Körner Kampfer mit 5 ml Isopropylalkohol verrührt, und den 2 g Pulver beigemischt. Mit einer 8 mm Preßform wurden dann zwei Pillen dieses Pulvers mit jeweils 5 t und unterschiedlichen Höhen verpreßt. Pulver ohne Zusatz eines Preßhilfsmittels wurde in einer 12 mm Preßform mit 2.5 t bzw. 5 t zu Pillen, ebenfalls unterschiedlicher Höhen verpreßt. Pulver aus der Versuchsdurchführung 1 ( Sintern unter Druck ) kam ebenfalls zum Einsatz. Auch dieses Pulver wurde ohne Preßhilfsmittel in der 12 mm Preßform mit 3 t zu zwei Pillen ca. gleicher Höhe verpreßt. ( Pulverteilchengröße  $< 100\mu\text{m}$  )

Diese Pillen wurden nun in einem dritten Sinterschritt umgesetzt  $\rightarrow$  Abb.[13.6].



Die Daten der gesinterten Pillen sind der Tabelle [13.2] zu entnehmen.

Tabelle [13.2] Daten der Pillen nach Sinterschritt 3. Charge 1: Sintern unter Druck Charge 2: Variation des Preßdruckes vor dem Sintern. Das Preßhilfsmittel ist ein Gemisch aus Kampfer und Isopropylalkohol.

	Pille1	Pille2	Pille3	Pille4	Pille5	Pille6
Umsätze	4	4	4	4	5	5
Charge	2	2	2	2	1	1
Preßhilfsmittel	nein	nein	ja	ja	nein	nein
Preßdruck [ $\text{t}/\text{cm}^2$ ]	2.2	4.4	10	10	2.6	2.6
Durchmesser [mm]	12.35	12.5	7.52	7.6	12.15	12.10
Höhe [mm]	4.49	3.26	3.38	1.86	3.25	3.37
Gewicht [g]	2.6857	2.1359	0.8824	0.4975	2.0567	2.1560
Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	4.99	5.34	5.88	5.9	5.46	5.56

Die Dichte der Pille wurde aus ihrer Geometrie und ihrem Gewicht ermittelt. Die theoretische Dichte im Vergleich dazu beträgt  $6.3\text{ g}/\text{cm}^3$ . [ Leisng ]

Ein nachträgliches Tempern im Sauerstoffstrom bei  $450^\circ\text{C}$  für ca 20 Stunden sollte gewährleisten, daß die Stöchiometrie  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  nahe bei  $\text{O}_7$  liegen sollte.

## 13.4 Röntgendiffraktometrie

Die Pillenoberflächen wurden nun mit dem Röntgendiffraktometer im Winkelbereich  $30^\circ < 2\Theta < 50^\circ$  vermessen. Ausgewertet wurden die Beugungsspektren hinsichtlich Fremdphasenanteile und Vorhandensein von bevorzugter Orientierung.

Für die Beurteilung hinsichtlich der Fremdphasenanteile sei eine Tabelle mit den  $2\Theta$ -Werten und Intensitäten der mit  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  am häufigst auftretenden Phasen ( Kapitel 6 ) angeführt.

Tabelle[13.3] Intensitätsverteilung und  $2\theta$ -Werte der mit  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  häufigst gemeinsam auftretenden Phasen.

Nr.	$Y_2BaCuO_5$		CuO		$BaCuO_2$		$Cu_2O$	
	$2\theta$	I/Im(%)	$2\theta$	I/Im(%)	$2\theta$	I/Im(%)	$2\theta$	I/Im(%)
1	29.80	100	35.38	100	29.27	100	36.41	100
2	30.42	65.9	38.66	47.7	30.09	62	42.29	37
3	31.56	60.4	61.50	12.2	40.02	31	61.4	27
4	45.50	53.5	74.96	12.1	41.88	27	73.59	17

Bei Vorhandensein von Fremdphasen sind diese im Beugungsspektrum gesondert gekennzeichnet. ( Seite () Abb.[13. a-f])

Um eine qualitative Aussage über die bevorzugte Orientierung der Körner in den Pillen treffen zu können, wurde die Intensität der Reflexe (004) und (200) miteinander verglichen. Die Auswahl dieser Reflexe begründet sich damit, daß diese Reflexe erstens isoliert auftreten und zweitens, zwei kristallographisch senkrecht aufeinander stehende Ebenen repräsentieren. Der Auszug aus dem Beugungsspektrum einer Pulveraufnahme soll dies verdeutlichen:

Tabelle[13.4] Powder Diffraction Patterns for  $Ba_2YCu_3O_{6.8}$ , Air Slow Cool [ACMS572]

(hkl)	$2\theta$	I/Im (%)
102	27.832	5
004	30.548	1L
013	32.508	58
.....	.....	.....
020	46.708	20
200	47.578	13
115	51.466	4

Bei bevorzugter Orientierung der kristallographischen c-Achse in Preßrichtung, sollten die (00L) Reflexe, verglichen mit einer Pulveraufnahme, intensitätstärker sein.

Es wurde ein Orientierungsfaktor  $\Psi$ , der das Verhältnis der Intensitäten  $I_{(004)}/I_{(200)}$  beschreibt, zur Bewertung der Texturierung herangezogen. Tabelle [13.5] zeigt die Intensitäten der Reflexe (004) und (200) bzw. den Orientierungsfaktor  $\Psi$

Tabelle [13.5] Intensitäten der Reflexe (004) und (200) bzw.  $\Psi$

	Pille1	Pille2	Pille3	Pille4	Pille5	Pille6
$I_{(004)}$	639	335	66	107	430	336
$I_{(200)}$	397	167	363	145	428	324
$\Psi$	1.61	2.00	0.18	0.73	1.00	1.03

Im Vergleich soll die Pulveraufnahme aus Versuch 1 herangezogen (Abb.[ ] Seite()) werden. Die Intensitäten der Reflexe aus Versuch 1 ergaben sich durch Ausplanimetrieren der Fläche unter der Kurve.

Tabelle [13.6] Intensitäten der Reflexe (004) und (200) bzw.  $\Psi$  der Pulveraufnahme Versuch 1

	Intensität
(004)	4
(200)	85
$\Psi$	0.047

Auf den Seiten () und () sind die Beugungsspektren ( $2\Theta$ ) der vermessenen Pillenoberflächen von Probe 1 bis Probe 6 in Abb.[13.7 a-f] zusammengestellt. Die Fremdphasen sind mit entsprechenden Symbolen gekennzeichnet.

Tabelle[13.7] Tabelle mit Symbolen der Fremdphasen

Fremdphase	Symbol
$Y_2BaCuO_5$	
$BaCuO_2$	
$CuO$	
$Cu_2O$	

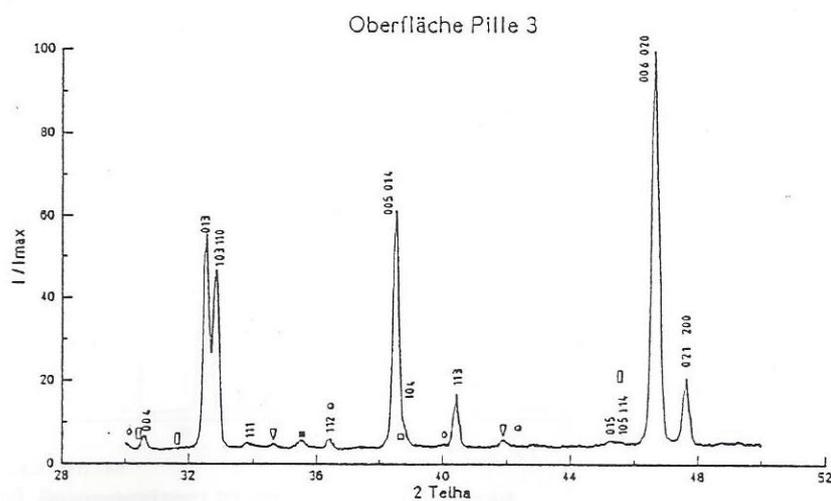
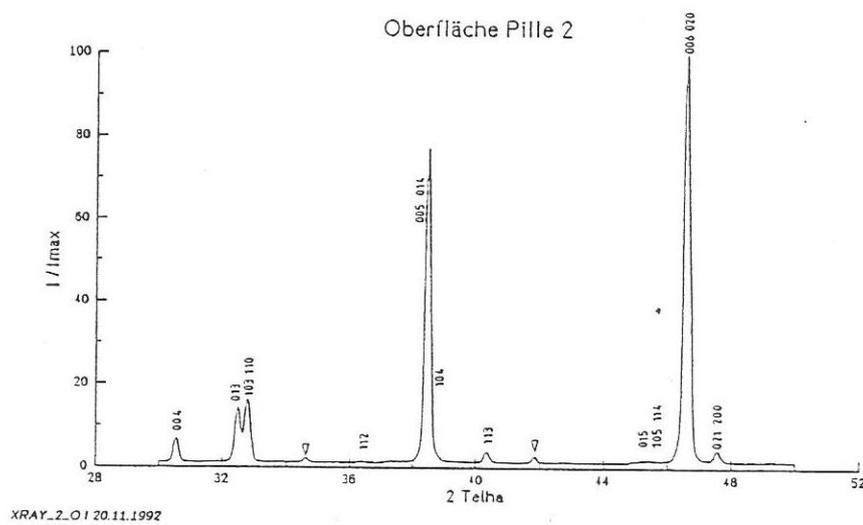
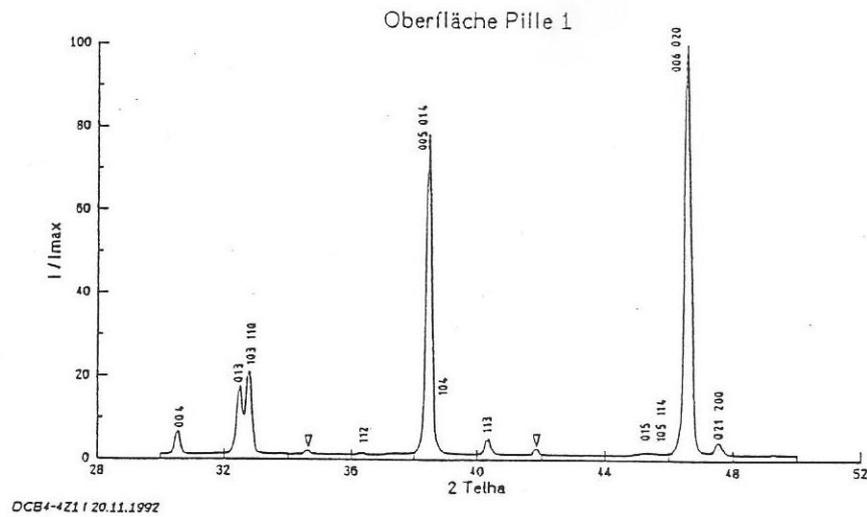


Abb.[13.7 a-c] Beugungsspektren ( $2\Theta$ ) der Pillenoberflächen Pille 1-3

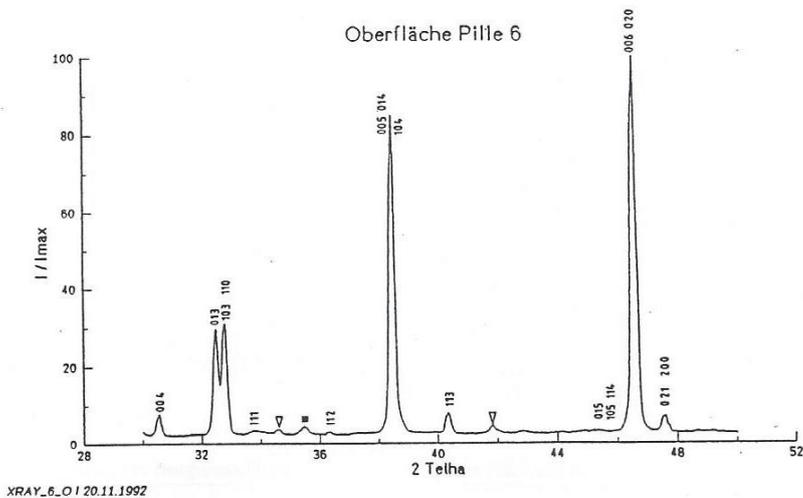
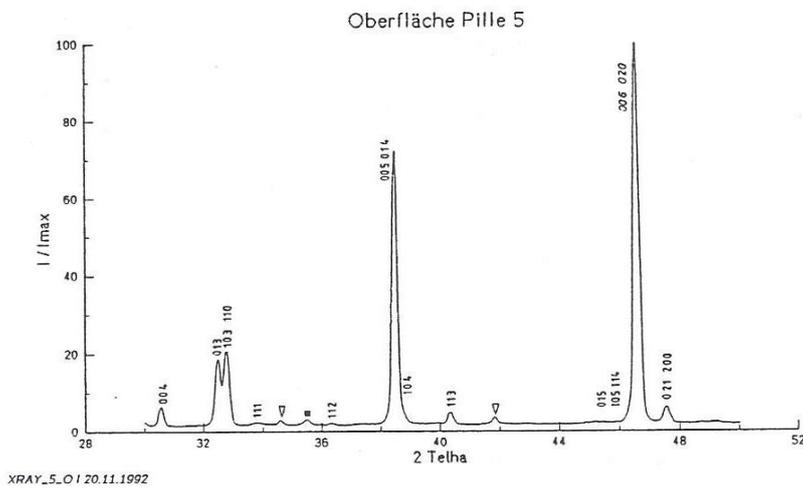
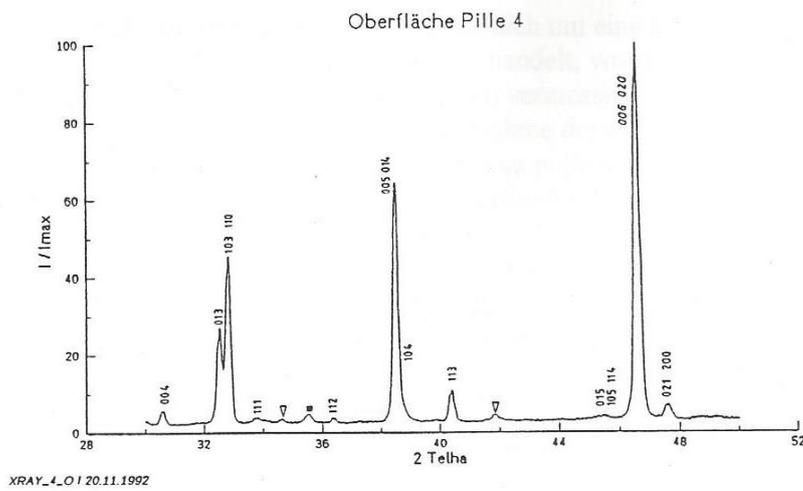


Abb.[13.7 d-f] Beugungsspektren ( $2\Theta$ ) der Pillenoberflächen Pille 4-6

Um eine Gewähr zu haben, daß es sich tatsächlich um eine Orientierung der kristallographischen c-Achse in Preßrichtung handelt, wurden die Schnittflächen der Pillen und ihre Oberflächen röntgenographisch vermessen ( $2\Theta$ ), und die Resultate der einzelnen Proben gegenübergestellt. Die Aufnahme der Beugungsspektren ( $2\Theta$ ) erfolgte nach den metallographischen Untersuchungen an polierten und geätzten Flächen. Dies dürfte auch der Grund dafür sein, daß die Anteile von Fremdphasen in diesen Beugungsspektren nicht mehr aufscheinen.

Die Abb.[13.8] zeigt die Gegenüberstellung der Beugungsaufnahmen von Oberfläche Pille 2 und Schnittfläche Pille 2. Es zeigt sich, daß der (004) Reflex im Beugungsspektrum der Schnittfläche Pille 2 nicht mehr auftritt.

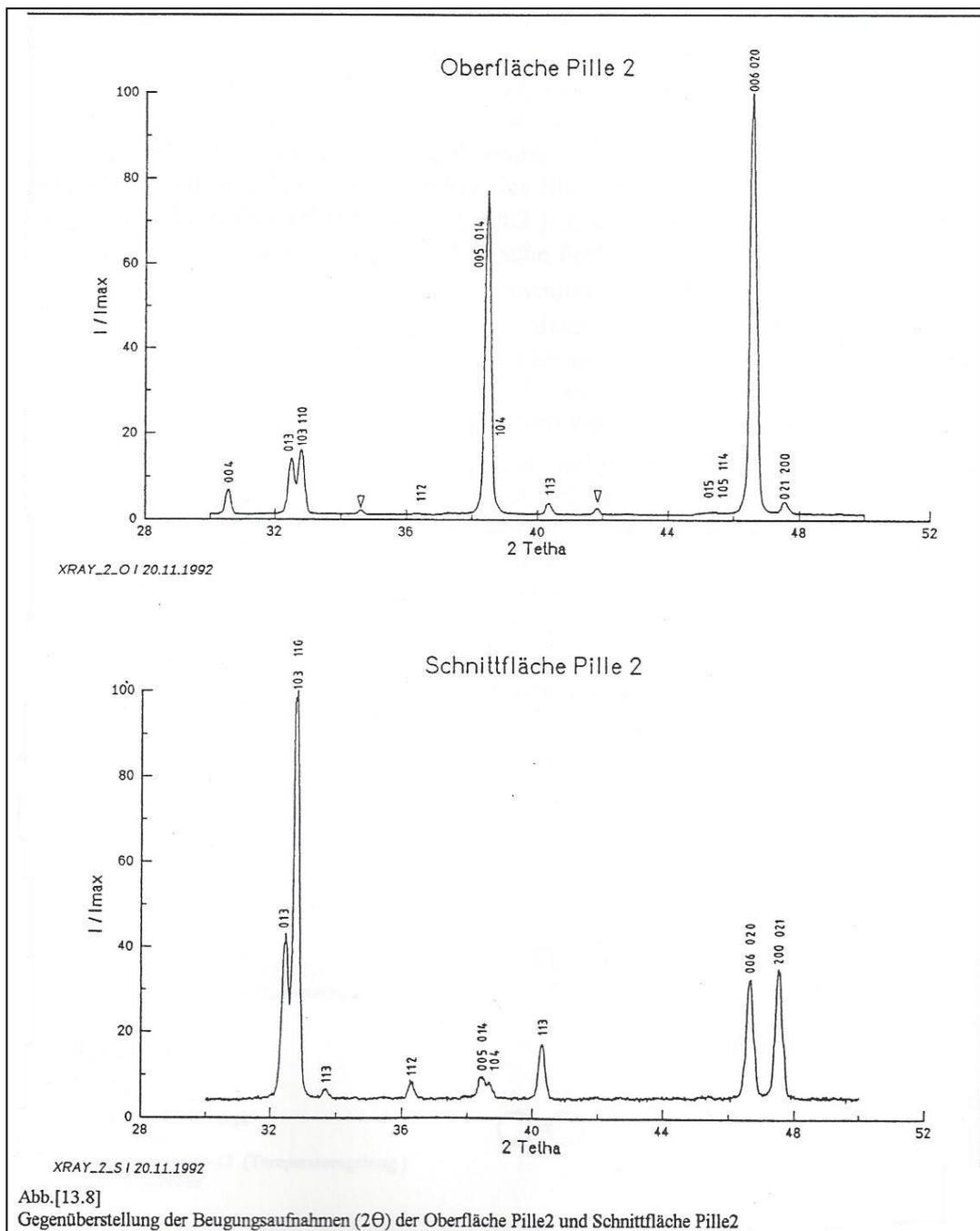
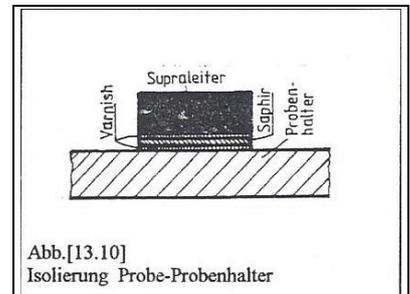


Abb.[13.8]

Gegenüberstellung der Beugungsaufnahmen ( $2\Theta$ ) der Oberfläche Pille2 und Schnittfläche Pille2

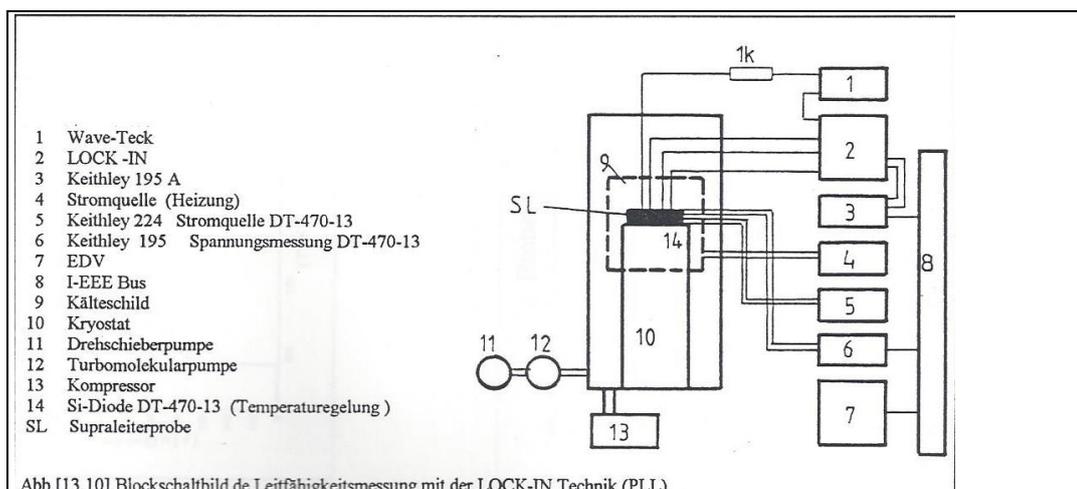
## 13.5 Leitfähigkeitsmessung

Zur elektrischen Isolierung der Supraleiterpille gegenüber dem metallischem Probenhalter wurde die HTSL-Pille mit VARNISH ( 7031 insulating varnish and adhesive general electric, cryophysics ) auf einen Saphir geklebt. Dieser Harzkleber und der Saphir sind sehr gute Wärmeleiter bei guter elektrischer Isolation bei tiefen Temperaturen. Außerdem war somit die mechanische Fixierung der SL-Pille am Probenhalter (Abb.[13.9]) ebenfalls erfolgt. Der in Kupfer ausgeführte Probenhalter gewährleistete den thermischen Kontakt mit dem Kaltkopf. Eine am Halter angebrachte Si-Diode (DT-470-13 Lake-Shore-Cryostatic.Inc.) diente als Temperatursensor. Zusätzlich aufgebrauchte Wärme-leitpaste gewährleistete den nötigen Wärmekontakt. Das Kontaktieren der Pille wurde unter einem Binokular (10...40-fache Vergrößerung) vorgenommen. Als Kontaktmittel zwischen feinen Golddrähten und dem HTSL kam kolliodales Silber mit organischen Lösungsmitteln zur Anwendung ( Leitsilber DEMETRON L2002 ). Das Aushärten der Kontakte unter einer Wärmelampe sorgte für die nötige mechanische Festigkeit der Verbindungsstellen.



Nach dem Einbau der Probe in den Kryostaten wurden die Übergangswiderstände zwischen den einzelnen Kontakten gemessen, deren Werte bei Raumtemperatur im Ohm-Bereich lagen. Dann wurde auf ca. 60K - also bedeutend unter die Sprungtemperatur des 1-2-3 HTSL - abgekühlt. Die beim kontrollierten Erwärmen der Probe aufgezeichneten Temperatur-Widerstandskurven wurden zur Auswertung herangezogen.

Eine Anwendung der LOCK-IN Technik war aufgrund der kleinen Spannungssignale, bedingt durch die kleinen Probengrößen und der guten Leitfähigkeit unumgänglich. Es wurde ein LOCK-IN Verstärker EG&G 5209 verwendet. Ein Wave-Teck (Frequenzgenerator) mußte über einen 1 k  $\Omega$ -Vorwiderstand zugeschalten werden, um einen genügend großen Strom, im mA-Bereich, zu bekommen. Gemessen wurde mit Wechselstrom bei 11 Hz und einer kleinen Amplitude, um die Erwärmung der Probe so gering als möglich zu halten. Der an der Probe gemessene Spannungsabfall wurde über den analogen Ausgang des EG&G 5209 von einem I-EEE-Bus fähigen Multimeter Keithley 195A gemessen.



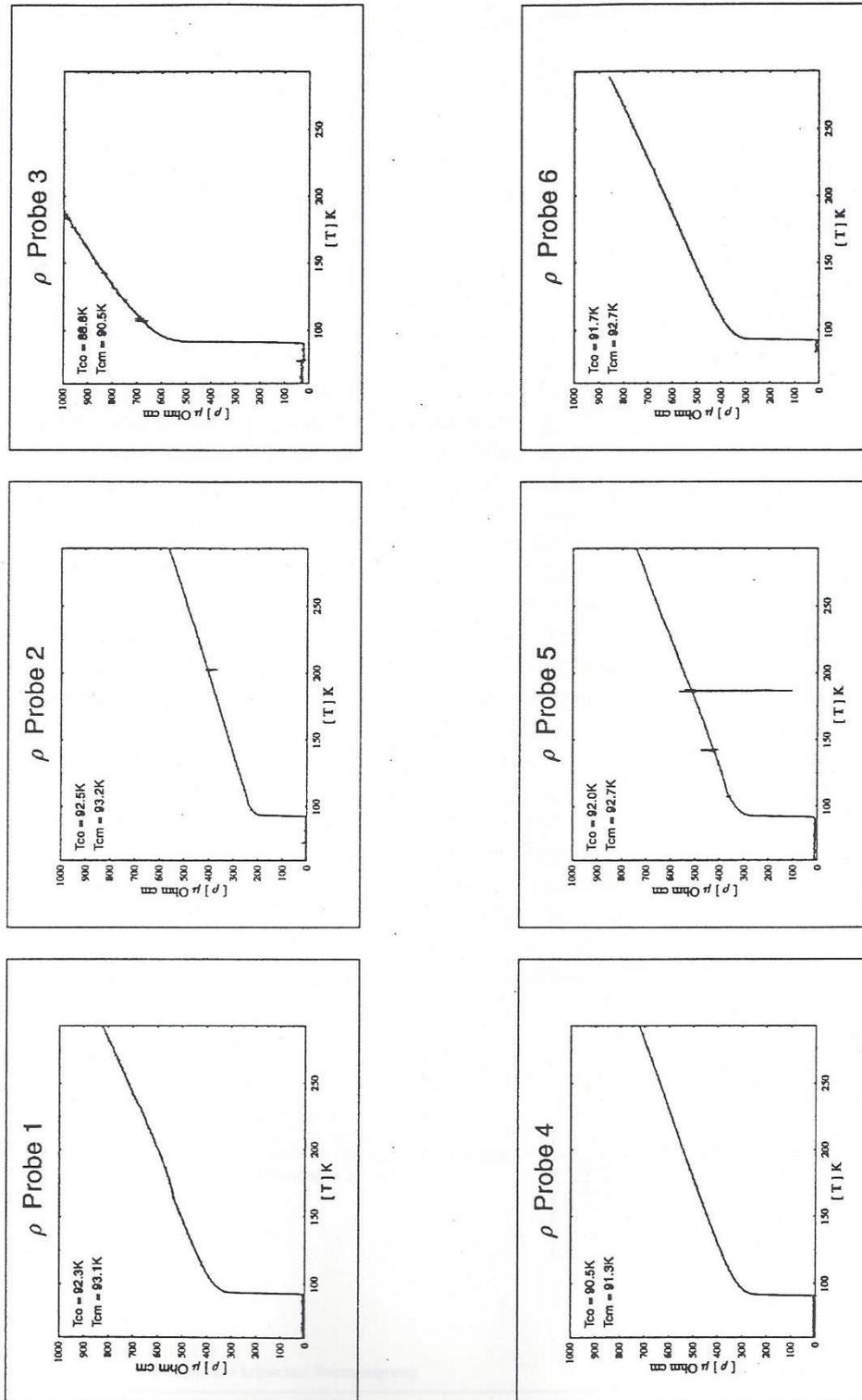
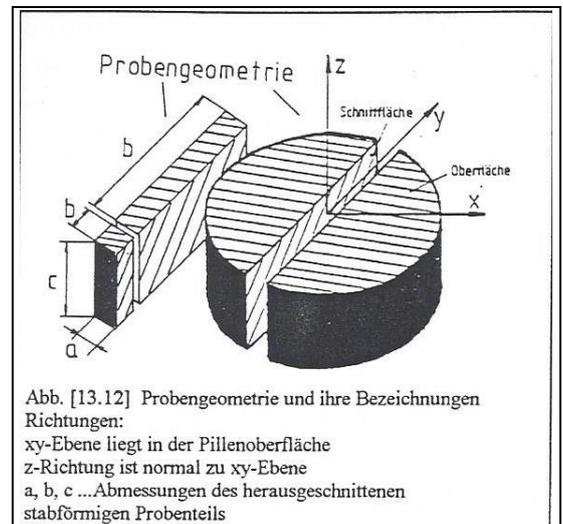


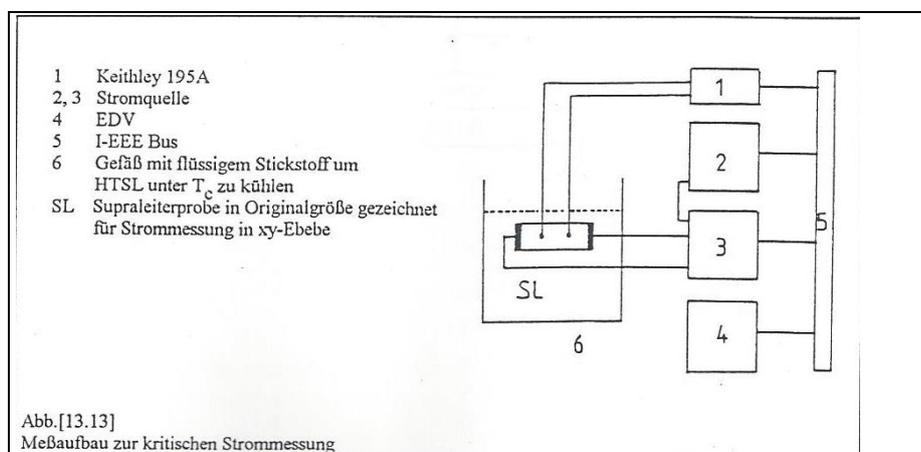
Abb. [13.11] a - f Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung Pille 1 - Pille 6

## 13.6 Messung des kritischen Stromes

Für die kritische Strommessung in Richtung der Preßrichtung bzw. quer dazu mußten die Pillen mit einer Diamantkreissäge geschnitten werden. Beim Schneiden der Proben wurde die Beobachtung gemacht, daß ein Schnitt in Preßrichtung (z-Richtung) sich schwieriger gestaltete als senkrecht dazu (xy-Ebene), (Abb.[13.12]) was ein Hinweis auf die Anisotropie der Proben war. Zuvor aber mußte das Varnish von der Oberfläche der Pillen, noch von der Leitfähigkeitsmessung stammend, durch Schleifen mit einem SiC-Papier (Körnung 1200) entfernt werden. Beim Schneiden der Pillen wurde Isopropylalkohol als Schmiermittel verwendet. Die geschnittenen Pillen wurden sofort mit einem Föhn getrocknet, und die Pulverreste an der Oberfläche, vom Naßschneiden stammend, entfernt. Sodann wurden die geschnittenen stabförmigen Proben unter dem Binokular vermessen. Die Abmessungen der stabförmigen Proben, sowie die gemessenen Stromwerte werden in Tabelle [13.8] aufgeführt.



Für die Strom- und Spannungskontakte wurde kolliodales Silber ( Leitsilber DEMETRON L2002 ) verwendet. Die mit Leitsilber kontaktierten Proben wurden für ca. 40 Minuten bei 450°C, im Sauerstoffstrom belassen, um einen guten Übergangswiderstand an den Kontaktstellen HTSL-Leitsilber zu gewährleisten. Danach wurde die Stromzuführung (Goldblech) bzw. der Spannungsabgriff (Golddraht) des Probenhalters mit dem so präparierten HTSL wiederum mittels Leitsilber hergestellt. Es wurden zur Kontrolle die Kontaktwiderstände bei Raumtemperatur gemessen, deren Widerstandswerte alle im  $\Omega$ -Bereich lagen. Ein AT-Rechner, der über einen I-EEE-Bus mit zwei parallel geschalteten Stromgeneratoren und dem Keithley 195A verbunden war, ermöglichte über das Programm "IKRIT.PAS" eine kontinuierliche Erhöhung des Stromes in vorgegebenen Schritten ( 10 mA ), bzw. die Erfassung und Aufzeichnung der Spannungswerte. Den Versuchsaufbau der kritischen Strommessung zeigt Abb.[13.13]. Es wurde das 1  $\mu$ V Kriterium zur Beurteilung des Versagens der Supraleitfähigkeit herangezogen.[Literatur]



Der Vollständigkeit halber seien die geometrischen Daten und die gemessenen kritischen Ströme in xy-Ebene und in z-Richtung in den Tabellen 13.8 und 13.9 angeführt. Auf Seite () werden die Ergebnisse der kritischen Strommessung in Form von Tabellen und Diagrammen vorgestellt, wobei bereits auf die Stromdichten umgerechnet wurde, um die Werte der einzelnen Proben miteinander vergleichen zu können. Am Ende der Seite() werden in Tabelle 13.12 das Verhältnis der Stromdichten  $i_z/i_{xy}$  und die Pillendicken nach der Sauerstoffbehandlung, also vor dem Reinigen der Pillen vom Harz, vorgestellt. Die Reihung in der Tabelle erfolgte in Richtung steigender Pillendicke. Man kann erkennen daß die Werte der Stromdichten  $i_z$  und  $i_{xy}$  immer mehr divergieren je dicker die Pillen werden. Es zeigt sich ein anscheinend anisotropes Verhalten bezüglich der kritischen Stromdichten in den verschiedenen Richtungen.

Tabelle [13.8] Zusammenstellung der Geometriedaten und gemessenen Stromwerte der Proben 1-6 bei kritischer Strommessung in z-Richtung

	Pille1	Pille2	Pille3	Pille4	Pille5	Pille6
a [mm]	1.22	1.21	1.18	1.05	1.20	1.75
b [mm]	11.00	11.50	7.50	6.00	12.00	12.00
c [mm]	4.26	3.18	3.29	1.84	3.12	3.25
axc [mm <sup>2</sup> ]	5.1972	3.8478	3.8822	1.9320	3.744	5.6875
Ixy [mA]	2240.00	2160.00	1600.00	1780.00	2400.00	3420.00

Tabelle [13.9] Zusammenstellung der Geometriedaten und gemessenen Stromwerte der Proben 1-6 bei kritischer Strommessung in xy-Ebene

	Pille1	Pille2	Pille3	Pille4	Pille5	Pille6
a [mm]	1.18	1.22	1.25	1.27	1.25	1.25
b [mm]	0.66	0.69	0.72	0.38	0.57	0.68
c[mm]	4.26	3.18	3.29	1.84	3.12	3.25
axb [mm <sup>2</sup> ]	0.7788	0.8418	0.9000	0.4826	0.7125	0.8500
Iz [mA]	620.00	700.00	580.00	460.00	660.00	800.00

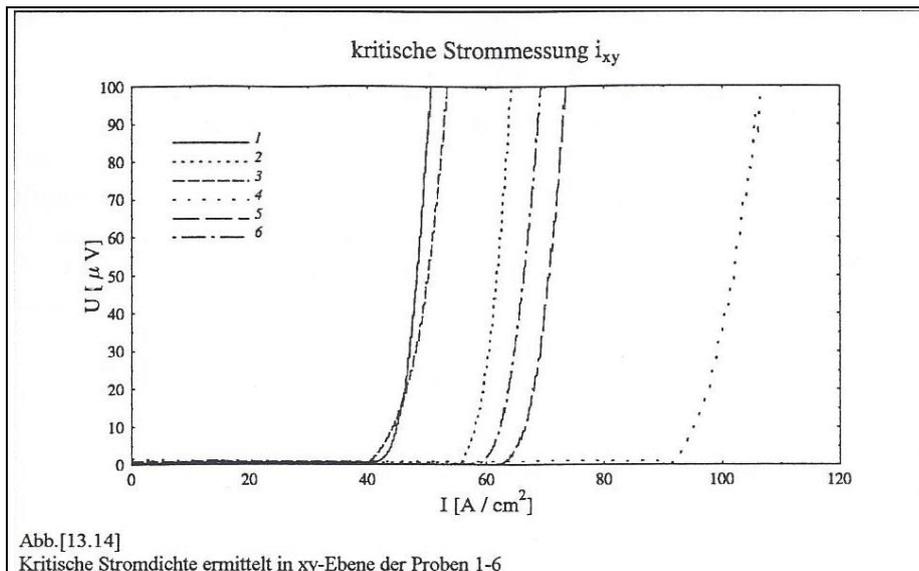


Tabelle [13.10] Kritische Stromdichte gemessen in xy-Ebene der Proben 1-6

	Pille1	Pille2	Pille3	Pille4	Pille5	Pille6
$i_{xy}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	43.1	56.14	41.21	92.13	64.10	60.13

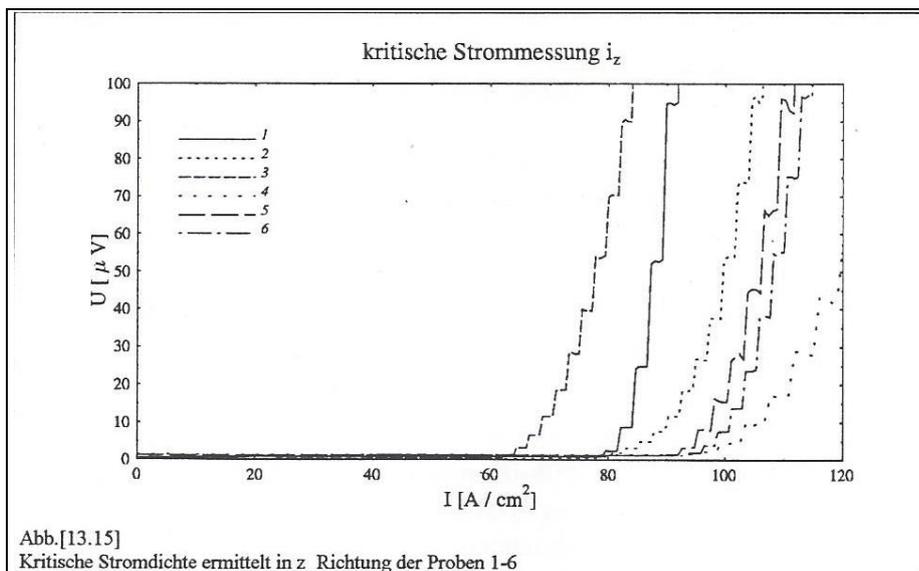


Tabelle [13.11] Kritische Stromdichte gemessen in z-Richtung der Proben 1-6

	Pille 1	Pille 2	Pille 3	Pille 4	Pille 5	Pille 6
$i_z$ [A/cm <sup>2</sup> ]	79.61	83.16	64.44	95.32	92.63	94.12

Tabelle [13.12] Dicke der Pille nach Sauerstoffbehandlung und das Verhältnis  $i_z/i_{xy}$

	Pille 4	Pille 5	Pille 2	Pille 6	Pille 3	Pille 1
Dicke [mm]	1.86	3.25	3.26	3.37	3.38	4.49
$i_z/i_{xy}$	1.03	1.45	1.48	1.57	1.56	1.85

## 13.7 Metallographie

An allen Proben wurden metallographische Untersuchungen an Schnittflächen bzw. Flächen die normal dazu stehen vorgenommen. Es wurden verschiedene Methoden der Probenpräparation genutzt, die sich hinsichtlich des Einbettmittels, des Schleifens, sowie Polierens unterschieden. Gemeinsam war den Verfahren, daß unter Ausschluß von Wasser -  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ist aufgrund des Bariumgehaltes stark wasserempfindlich - gearbeitet wurde.

### Präparation

#### Methode 1

Einbettmasse: Buehler Transoptik Powder (Warmeinbettung ) No 20-3400-080

Schleifen : SiC Körnung 800 , 1000, 1200, 2400, 4000  
Naßschleifen mit Alkohol

Polieren : Poliermaschine, Buehler MASTOMAT  
Diamantpaste 7  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 0.5  $\mu\text{m}$   
Alkohol als Versatz  
Polierdauer 10 - 20 min

#### Methode 2

Einbettmasse: Aralat F A-Epoxidharz G700, Härter Y905 Hexahydrophthalsäureanhydrid

Infiltrieren der Proben  
Warmeinbettung, bei 120 °C für 24 h

Schleifen : SiC Körnung 1000, 1200, 2400, 4000  
Trockenschleifen mit Wachs

Polieren : Poliermaschine, Buehler MASTOMAT  
Kolloidale  $\text{SiO}_2$ -Suspension ( MASTERMET der Fa.Buehler ) 0.06  $\mu\text{m}$   
Polierdauer 20 - 40 min

Ätzmittel : 5 ml HCl 1.19  
10 ml Essigsäure 1.05  
250 ml Ethanol 96%  
Ätzdauer 1 -15 sec

Gute Ergebnisse wurden nach Methode 2 erzielt. Ein Infiltrieren der Proben war aufgrund der Porösität, die im Bereich von 20-40% liegt unerlässlich. Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop lieferten gute Ergebnisse. Der Polarisationsfarbkontrast reicht von gelblich-grün bis braun. Gut voneinander unterscheidbar sind die einzelnen Phasen, die im System Y-Ba-Cu-O mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  im Gleichgewicht sind. Wie sich diese Phasen unter dem Polarisationsmikroskop zeigen, wurde in Kapitel 6 beschrieben.

Die nach Methode 2 präparierten HTSL-Proben wurden nun unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet. Die Beobachtungen zeigten weitgehend das Vorliegen supraleitender Phase. Allerdings zeigte sich auch das Vorhandensein von Fremdphasen. Besonders trat die "Grüne Phase" an den Korngrenzen, in den Körnern und als Korngrenzenphase auf. Andere nicht supraleitende Gefügebestandteile ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCuO}_2$ ) wurden ebenfalls beobachtet. Verstärkt war teilweise das Auftreten von  $\text{CuO}$  und teilweise auch  $\text{Cu}_2\text{O}$  als Korngrenzenphase zu sehen. Alle Aufnahmen sind teilpolarisiert (ungefähr 3-5° aus der Stellung der gekreuzten Nicols heraus) durchgeführt

worden. Ein leichtes "Anätzen" ( Ethanol ) der Proben wurde vorgenommen, um den Farbkontrast unter dem Polarisationsmikroskop zu verbessern.

Ein Ätzen der Proben mit der zuvor beschriebenen Ätzlösung, sollte die Korngrenzen, und somit die Kornform und Korngröße besser sichtbar machen. Die Proben waren ebenfalls nach Methode 2 präpariert worden. Bei den im Hellfeld dunkel erscheinenden "Flecken" handelt es sich um Einbettmasse. Vergleiche von Mikrohärteeindrücken in der Einbettmasse, und den dunklen "Flecken" zeigten keine Unterschiede. Ein unmittelbarer Vergleich eines Härteeindruckes in einem verzwillingten Korn mit den "dunklen Flecken" bzw. der Einbettmasse zeigte mit deutlichem Abstand voneinander abweichende Härtewerte. Diese dunklen "Flecken" sind Poren, die durch Infiltrieren der Probe im Vakuum durch das Einbettmittel geschlossen wurden. Allerdings läßt sich nicht sagen, ob diese Poren auf den Sinterprozeß zurückzuführen sind, z.B. entweichendes CO<sub>2</sub>, oder ob beim Schleifen der Proben Teile herausgerissen wurden.

## 13.8 Charakterisierung der Proben bezüglich Kornform und Verunreinigungen

Seite () mit Abb.[13.16 a-f] zeigt eine Zusammenstellung der Hellfeldaufnahmen der Proben im geätzten Zustand zur Beurteilung der Kornausbildung. Auf Seite [ ] in Abb.[13.17 a-f] wird hingegen eine Zusammenstellung von Polarisations-mikroskopieaufnahmen der Proben in ungeätztem Zustand gezeigt. Diese Bilder sollen die einzelnen Proben hinsichtlich der Art und Verteilung von unerwünschten Phasen (Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, CuO, BaCuO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O) charakterisieren.

Probe 1 und Probe 2 ähneln sich sehr in Form und Größenverteilung der Körner. Bei beiden gibt es keine ausgeprägte Tendenz. Es wechseln sich längere Platten, kleinere und größere Körner ab. Bei Probe 2 treten leicht vermehrt gegenüber Probe 1 langgestreckte rechteckige Platten auf.

Hinsichtlich der Fremdphasenanteile kann gesagt werden, daß in beiden Proben Verunreinigung in Form der "Grünen Phase" dominiert, und zwar in den Körnern, an den Korngrenzen und auch als Korngrenzenphase. In den Korngrenzen selbst bewirken die Verunreinigungen keine deutliche Korngrenzenverbreiterung. Probe 1 wurde mit sehr stark aus ihrer gekreuzten Lage heraus verdrehten Nicols aufgenommen. Dort zeigt sich auch ein leicht rubinroter Saum um die Korngrenzen. (Cu<sub>2</sub>O). Die Bilder vermitteln den Eindruck eines geschlossenen Kornverbandes.

An dieser Stelle (Abb.[13.18], Abb.[13.19]) sollen noch einmal Gefügeaufnahmen von Probe 3 und Probe 4 gezeigt werden, da sie sich in ihren Transporteigenschaften am deutlichsten voneinander unterscheiden. In beiden Bildern kann man die "Grüne Phase", leicht erkennbar an ihrer schillernden Farbe, in den einzelnen Körnern, und zum Teil auch an den Korngrenzen ( auch als Korngrenzenzwickel ) sehen. Vermehrt tritt sie jedoch in Probe 3 an den Korngrenzen, und als Kornmgrenzenphase auf.

Bei genauerer Betrachtung der Korngrenzen selbst, kann man erkennen das in Probe 3 eine vermehrte Ansammlung von CuO, erkennbar an seiner hellen Färbung, und "Grüner Phase", erkennbar als leicht grün schillender Saum, gegenüber Probe 4 gegeben ist. Womit eine Verbreiterung der Korngrenzen in 3 gegenüber 4 vorhanden ist. Besonders schön ist dieser Sachverhalt auch in Kapite 6 Seite [ ] Abb.[6.2] zu sehen, wo ein Photo der Probe3 als Muster abgebildet ist. Ohne die Korngrößenverteilung zu berücksichtigen wurde ganz vage ein mittlere Korndurchmesser mit dem Durchmesserverfahren abgeschätzt. Für Pille 3 ergab er sich zu 32 µm und für Pille 4 zu 45 µm.

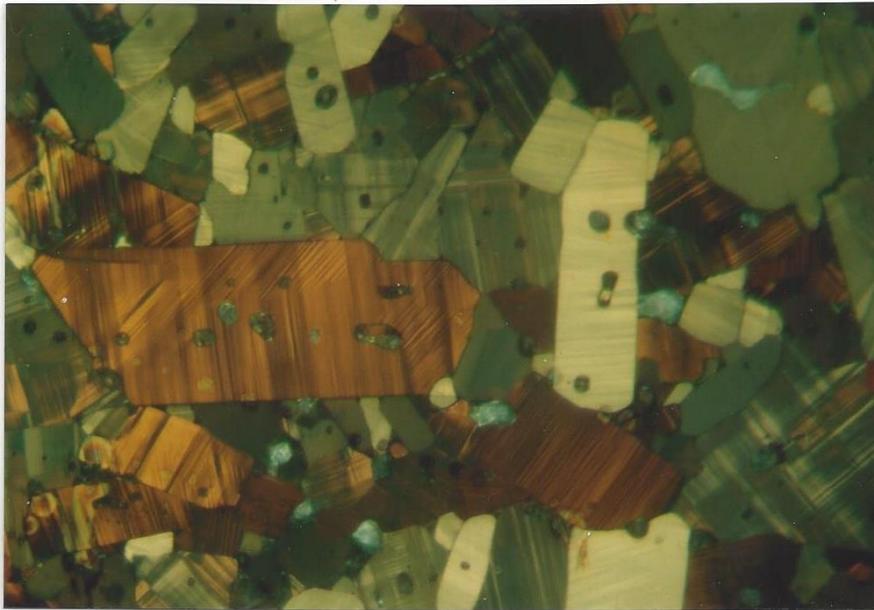


Abb.[13.18]

Polarisationsmikroskopieaufnahme Probe 3 teilpolarisiert und ungeätzt

20  $\mu\text{m}$  

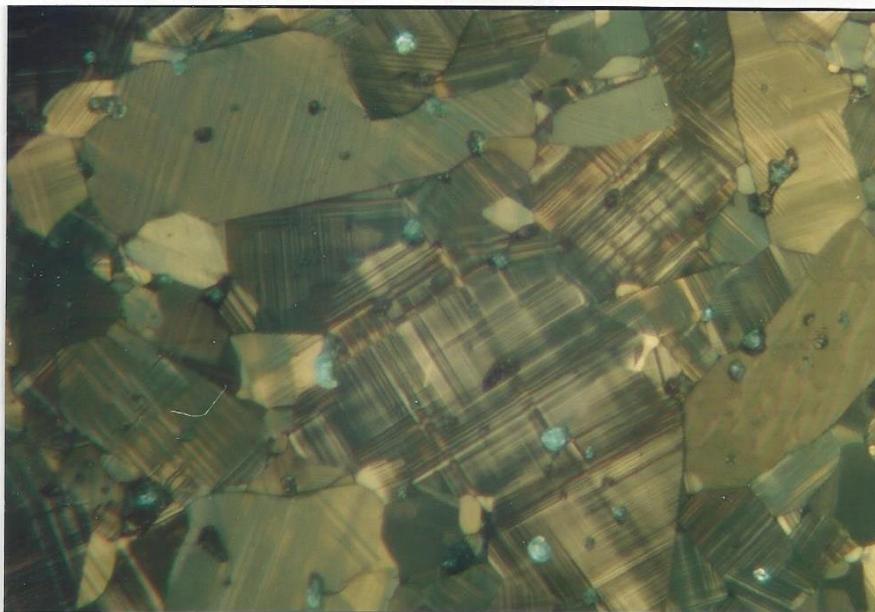


Abb.[13.19]

Polarisationsmikroskopieaufnahme Probe 4 teilpolarisiert und ungeätzt

20  $\mu\text{m}$  

In Probe 5 und Probe 6 treten dominant Körner mit langer Rechteckgestalt auf, wobei in Probe 6 dies besonders ausgeprägt der Fall ist. Die Art und Weise der Verteilung der Fremdphasen in den Körnern, an den Korngrenzen und als Korngrenzenphase ( $\text{YBa}_2\text{CuO}_5$ ,  $\text{CuO}$ ) ist ähnlich, jedoch kommt es zu keiner erheblichen Korngrenzenverbreiterung

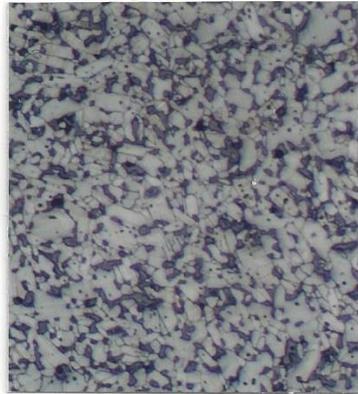


Abb.[13.16 a] Schnittfläche Probe 1 geätzt  
Keine Tendenz zu ausgeprägter Kornform

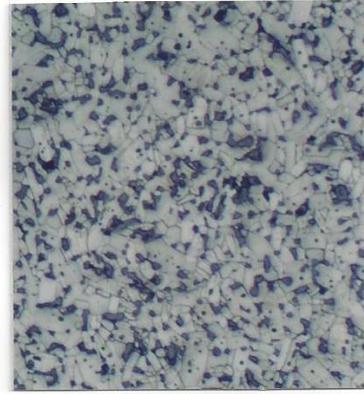


Abb.[13.16 b] Schnittfläche Probe 2 geätzt  
Keine Tendenz zu ausgeprägter Kornform

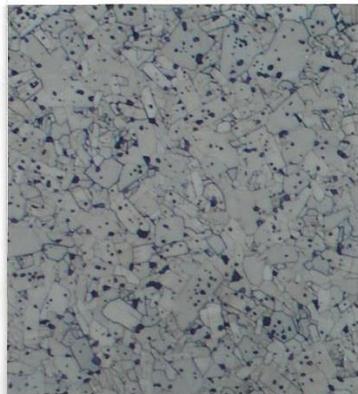


Abb.[13.16 c] Schnittfläche Probe 3 geätzt  
Auftreten von "Riesenkörnern".

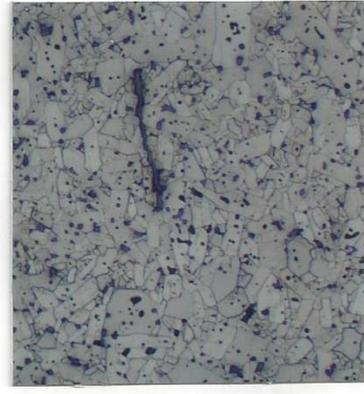


Abb.[13.16 d] Schnittfläche Probe 4 geätzt  
Vermehrtes Auftreten von "Riesenkörnern"

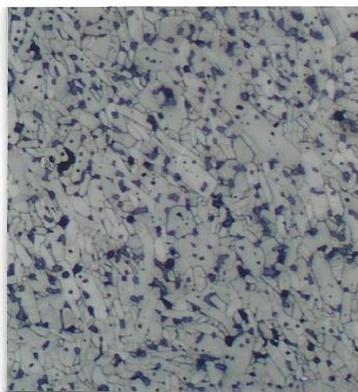


Abb.[13.16 e] Schnittfläche Probe 5 geätzt  
Es zeigen sich vermehrt lange rechteckige Platten

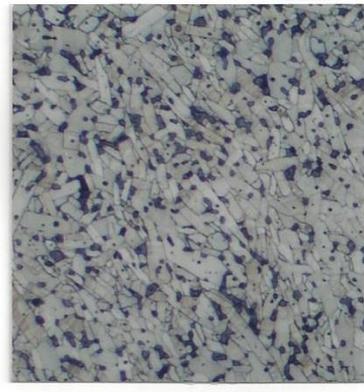
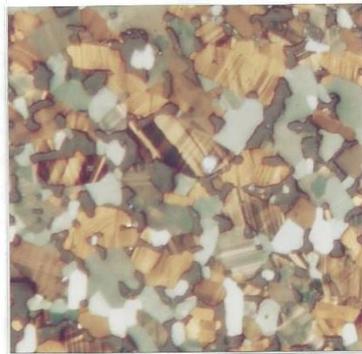


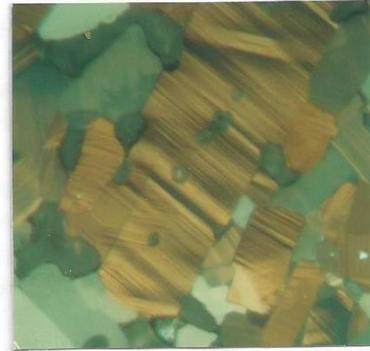
Abb. [13.16 f] Schnittfläche Probe 6 geätzt  
Es zeigen sich vorwiegend lange rechteckige Platten

100  $\mu\text{m}$



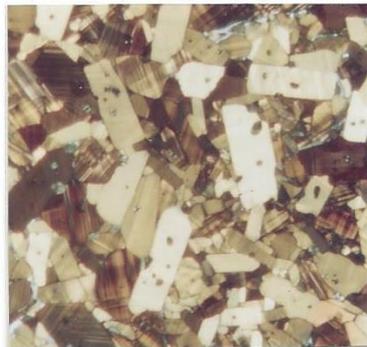
30  $\mu\text{m}$  

Abb.[13.17 a] Oberfläche Probe 1 teilpolarisiert



30  $\mu\text{m}$  

Abb.[13.17 b] Schnittfläche Probe 2 teilpolarisiert



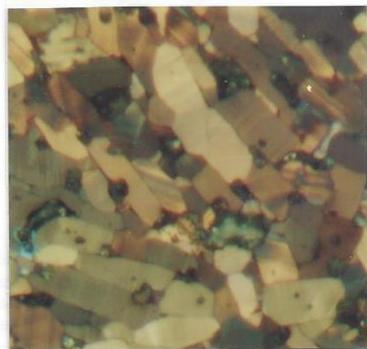
30  $\mu\text{m}$  

Abb.[13.17 c] Schnittfläche Probe 3 teilpolarisiert



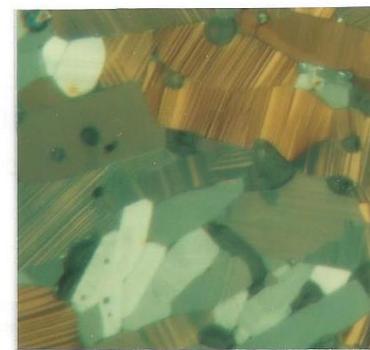
30  $\mu\text{m}$  

Abb.[13.17 d] Schnittfläche Probe 4 teilpolarisiert



30  $\mu\text{m}$  

Abb.[13.17 e] Schnittfläche Probe 5 teilpolarisiert

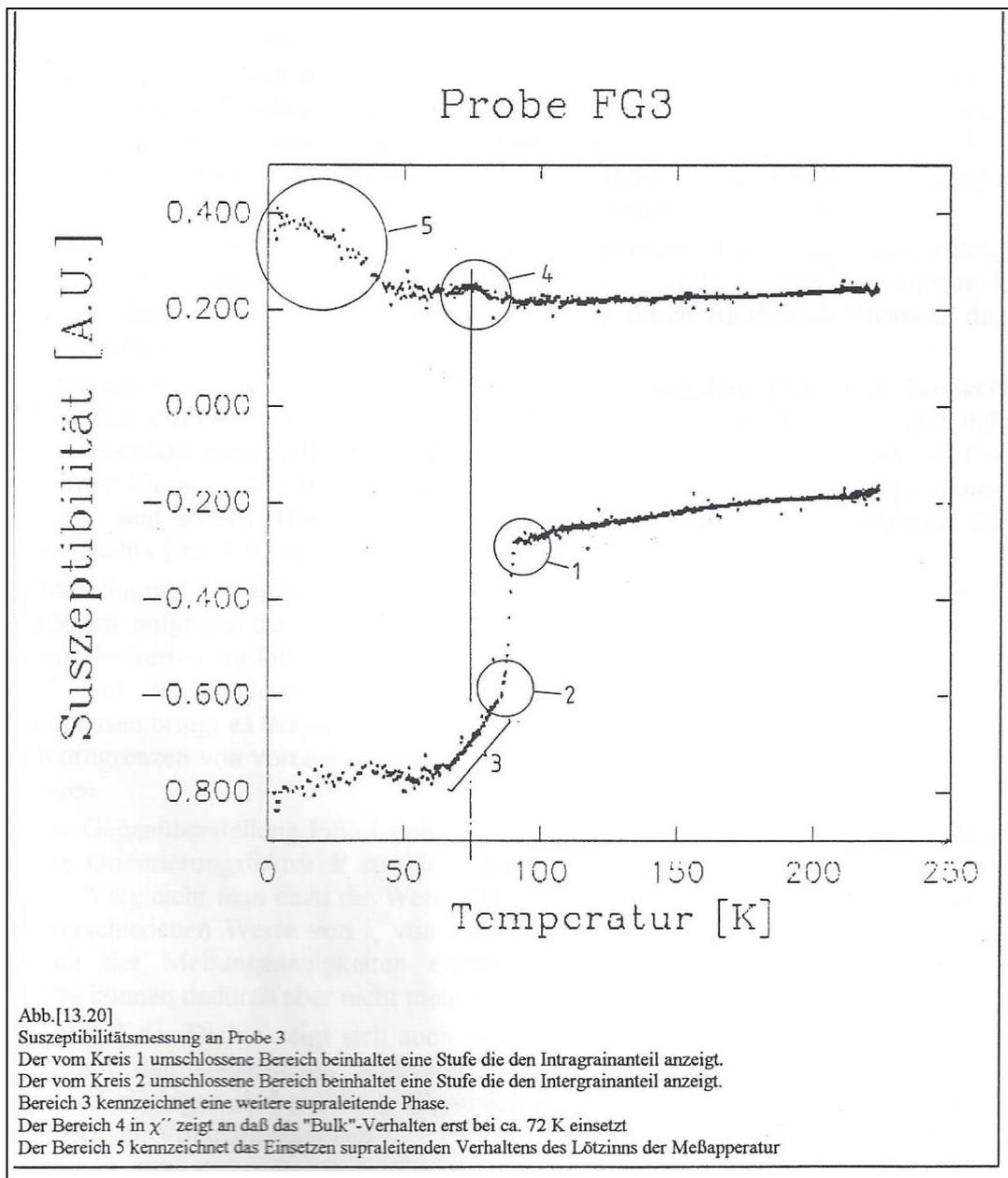


30  $\mu\text{m}$  

Abb. [13.17 f] Schnittfläche Probe 6 teilpolarisiert

## 13.9 Suszeptibilitätsmessung

Die nachstehende Abb.[13.x] zeigt die Suszeptibilitätsmessung an Probe 3. Die in Klammern geschriebenen Zahlen beziehen sich auf Erklärungen in Abb.[13.x]. Bei Betrachtung des Realteiles  $\chi'$  sieht man das Einsetzen des Intragraineffektes (1) bei ca. 90 K. Bei ca. 85 K setzt der Intergraineffekt (2) ein, dem sich ein Bereich (3) anschließt, der eine weitere supraleitende Phase anzeigt. Der Grund für das Auftreten einer weiteren supraleitenden Phase kann mit partiellem Ordnen der Sauerstoffatome und der Sauerstoffleerstellen in den Cu-O Ketten bei Sauerstoffkonzentrationen von  $O_{6.6} - O_{6.7}$  erklärt werden. Der Peak (4) in  $\chi''$  zeigt das Einsetzen des "Bulk"-Verhaltens bei ca 75 K an. Der im Bild ganz links erkennbare breite Peak (5) rührt vom Lötzinn der Meßapparatur her.[pccLang]



## 13.10 Zusammenfassung und Diskussion Sintern unter Druck

Es wurde die Unverzichtbarkeit des kombinierten Einsatzes der Untersuchungsmethoden ( Röntgendiffraktometrie, Leitfähigkeitsmessung, Metallographie, gegebenenfalls SEM und Suszeptibilitätsmessung ) zur Charakterisierung des HTSL festgestellt. Vor allem die Metallographie war es, die es ermöglichte, Aussagen bezüglich der Vergleichbarkeit der einzelnen Proben untereinander vorzunehmen. Sie erlaubte es auch, etwas über die "Güte" eines HTSL auszusagen. Besonders die Befunde von Probe 3 bestätigten dies deutlich.

Der Einfluß eines Preßdruckes auf die bevorzugte Orientierung der Kristalle des HTSL in Richtung der kristallographischen c-Achse konnte durch den Vergleich von Beugungsaufnahmen ( $2\Theta$ ) der Pillenoberflächen mit den Pillenschnittflächen (Flächennormale zur Pillenoberfläche) der Proben und mit Beugungsaufnahmen von Pulverschüttungen bestätigt werden.

Die Beugungsaufnahmen der Pillenoberflächen zeigten ein Ansteigen der Intensität der (00L)-Reflexe im Vergleich mit denen einer Pulveraufnahme. Bei Beugungsaufnahmen der Schnittflächen hingegen ging die Intensität der (00L)-Reflexe im Vergleich mit denen einer Pulveraufnahme deutlich zurück. Diese Befunde waren eine Bestätigung der bevorzugter Orientierung der kristallographischen c-Achse in Preßrichtung.

Zur Abschätzung der Texturierung wurde ein Verhältniswert  $I_{(004)}/I_{(200)}$  herangezogen, der als Orientierungsfaktor  $\Psi$  bezeichnet wurde. Größere  $\Psi$ -Werte entsprechen stärkerer Texturierung. Diese Abschätzung wurde durch Rietfield-Refinement direkt bestätigt. [36]

Ein Anstieg der Dichte der HTSL konnte mit ansteigendem Preßdruck beobachtet werden. Ein direkter Vergleich der Pillen 1,2,5 und 6 ist möglich. Pille 3 und Pille 4 zeigten ebenfalls dieselbe Tendenz. Sie wurden mit dem höchsten Preßdruck (10t/cm<sup>2</sup>), aber unter Einsatz eines Preßhilfsmittels (Kampfer vermischt mit Isopropylalkohol) verpreßt und sollten daher miteinander verglichen werden. Dieser Vergleich ergab gleiche Dichte (ca. 5.9 g/cm<sup>3</sup>) bei gleichem Preßdruck.

Die Metallographie zeigte, warum ein direkter Vergleich aller Pillen nicht möglich war. So können aufgrund der Art und Verteilung der Fremdphasenanteile, Kornform und Korngrößenverteilung Pille 1 mit Pille 2, und Pille 5 mit Pille 6 direkt verglichen werden. Pille 3 und Pille 4 weisen zwar ähnliche Kornform auf, aber die Verteilung der Fremdphasen bringt es mit sich, daß Pille 3 durch Anreicherung von vorwiegend CuO an den Korngrenzen von vornherein nicht geeignet sein dürfte, hohe kritische Stromdichten zu tragen.

Bei der Gegenüberstellung Pille 1 und Pille 2 sieht man, daß sich der erhöhte Preßdruck auf den Orientierungsfaktor  $\Psi$  auswirkt, der bei Pille 2 um ca. 20% höher liegt als bei Pille 1. Vergleicht man dazu die Werte der kritischen Strommessung, so kann man sich die verschiedenen Werte von  $i_z$  von Pille 1 und Pille 2 (Differenz von 5%) noch im Rahmen der Meßgenauigkeiten erklären.

Die Abweichung der  $i_{xy}$ -Werte von ca. 25% können dadurch aber nicht mehr erklärt werden.

Der Einfluß der Dichte zeigt sich auch deutlich im Vergleich von Pille 1 mit Pille 2 in Bezug auf den spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur. Er liegt bei Pille 2 bedeutend niedriger als bei Pille 1. Eigentlich müßte man vom spezifischen Widerstand pro effektiven Volumen sprechen.

Pille 5 und Pille 6 zeigen, daß sich bei gleichem Preßdruck gleiche Dichten, und Orientierungsfaktoren  $\Psi$  einstellen. Vergleicht man nun die Werte der kritischen Strommessung miteinander, so sieht man, daß die unterschiedlichen  $i_z$  bzw.  $i_{xy}$ -Werte im Rahmen der Meßgenauigkeit erklärt werden können. Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur

variiert bei den Pillen um ca. 12%, was als Hinweis vermehrten Auftretens von Fremdphasen gedeutet werden könnte.

Die beobachteten Unterschiede der in z-Richtung und xy-Ebene gemessenen kritischen Ströme ( $i_z > i_{xy}$ ) mit steigender Pillendicke, könnten folgend erklärt werden :

Die Suszeptibilitätsmessungen zeigten eine weitere supraleitende Phase an, die darauf schließen läßt, daß supraleitende Volumsanteile des HTSL mit einer Sauerstoffstöchiometrie  $O_{6.4} - O_{6.6}$  vorhanden sind. Über die Größe dieser Volumina kann nichts gesagt werden, da die vorliegenden Suszeptibilitätsmessungen zwar qualitative Aussagen, aber keine quantitative Aussagen zulassen. Die unterschiedlichen kritischen Ströme ( $i_z, i_{xy}$ ) würden sich dann durch Sauerstoffinhomogenitäten in den Proben erklären lassen. ( Oberflächeneffekte )

Pille 3 mit Pille 4 vergleichend, sieht man unmittelbar, daß die Verwendung des Preßhilfsmittels (Kampfer vermischt mit Isopropylalkohol) einen Einfluß auf das Kornwachstum während der Sinterung bewirkte. Beide Proben zeigen die Neigung zur Bildung von Riesenkörnern. Das Preßhilfsmittel bewirkte den gegenteiligen Effekt, den man sich erwartet hatte. Es beeinflusste die Orientierung der Körner in dem Sinne, als sich nicht vermehrt bevorzugte Orientierung (Texturierung) einstellte, sondern die Orientierungsfaktoren  $\star$  sogar die kleinsten Werte annahmen..

Dafür kann man zwei Erklärungen abgeben:

1. Das Preßhilfsmittel ermöglichte den Pulverteilchen günstige Lagen zwischen anderen Pulverteilchen einzunehmen, aufgrund der guten "Schmierung".
2. Die Beeinflussung des Rekristallisationsverhaltens ging in die Richtung, daß die Körner eine eher statistisch verteilte Orientierung einnahmen.

Die Werte der kritischen Strommessung von Pille 4 sind hoch und isotrop ( $i_{xy} \cong i_z$ ), die von Pille 3 vergleichbar mit denen von Pille 1, klein und anisotrop..

### **So ergibt sich folgender Schluß :**

Der Einfluß einer Texturierung des HTSL in Richtung höhere kritische Stromdichten ist wahrscheinlich gegeben. Im Rahmen dieser Experimente konnte aber kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Texturierung und kritischer Stromdichte gefunden werden. Der Einfluß von Fremdphasen, insbesondere jener die als Korngrenzenphasen auftreten, und somit eine Korngrenzenverbreiterung bewirken, senken ( Pille 3 ) die kritische Stromdichte. Günstig wirkt sich wahrscheinlich die Bildung von Riesenkörnern bei relativ "reinen" Korngrenzen aus. Es konnten "größere" ( Pille 4 ) kritische Stromdichten gemessen werden.

Suszeptibilitätsmessungen zeigten, daß Inhomogenitäten bezüglich des Sauerstoffgehaltes in den Proben vorhanden sind. Dies Inhomogenitäten dürften zum einen die unterschiedlichen Werte der kritischen Stromdichten in den unterschiedlichen Richtungen erklären, zum anderen unterstreichen sie zugleich auch die Wichtigkeit des Einflusses der Sauerstoffstöchiometrie auf die kritische Stromdichte. Homogene Sauerstoffstöchiometrie der supraleitenden Anteile nahe  $O_7$  würde höhere kritische Stromdichten bedeuten. Die in der Literatur [37] angeführten Werte für die kritische Stromdichte ( 150-300 A/cm<sup>2</sup>), könnten ebenfalls ein Hinweis auf Sauerstoffinhomogenitäten in den Proben sein.

## Literaturverzeichnis

1. Markt und Technik, Supraleitung - Das Jahr 1911-Entdeckung der Supraleitung
2. Arnold Nöldechen, Die Supraleitung-Nobelpreis für eine technische Revolution ECON-Verlag (1988)
3. Dr.W.Schröder, aus: Amer.Cer.Soc.Bull.-Columbus/Ohio 69 (1990)9.-S.1420 Silikattechnik 5/91 Wissenschaftlich-technische Zeitschrift für Glas, Email, Keramik und Bindemittel
4. Werner Buckel, Supraleitung 4.; überarbeitete und ergänzte Auflage. VCH-Verlagsgesellschaft (1990)
5. Harald Ibach, Hans Lüth, Festkörperphysik-Eine Einführung in die Grundlagen Springer-Verlag (1988)
6. H.Ullmaier, Vorlesungsmanuskript des 19. IFF-Ferienkurses vom 29.Februar - 11.März 1988 in d. Kernforschungsanlage Jülich Supraleitung und verwandte Quantenphänomene
7. Volker Wippel, Diplomarbeit - Institut für Festkörperphysik - TU Graz (1988)
8. E.Babic, M.Prester and G.Leising, High-Tc SUPERCONDUCTORS, Edited by Harold Weber (Plenum Publishing Corporation, 1988)
9. John D.Whitler and Robert S.Roth, Phase Diagrams for High  $T_c$  Superconductors The American Ceramic Society (1991)
10. Dipl.Ing. Yunchuan Pang, Dissertation - Institut für Festkörperphysik - TU Graz
11. R.M.Hazen, L.W.Finger, R.J.Angel, C.T. Prewitt, N.L.Ross, H.K.Mao and C.G.Hadidiacos, Phys.Rev.B Rapid Communications Vol.35, Nr.13 (7238-7421) 1 May 1987
12. C.Michel et B.Raveau, Journal of Solid State Chemistry 43, 73-80 (1982)
13. Robert M.Hazen, Kelvin 90-Wettlauf um den Supraleiter, Umschau-Verlag (1989)
14. Ute Schäfer, Herbert Jaeger, Veronika Carle, Ulrike Täffner, Felicitas Predel, Günter Petzow, Sonderdruck aus Praktische Metallographie, Keramographie von Hochleistungskeramiken, Teil VI : Hochtemperatur-Supraleiter  $YBa_2Cu_3O_7$
15. Franz Jeglitsch und Albert Kneissl, Fortschritte in der Metallographie, Berichte der VIII. Internationalen Metallographie-Tagung Leoben 10. bis 12. Oktober 1990 Sonderbände der Praktischen Metallographie, Herausgegeben von Günter Petzow
16. Robert F.Cook, Thomas M.Shaw, Peter R. Duncombe Advanced Ceramic Materials VOL.2, NO.3B; (606-614), Special Issue 1987
17. Gunther Springholz, Diplomarbeit - Institut für Festkörperphysik - TU Graz (1988)
18. private communication: Dr. G.Leising, Institut für Festkörperphysik, TU Graz
19. R.J.Cava, B.Batlogg, C.H.Chen, E.A.Rietman, S.M.Zahurak, D.Werder Phys.Rev.B 36 (10), 5719 (1987)
20. K.-H.Jost, Röntgenbeugung an Kristallen, Akademie-Verlag (1975)

21. R.Glocker, Materialforschung mit Röntgenstrahlung, Unter Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde, Springer-Verlag (1985)
22. Horst Böhm, Einführung in die Metallkunde, B.I. Hochschultaschenbücher (1987)
23. Albert G.Guy, Metallkunde für Ingenieure, Akademische Verlagsgesellschaft (1970)
24. SIEMENS-Gerätebeschreibung, Goniometer, Typ f für Beugungsuntersuchungen (Diffraktometer), August 1969 Anleitung Eg 4A 400/1d
25. Klaus-Dieter Aichholzer, Diplomarbeit - Institut für Festkörperphysik - TU Graz (1990)
26. Wienni Wong - Ng and Lawrance P.Cook  
Advanced Ceramic Materials, VOL.2, NO.3B,(624-631), Special Issue, 1987
27. I-Wei Chen, S.Keating, C.Y.Keating, Y.Wu, J.Yu,P.E.Reyes-Morel and T.Y.Tien  
Advanced Ceramic Materials, VOL.2, NO.3B,(457-470), Special Issue, 1987
28. Robert Abt, Diplomarbeit - Institut für Festkörperphysik - TU Graz (1991)
29. Edith Schweiger, Diplomarbeit - Institut für Festkörperphysik - TU Graz (1989)
30. K.Kumakura, M.Vehara and Togana, Appl.Phys. 51 (1987) 1557
31. Henry Ehrenreich, David Turnball, Solid State Physics, Volume 42, (155-160) 1989
32. J.M.Tarascan, W.R. McKinnin, L.H.Greene, G.W.Hull, B.G.Bagley and E.M.Vogel  
Advanced Ceramic Materials, VOL.2, NO.3B, (498-505), Special Issue, 1987
33. Wong-Ng, W., Roth, R.S., Swartzendruber, L.J., Bennett, L.H., Chiang, C.K., Beech, F., and Hubbard, C.R. Advanced Ceramic Materials, VOL.2, NO.3B, (565-576), Special Issue, 1987
34. H.S.Wang, C.G.Cui, S.L.Li, J.L.Zhang, Y.Lu,R.Zhao, Y.Y.Zhao, L.Li  
Journal of Materials Science 26, (1991) 2765-2768
35. private communication: Dr. W.Lang, Ludwig-Boltzmann-Institut
36. private communication: Dipl.Ing. Klaus-Dieter Aichholzer,  
Institut für Festkörperphysik, TU Graz
37. J.W.Ekin, Advanced Ceramic Materials, VOL.2, NO.3B,(586-592), Special Issue, 1987