

Optimierung von Precursoren und Prozess-Parametern für die Herstellung von supraleitenden (Bi,Pb)-2223-Bandleitern

Dissertation

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

2001

vorgelegt von

Bernd Sailer

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 2001

Dekan: Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-J. Meyer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Schweda

Die vorliegende Arbeit wurde von September 1997 bis April 2001 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen angefertigt.

In gleichem Maße danke ich meinen beiden wissenschaftlichen Betreuern:

Herrn Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer für die Fortführung der Betreuung nach dem Tode von Frau Prof. Kemmler-Sack, sowie für die weitreichenden Freiheiten bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten verbunden mit steter Diskussionsbereitschaft und seinem Interesse am Fortschritt der Arbeiten. Nicht zuletzt möchte ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen Danke sagen.

Frau Prof. Dr. S. Kemmler-Sack († 10.02.1999) gilt mein Dank für das interessante Thema der Arbeit und ihr großes Interesse an der Durchführung der Experimente. Ihr reicher nicht nur wissenschaftlicher Erfahrungsschatz verbunden mit guten Arbeitsbedingungen ermöglichte einen optimalen Beginn meiner Promotion.

Meiner Mutter
und Kathi

Weiterer Dank gilt:

- dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie, sowie der Merck KGaA und der Siemens AG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.
- den Herren Dr. M. Gerards, M. Lehmann und Dr. L. Wodall von der Merck KGaA für die gute Zusammenarbeit und das zur Verfügung stellen der Sprühpyrolsate.
- Herrn Dr. B. Fischer und den Mitarbeitern der Vacuumschmelze GmbH für die Benutzung ihres Maschinenparks bei der Herstellung der Bandleiter und die Anfertigung mehrerer Multifilamentleiter.
- Herrn Dr. H.-W. Neumüller und den Mitarbeitern von ZT EN4 und ZT MF1 der Siemens AG für die Benutzung der Umformmaschinen und –werkzeuge.
- Frau Dr. A. Trautner und D. Adam für das Anfertigen der REM-Bilder.
- Der gesamten Arbeitsgruppe Meyer und der früheren Arbeitsgruppe Kemmler-Sack für das überaus gute und angenehme Arbeitsklima.

Ganz besonderer Dank gilt allen jetzigen, früheren und zeitweiligen Mitarbeitern der Supraleitergruppe. Die erfolgreiche Zusammenarbeit mit Anja, Björn, Dieter, Frank, Kathrin, Michael, Peter H., Peter Z., Simone und Vilija hat Spaß gemacht.

Bei Frank Schwaigerer möchte ich mich für seine Freundschaft in einer für uns beide schwierigen Zeit und das Korrekturlesen bedanken.

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



Ein über einem Ringmagneten schwebender (Bi,Pb)-2223 Pressling. Die Tablette¹ wird wegen des Meissner-Ochsenfeld-Effekts vom Magneten abgestoßen. (Bi,Pb)-2223 ist ein harter Supraleiter zweiter Art. Die in solchen Materialien auftretende Flussschlauchverankerung bewirkt eine Anziehung der unter dem Magneten hängenden Tablette.

¹ Zur besseren Wärmeisolierung wurde ein Wattebausch auf den Pressling aufgeklebt.

Verwendete Abkürzungen

14-24	$(\text{Ca}, \text{Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+x}$
2-1	$(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$
2201	$(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+z}$
2212	$(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$
Bi-2212	tetragonales bleifreies $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$
Pb-2212	orthorhombisches $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ mit hohem Pb-Gehalt
2223	$(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+z}$
3321	$\text{Pb}_3\text{Sr}_{2,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ca}_2\text{CuO}_{12+x}$
EDX	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
FC	Field-Cooled-Signal, „Meissner“-Signal
$p(\text{O}_2)$	Molenbruch des Sauerstoffpartialdrucks $p(\text{O}_2) = p_{\text{O}_2} / p_{\text{ges}}$
p. a.	pro analysi; zur Analyse
PIT	Powder-In-Tube
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TMB	Thermomechanische Behandlung
ZFC	Zero-Field-Cooled, „Induktions“-Signal

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Supraleitung	4
2.1	Entdeckung der Supraleitung	4
2.2	Theoretische Grundlagen	5
2.3	Eigenschaften von Supraleitern	6
2.3.1	Supraleiter erster Art und zweiter Art	7
2.3.2	Flussschläuche und Pinning	8
3	Die Strukturen im System $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2+4n+z}$	10
4	Magnetische Eigenschaften der (Bi,Pb)-2223-Phase	15
4.1	Suszeptibilität	15
4.2	Hysteresis	16
4.3	Separation der inter- und intragranularen remanenten Magnetisierung	18
5	(Bi,Pb)-2223-Bandleiter	23
6	Die Bildung der (Bi,Pb)-2223-Phase	26
6.1	Untersuchungen an Einkernleitern	28
6.1.1	Bandleiter mit plumbathaltigem Precursor	28
6.1.2	Bandleiter mit plumbatfreiem Precursor	36
6.1.3	Vergleich der Phasenbildung in den beiden Bandleitern	40
6.1.4	Magnetische Messungen zur Entwicklung der Stromtragfähigkeit	41
6.2	Bildung von 2223 in Pulvern	50
6.2.1	Kalzinierungsglühungen	51
6.2.2	Zusammenhang zwischen dem Auftreten von 2223 und dem Überschuss-Sauerstoffgehalt	52
6.2.3	Entstehung von Pb^{4+} -Phasen und deren Wechselwirkung mit 2212	57
6.2.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	62

7	<i>Versuche an (Bi,Pb)-2223-Bandleitern</i>	65
7.1	Einkernleiter mit Precursoren mit unterschiedlichem Nebenphasenbestand	66
7.1.1	Herstellung und Charakterisierung der Precursoren	66
7.1.2	Thermomechanische Behandlung der Leiter	69
7.1.3	Magnetische Eigenschaften der Bandleiter EK1 und EK2	74
7.1.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	74
7.2	Multifilamentleiter mit kommerziellem und modifiziertem Precursor	75
7.2.1	Herstellung des modifizierten Precursors und Vergleich mit dem Ausgangszustand	76
7.2.2	Vergleich der beiden Multifilamentleiter im Rahmen der TMB	77
7.2.3	Variation der TMB des Bandleiters MF2	80
7.2.4	Einfluss der TMB auf die magnetischen Eigenschaften des Leiters MF2	84
7.2.5	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	88
7.3	Einkernleiter mit verschieden nachbehandelten Precursoren	89
7.3.1	Charakterisierung der Precursoren	90
7.3.2	TMB der Einkernleiter mit verschieden nachbehandelten Precursoren	91
7.3.3	Optimierte TMB für den Einkernleiter EK4	96
7.3.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	97
8	<i>Alternative Verfahren zur Herstellung von Precursoren</i>	99
8.1	Fällungsreaktionen mit Hilfe von Oxalsäure	100
8.1.1	Herstellung der Precursoren	100
8.1.2	Weiterpräparation zu (Bi,Pb)-2223	101
8.1.3	Magnetische Eigenschaften der Proben	105
8.1.4	Bewertung der Versuche	107

8.2 Präparation über Salzschnelzen	107
8.2.1 Herstellung von 2223 über Salzschnelzen	108
8.2.2 Herstellung zweier Precursoren für Bandleiter	112
8.2.3 Tempnern der Bandleiter mit kalzinertem und unkalzinertem Glas	115
8.2.4 Dreistufige TMB des Bandleiters GK	116
8.2.5 Optimierung der TMB-Paramter für den Bandleiter GU	118
8.2.6 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	123
9 Experimenteller Teil	125
9.1 Festkörperreaktionen	125
9.1.1 Ausgangsverbindungen	125
9.1.2 Durchführung der Reaktionen	125
9.2 Herstellung der Bandleiter	126
9.2.1 Herstellung von Einkernleitern	126
9.2.2 Herstellung von Multifilamentleitern	127
9.3 Thermomechanische Behandlung der Silberbandleiter	127
9.4 Anfertigung von Schliffen der Bandleiter	128
9.5 Bestimmung der Keramikanteile der Silberbandleiter	129
9.6 Bestimmung der kritischen Stromstärke	129
9.7 Röntgenographische Untersuchungen	130
9.8 Magnetische Messungen	131
9.9 Bestimmung der Überschuss-Sauerstoffgehalte	132
10 Zusammenfassung	133
11 Literaturverzeichnis	136

1 Einleitung

Als 1986 K. A. Müller und J. G. Bednorz im System La-Ba-Cu-O Supraleitfähigkeit bei einer Temperatur oberhalb von 30 K entdeckten [1] und damit der Supraleitung eine neue Temperaturdimension eröffneten, keimten Hoffnungen auf, die bisher als ausgesprochenes Tieftemperaturphänomen betrachtete Supraleitung für technische Anwendungen besser ausnutzen und damit das bisherige Nischendasein der Supraleitertechnologie einem breiteren Kreis von Anwendern erschließen zu können. Die Entdeckung supraleitfähiger Cuprate mit einer Übergangstemperatur oberhalb der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff (77 K) [2] führte zu einer stürmischen Entwicklung der Arbeiten auf diesem Gebiet.

Dabei erlangten die Y-123 Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mit einer Übergangstemperatur zwischen $80 \text{ K} < T_c < 100 \text{ K}$ [2, 3] und die Cuprate mit der allgemeinen Formel $((\text{Bi,Pb})\text{O})_m\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+z}$, insbesondere die Glieder mit $m = 2$ und $n = 2$ oder 3 , kurz als (Bi,Pb)-2212 bzw. (Bi,Pb)-2223 bezeichnet, mit Übergangstemperaturen bis 110 K [4] ein großes Anwendungspotenzial. Während sich die Y-123 Verbindung hervorragend zum Bau supraleitender Schaltelemente und Elektronik eignet, findet (Bi,Pb)-2223 vorwiegend in Anwendungen der Energietechnik seinen Platz. Die Herstellung von dafür benötigten Kabeln oder Drähten geschieht mit Hilfe der Powder-In-Tube- (kurz PIT-) Technologie. Dabei wird die spröde Keramik von einem Hüllmaterial, das meist aus Silber oder einer Silberlegierung besteht, umhüllt. In dieser Hülle kann das Material zu dünnen Bandleitern ausgeformt werden und erhält damit eine gewisse Elastizität und Flexibilität, was zur Handhabung dieser Werkstoffe erforderlich ist. Die Entwicklung der Applikationen ist zum Teil sehr weit fortgeschritten; so soll im Sommer 2001 ein hochtemperatur-supraleitendes Kabel aus (Bi,Pb)-2223 zur Energieversorgung der Stadt Detroit (USA) eingesetzt werden [5, 6].

Obwohl sich bereits eine Reihe von Anwendungen im Prototypenstadium befinden, sind weitere Forschungs- und Optimierungsarbeiten an den Bandleitern notwendig. Ihre Leistungsfähigkeit muss weiter gesteigert werden, wenn sie in ernsthafte Konkurrenz zu den konventionellen Technologien treten sollen. Um hohe Stromtragfähigkeiten erreichen zu können, machen es die Materialeigenschaften von (Bi,Pb)-2223 erforderlich, diese Phase innerhalb der Bandleiter zu synthetisieren. Das dazu verwendete pulverförmige Ausgangsmaterial wird als Precursor bezeichnet. Die

Herstellungsweise dieses Pulvers beeinflusst die Qualität der daraus gefertigten Bandleiter in erheblichem Maße. Da der Mechanismus der Reaktion zu (Bi,Pb)-2223 ausgehend von den im Precursor enthaltenen Phasen noch nicht vollständig geklärt ist, besteht hinsichtlich eines idealen Precursormaterials noch keine Einigkeit. Es ist leicht einzusehen, dass ausgehend von verschiedenen Precursormaterialien die Prozessparameter für die Herstellung der supraleitenden Bandleiter jedes Mal neu optimiert werden müssen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden, neben einer kurzen Einführung in die Eigenschaften supraleitender Materialien im Allgemeinen und der (Bi,Pb)-2223-Phase im Besonderen, in Kapitel 6 ausgehend von zwei verschiedenen Precursoren Untersuchungen zur Bildung der (Bi,Pb)-2223-Phase in Bandleitern beschrieben. Um ein Verständnis für die frühen Prozessstadien zu entwickeln, wurden zusätzliche Versuche an pulverförmigen Proben durchgeführt und ausgewertet. Das Kapitel 7 beschäftigt sich mit Versuchen zur Steigerung der Stromtragfähigkeit von (Bi,Pb)-2223-Bandleitern. Dabei werden sowohl verschiedene Ausgangsmaterialien eingesetzt und bewertet, als auch der Einfluss der Prozessparameter beim Tempern der Bandleiter untersucht. In Kapitel 8 werden zwei alternative Herstellungsverfahren für Precursoren vorgestellt und deren Potenzial hinsichtlich einer routinemäßigen Verwendung im PIT-Prozess bewertet.

Zur Identifizierung von Phasen und Verbindungen sowie zur Klärung ihrer Strukturen wurden röntgenographische Methoden eingesetzt. Zur weiteren Charakterisierung der supraleitenden Eigenschaften der Pulver und Bandleiter fanden elektrische und magnetische Messungen Verwendung. Mit Hilfe potentiometrischer Redox titrationen konnten Sauerstoffgehalte der Materialien ermittelt werden.

Einige der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse wurden oder werden an anderer Stelle veröffentlicht:

- **(Bi,Pb)-2223 phase formation in Ag clad tapes**
A. Trautner, D. Göhring, P. Haug, B. Sailer, A. Ehmman, W. Wischert und S. Kemmler-Sack,
Materials Science & Engineering B **1999**, 58, 206.

-
- ***Influence of precursor powder properties on phase formation and on critical current density of (Bi,Pb)-2223-tapes***
F. Schwaigerer, B. Sailer, A. Trautner, W. Wischert und H.-J. Meyer,
Applied Superconductivity, Inst. Conf. Ser. **2000**, 167, 563.
 - ***Effect of precursor properties on magnetic and electrical transport properties of (Bi,Pb)-2223-tapes***
B. Sailer, F. Schwaigerer, K. Gibson, H.-J. Meyer, M. Lehmann, L. Woodall und
M. Gerards
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, in press.

Posterbeiträge, Konferenzteilnahmen:

- ***Influence of precursor powder properties on phase formation and on critical current density of (Bi,Pb)-2223-tapes***
F. Schwaigerer, B. Sailer, A. Trautner, W. Wischert und H.-J. Meyer,
European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS)1999, Sitges,
Spanien.
- ***Effect of precursor properties on magnetic and electrical transport properties of (Bi,Pb)-2223-tapes***
B. Sailer, F. Schwaigerer, K. Gibson, H.-J. Meyer, M. Lehmann, L. Woodall und
M. Gerards
Applied Superconductivity Conference (ASC) 2000, Virginia Beach, VA, USA.
- ***Einfluß von Precursoren auf die Eigenschaften von (Bi,Pb)-2223-Bandleitern;***
Teil 1: Precursorenherstellung;
Teil 2: Charakterisierung und Anwendung der Precursoren
B. Sailer, F. Schwaigerer, K. Gibson, M. Neukirch, P. Ziegler, H.-J. Meyer, M.
Gerards, M. Lehmann und L. Woodall
7. Statusseminar Supraleitung und Tieftemperaturtechnik 2000, Garmisch-
Partenkirchen, Deutschland.

2 Supraleitung

Festkörper lassen sich entsprechend ihrer elektrischen Leitfähigkeit in vier Kategorien einteilen² [7]:

- Isolatoren mit sehr hohen spezifischen Widerständen, z. B. Quarz mit $10^{16} \Omega\text{m}$
- Halbleiter mit deutlich geringeren spezifischen Widerständen, z. B. Silizium mit $640 \Omega\text{m}$
- Metallische Leiter mit sehr geringen spezifischen Widerständen, z. B. Kupfer mit $1,7 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$
- Supraleiter mit nicht messbar kleinem Widerstand

Typisch für Supraleiter ist das vollständige Verschwinden des elektrischen Widerstandes, wenn das Material unter eine charakteristische Übergangstemperatur T_c abgekühlt wird. Dieser Übergang findet im Idealfall schlagartig statt. Deshalb wird diese Übergangstemperatur auch häufig als „Sprungtemperatur“ bezeichnet. Neben der Eigenschaft für Temperaturen unterhalb der Übergangstemperatur keinen elektrischen Widerstand zu besitzen, zeigen Supraleiter perfekten Diamagnetismus. Sie verdrängen ausreichend kleine Magnetfelder vollständig aus ihrem Inneren. Dieser Vorgang bewirkt eine Abstoßung zwischen Supraleitern und Permanentmagneten.

2.1 Entdeckung der Supraleitung

1908 gelang es dem Physiker Heike Kamerlingh Onnes Helium als letztes der Edelgase zu verflüssigen. Damit stand ein Kühlmittel für Untersuchungen von Stoffen bei tiefsten Temperaturen zur Verfügung. Sein Interesse galt zunächst dem Verhalten des elektrischen Widerstands von Metallen bei Annäherung an den absoluten Temperaturnullpunkt. Als er 1911 hochreines mehrfach destilliertes Quecksilber auf eine Temperatur von 4,2 K abkühlte, stellte er fest, dass dessen Widerstand schlagartig null wurde [8]. Diesen neuen Zustand bezeichnete er als „Supraleitung“.

² Für die Zuordnung von Materialien in die einzelnen Kategorien muss richtigerweise die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes betrachtet werden.

1913 erhielt er für die Entdeckung der Supraleitung den Nobelpreis für Physik. Heutzutage sind eine Vielzahl supraleitfähiger Elemente, Legierungen und Verbindungen bekannt. Das Element mit der höchsten Übergangstemperatur unter Normaldruck ist Niob mit einer Sprungtemperatur von 9,2 K. Bis 1986 war eine Legierung mit der Zusammensetzung Nb_3Ge mit einer Übergangstemperatur von 23,2 K die Substanz mit der höchsten bekannten Sprungtemperatur. 1986 entdeckten J. G. Bednorz und K. A. Müller³ Supraleitfähigkeit im System Ba-La-Cu-O [1]. Sie waren einer Hypothese, wonach in Jahn-Teller-verzerrten oxidischen Systemen Supraleitfähigkeit auftreten sollte, gefolgt. Der von ihnen um 30 K gefundene Übergang in den supraleitenden Zustand läutete die Ära der sogenannten Hochtemperatur-Supraleitung ein. In einem wahren Wettlauf wurden unmittelbar nach der Entdeckung von Bednorz und Müller eine Vielzahl von Oxocupraten mit supraleitenden Eigenschaften entdeckt. Die höchste gesicherte Sprungtemperatur in derartigen Cuprat-Systemen liegt unter Normaldruck für die Verbindung $\text{Hg}_{0,8}\text{Tl}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,33}$ bei 138 K [9]. Neben den Cuprat-Supraleitern existieren auch nicht kupferhaltige anorganische Supraleiter. J. Akimitsu gab im Januar 2001 die Entdeckung von Supraleitfähigkeit bei MgB_2 mit einer überraschend hohen Übergangstemperatur von 39 K bekannt [10]. Auch organische Verbindungen mit supraleitfähigen Eigenschaften sind bekannt.

2.2 Theoretische Grundlagen

Da die gravierendsten Änderungen beim Übergang vom normal- in den supraleitenden Zustand in den elektrischen und magnetischen Eigenschaften auftreten, lag der Schluss nahe, dass es sich bei der Supraleitfähigkeit um ein Ordnungsphänomen der Leitungselektronen handeln müsse. 1957 schlugen J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer⁴ die nach ihren Initialen benannte BCS-Theorie zur Erklärung des Phänomens Supraleitung vor [11]. Kernpunkt ist dabei eine Paarung zweier Elektronen mit entgegengesetztem Eigendrehimpuls (Spin) und entgegengesetzt gleich großem Gesamtimpuls zu einem sogenannten Cooper-Paar. Diese Paarung von Elektronen wird durch Schwingungen des Atomgitters des jeweiligen Materials

³ J. G. Bednorz und K. A. Müller erhielten 1987 den Nobelpreis für Physik.

⁴ J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer erhielten 1972 den Nobelpreis für Physik.

vermittelt. Durch Austausch eines virtuellen Phonons werden zwei Elektronen zu einem Paar korreliert. Im supraleitenden Zustand stellen diese Cooper-Paare die Ladungsträger für einen elektrischen Strom dar. Da die zu Cooper-Paaren korrelierten Elektronen einen Gesamtspin von null aufweisen, ist für sie das Pauli-Prinzip nicht mehr gültig. Die Korrelation zu spinlosen Teilchen erlaubt allen Paaren die Besetzung eines Energiezustandes. Diese Eigenschaft bewirkt, dass die Cooper-Paare als Gesamtheit agieren müssen. Stromtransport durch einzelne Ladungsträger kann nicht stattfinden. Es wirkt immer die Gesamtheit aller Cooper-Paare am Stromtransport mit.

Mit Hilfe der über Gitterschwingungen zu Paaren korrelierten Elektronen (Elektron-Phonon-Kopplung) kann Wechselwirkungsfrei, d. h. ohne Vorhandensein eines elektrischen Widerstands, Ladung transportiert werden. Wird den Cooper-Paaren etwa durch Wärme oder Beschleunigen in einem magnetischen oder elektrischen Feld soviel kinetische Energie zugeführt, dass sie die Bindungsenergie der Cooper-Paare übersteigt, zerfallen die Cooper-Paare wieder in einzelne Elektronen; der supraleitfähige Zustand bricht zusammen. Dieser Vorgang erklärt das Vorhandensein und die gegenseitige Abhängigkeit der Übergangstemperatur T_c , der kritischen Stromdichte j_c und dem kritischen Magnetfeld H_c .

Die BCS-Theorie ist in der Lage, viele Eigenschaften der klassischen Niedertemperatur-Supraleiter zu erklären. Die Hochtemperatur-Supraleitenden Cuprate müssen jedoch über weitere Kopplungsmechanismen verfügen, die eine Paarung von Ladungsträgern bewirken. Im Falle der p-leitenden Cuprat-Supraleiter werden z. B. magnetische Kopplungen diskutiert. Eine abschließende Theorie für das Phänomen Hochtemperatur-Supraleitung existiert jedoch bis heute nicht.

2.3 Eigenschaften von Supraleitern

Der supraleitfähige Zustand wird durch zwei Eigenschaften gekennzeichnet. Die erste Eigenschaft ist das Fehlen des elektrischen Widerstandes, die zweite das Auftreten eines perfekten Diamagnetismus, d. h. eine bis auf einen dünnen Randbereich vollständige Verdrängung von genügend schwachen Magnetfeldern aus dem Inneren supraleitender Materialien. Diese beiden Eigenschaften hängen miteinander zusammen, sind jedoch, wie das folgende Gedankenexperiment zeigt, nicht identisch:

Ein Material sei unterhalb einer bestimmten Temperatur supraleitend. Wenn nach Unterschreiten dieser Übergangstemperatur ein Magnetfeld eingeschaltet wird, wird

auf der Oberfläche des Materials durch Induktion ein Ringstrom angeworfen. Dieser Strom erzeugt seinerseits gemäß der Lenzschen Regel ein dem Erregerfeld entgegengerichtetes Magnetfeld. Da das Material keinen elektrischen Widerstand besitzt, kann ein Ringstrom ohne abzuklingen unbegrenzt fließen. Durch einen solchen Ring- oder Abschirmstrom gelingt es, im Inneren der Probe einen feldfreien Zustand (= perfekter Diamagnetismus) zu erreichen. Führt man dieses Experiment in der umgekehrten Reihenfolge durch – schaltet also zuerst das Magnetfeld ein und kühlt die Probe dann unter ihre Übergangstemperatur ab – erreicht man denselben Zustand: Das Innere der Probe ist feldfrei und auf der Probenoberfläche fließen Ringströme. Da das Material beim Einschalten des Magnetfeldes noch im normalleitenden Zustand war, klingen die durch Induktion angeworfenen Ringströme sehr schnell ab. Dennoch wird das Volumen der Probe beim Abkühlen unter die Übergangstemperatur feldfrei. Dieser nicht durch Induktion zu erklärende Vorgang wird als Meissner-Ochsenfeld-Effekt bezeichnet [12] und zeigt das die für supraleitende Materialien typischen Eigenschaften widerstandsfreier Stromfluss und perfekter Diamagnetismus verschiedene Eigenschaften sind.

2.3.1 Supraleiter erster Art und zweiter Art

Supraleiter unterscheiden sich hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Magnetfeldern. Wird eine Probe im supraleitenden Zustand in ein schwaches Magnetfeld gebracht, verhindern (abgesehen von einem dünnen Randbereich) auf der Oberfläche fließende Abschirmströme ein Eindringen des Magnetfeldes in das Material. Wird das Magnetfeld erhöht, müssen die Ringströme größer werden, um eine vollständige Abschirmung zu gewährleisten. Supraleiter erster und zweiter Art unterscheiden sich in ihrem Verhalten hinsichtlich einer Magnetfeldsteigerung: **Abbildung 2.1** zeigt das Verhalten von Supraleitern erster und zweiter Art schematisch. Beim Supraleiter erster Art steigt der Betrag der Magnetisierung mit der Zunahme des äußeren Feldes linear bis zur kritischen Magnetfeldstärke H_c an (gestrichelte Kurve). Bei dieser kritischen Feldstärke bricht die Supraleitung zusammen. Die Probe geht in den normalleitenden Zustand über; sie wird vollständig homogen vom Magnetfeld durchdrungen. Beim Supraleiter zweiter Art geht der Betrag der Magnetisierung nach dem Überschreiten des unteren kritischen Magnetfeldes H_{c1} bis zum Erreichen des oberen kritischen Magnetfeldes H_{c2} allmählich zurück (durchgezogene Kurve). Das langsame Absinken des Magnetisierungsbetrages zwischen $H_{c1} < H < H_{c2}$ ist gleichbedeutend mit einem

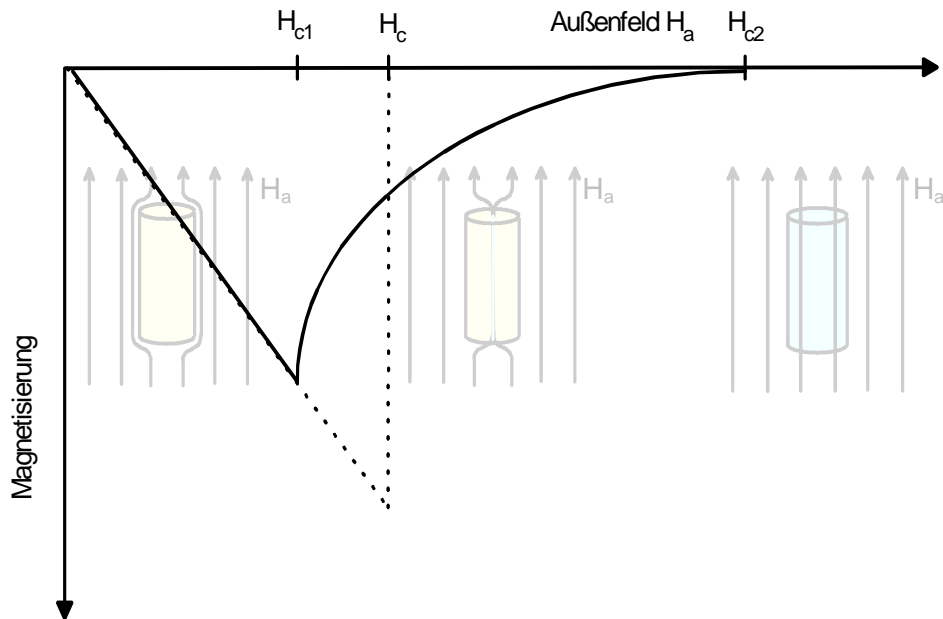


Abbildung 2.1: Magnetisierungskurven zylinderförmiger Supraleiter erster und zweiter Art im Vergleich. Das Verhalten eines Supraleiters erster Art ist gestrichelt eingezeichnet; das eines Supraleiters zweiter Art durchgezogen. Die Skizzen symbolisieren die verschiedenen Zustände eines Supraleiters zweiter Art.

langsamen Eindringen vom Magnetfeld in die Probe. Dieser Vorgang wird durch die Skizzen hinter den Magnetisierungskurven anschaulich gemacht.

Die für die Anwendung interessanten Materialien sind alle Supraleiter zweiter Art. Die obere kritische Magnetfeldstärke H_{c2} liegt im Vergleich zur kritischen Feldstärke H_c der Supraleiter erster Art um Größenordnungen höher. Diese Materialien können auch in stärkeren Magnetfeldern eingesetzt werden.

2.3.2 Flussschläuche und Pinning

Bei Supraleitern zweiter Art kann magnetischer Fluss in das Material eindringen. Dieser Vorgang geschieht in Form sogenannter Flussschläuche. Es handelt sich dabei um zylinderförmige Bereiche im Material, die sich im normalleitenden Zustand befinden, und von Ringströmen umgeben sind. A. A. Abrikosov [13] konnte zeigen, dass diese Flussschläuche genau ein magnetisches Flussquant $\Phi = h / 2e = 2 \cdot 10^{-7} \text{ G cm}^2$ enthalten. Sie ordnen sich in einem regelmäßigen hexagonalen Muster an. Dringt mehr Fluss in die Probe ein, nimmt die Anzahl der Flussschläuche zu. Beim Erreichen des oberen kritischen Magnetfeldes H_{c2} ist die

Probe vollständig von ihnen durchdrungen und geht in den normalleitenden Zustand über.

Flussschläuche können an bestimmten Stellen im Material verankert werden. Dafür eignen sich beispielsweise normalleitende Ausscheidungen oder u. U. auch Kristallbaufehler. Eine solche Flussschlauchverankerung wird auch als Pinning bezeichnet. Supraleiter zweiter Art, die Pinningeigenschaften zeigen, werden als „harte“ Supraleiter bezeichnet. Solche Materialien sind in der Anwendung erwünscht, da die Wanderung von Flussschläuchen, wie die folgende Überlegung zeigt, mit Energieverlusten verbunden ist: Geht man von einem Material im supraleitenden Zustand, in dem ein Strom fließt und in dem Flussschläuche existieren, aus, tritt eine Wechselwirkung zwischen dem in den Flussschläuchen gefangenen Magnetfeld und dem Stromfluss auf. Die Lorentz-Kraft beschleunigt die Flussschläuche im rechten Winkel zur Stromrichtung. Sind die Flussschläuche nicht verankert, werden sie durch das Material bewegt. Da das Innere der Flussschläuche normalleitendes Material enthält, werden ungepaarte Elektronen durch das Material bewegt. Das entspricht einem normalleitenden Stromfluss orthogonal zum Suprastrom. Dieser „normalleitende“ Stromfluss zeigt einen Widerstand, was die Verluste bei Flussschlauchwanderung erklärt.

3 Die Strukturen im System $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+z}$

Die Kristallstrukturen der Verbindungen $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+z}$ lassen sich aus zwei Strukturelementen zusammengesetzt beschreiben: Mit einer Folge von kochsalzartigen Schichten (**Abbildung 3.1**) gebildet aus (Bi,Pb) und O und mit vom Perowskit-Strukturtyp abgeleiteten Blöcken bestehend aus (Ca,Sr) , Cu und O (**Abbildung 3.2**). Die $(\text{Bi,Pb})\text{O}$ -Schichten der Doppellagen haben mit ca. 3,2 Å einen so großen Abstand zueinander, dass eine Bindung über Van der Waals-Kräfte besteht [14]. Diese relativ schwache Bindung erklärt, warum sich das Material gut spalten lässt und Gleiteigenschaften besitzt.

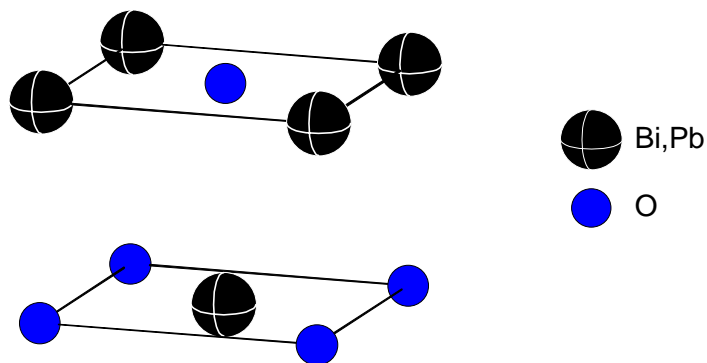


Abbildung 3.1: Die kochsalzartigen $(\text{Bi,Pb})\text{O}$ -Schichten der Verbindungen $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+z}$.

Die einzelnen Stapelvarianten im System $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+z}$ unterscheiden sich durch die unterschiedlichen perowskitartigen Blöcke zwischen den $(\text{Bi,Pb})\text{O}$ -Doppellagen.

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

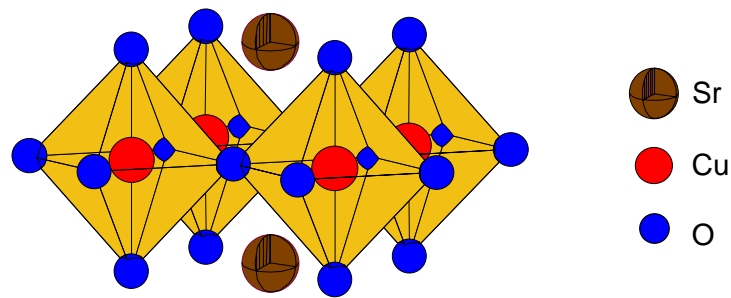


Abbildung 3.2: Zwischen den (Bi,Pb)O-Schichten liegendes Strukturelement der 2201-Struktur.

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

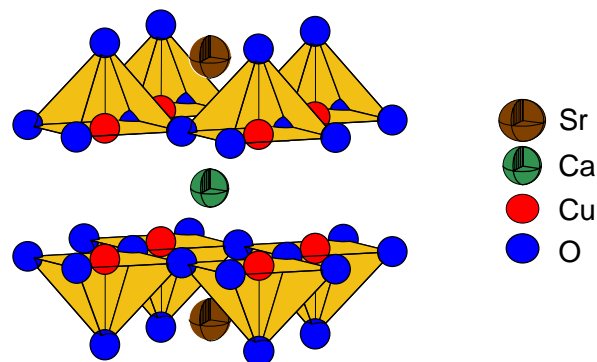


Abbildung 3.3: Zwischen den (Bi,Pb)O-Schichten liegendes Strukturelement der 2212-Struktur.

Die Addition einer weiteren „CaCuO₂-Schicht“ ergibt die Struktur von 2223. Darin ist Cu wie in der 2212-Struktur quadratisch pyramidal von Sauerstoff koordiniert. Dazwischen liegt eine Schicht mit quadratisch planar von Sauerstoff umgebenem Cu (**Abbildung 3.4**).

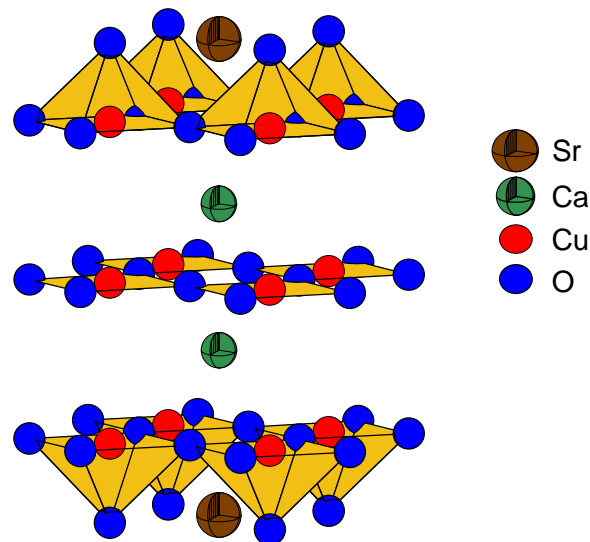


Abbildung 3.4: Zwischen den (Bi,Pb)O-Schichten liegendes Strukturelement der 2223-Struktur.

In der Reihe dieser Stapelvarianten sind Phasen mit $n > 3$ nicht bekannt. Sie lassen sich jedoch durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie als Stapelfehler in Präparaten der Zusammensetzung 2234 nachweisen [15].

Die sich aus den obigen Betrachtungen heraus ergebenden Substrukturen der Stapelvarianten $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+z}$ sind für $n = 1, 2,$ und 3 in **Abbildung 3.5** abgebildet. Die Bezeichnung Substruktur muss hier Verwendung finden, da die tatsächlichen Elementarzellen der Strukturen um ein Vielfaches größer sind, als die in ihrer tetragonalen Aufstellung in **Abbildung 3.5** dargestellten idealisierten Strukturen.

Elektronenbeugungsexperimente und hochauflösende Elektronenmikroskopieaufnahmen [14] zeigen, dass die Kristallstrukturen der $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+z}$ -Phasen in b -Richtung moduliert sind, so dass sich eine Überstruktur in dieser Richtung ausbildet. Die gefundenen Gitterkonstanten der Überstruktur sind vom Bi:Pb-Verhältnis abhängig und häufig keine ganzzahligen Vielfachen der Gitterkonstante a der Subzelle in ihrer tetragonalen Aufstellung. Aus diesem Grund werden diese Überstrukturen auch als inkommensurabel bezeichnet. Sie treten bevorzugt in bleifreien oder -armen Proben auf. Die inkommensurablen Überstrukturen im System $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+z}$ bilden den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Zur Erklärung der Überstruktur wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen. Nach den Untersuchungen von E. A. Hewat et al. [16] lässt sich die Modulation der

Schichtstruktur am besten durch den Einbau von zusätzlichem Sauerstoff in die BiO-Schichten erklären. Als treibende Kraft für den Sauerstoffeinbau wird dabei eine bessere Anpassung der BiO-Schichten an die Perowskitblöcke angenommen [17, 18].

Anstelle der tetragonalen Subzelle wird auch häufig, insbesondere zur Beschreibung der Überstruktur, eine größere tetragonale oder größere orthorhombische Zelle mit $a_{\text{ortho.}} = a_{\text{tetra.}} \cdot \sqrt{2} \approx 5,4 \text{ \AA}$ verwendet.

Die Gitterkonstanten der tetragonalen Subzelle betragen ungefähr:

- $a = 3,8 \text{ \AA}$ für alle n
- $c = 24,6 \text{ \AA}$ für $n = 1$
- $c = 30,9 \text{ \AA}$ für $n = 2$
- $c = 37,1 \text{ \AA}$ für $n = 3$

Strukturuntersuchungen mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten an polykristallinen Pb-stabilisierten 2223-Phasen ergaben, dass sich das Blei zum Großteil auf den Bi-Plätzen befindet [19, 20]. Andere Arbeiten führten zu dem Ergebnis, dass Blei bei der Substitution auch auf den Ca-Plätzen lokalisiert sein kann [21, 22, 23]. Mit steigendem Bleigehalt werden die Substrukturen zunehmend orthorhombisch verzerrt [24]. In den orthorhombischen Subzellen betragen a und b etwa $5,4 \text{ \AA}$ ($\beta = 90^\circ$). Sie unterscheiden sich mit zunehmendem Bleigehalt immer stärker voneinander. Durch die orthorhombische Verzerrung der Substruktur spaltet der tetragonale $\{110\}$ -Reflex in die orthorhombischen Reflexe (200) und (020) auf. Bei sehr bleireichen 2212- bzw. 2223-Phasen kann auch eine Verbreiterung bzw. Aufspaltung der $(10l)$ -Reflexe beobachtet werden, die eine monokline Verzerrung der Substruktur ($\beta \neq 90^\circ$) anzeigt [25]. Mit steigendem Pb-Gehalt steigt die Modulationswellenlänge der Überstruktur. Ab einem Bi zu Pb-Verhältnis von $0,72 : 0,28$ verschwindet die Modulation zumindest für Sr-defizitäre 2223-Verbindungen völlig [26]. Die Geschwindigkeit des Kristallwachstums ist anisotrop. In a - und b -Richtung kann ein schnelleres Wachstum beobachtet werden als in c -Richtung. Dadurch entstehen Kristalle von plättchenförmiger Gestalt, deren kürzeste Abmessung in c -Richtung liegt.

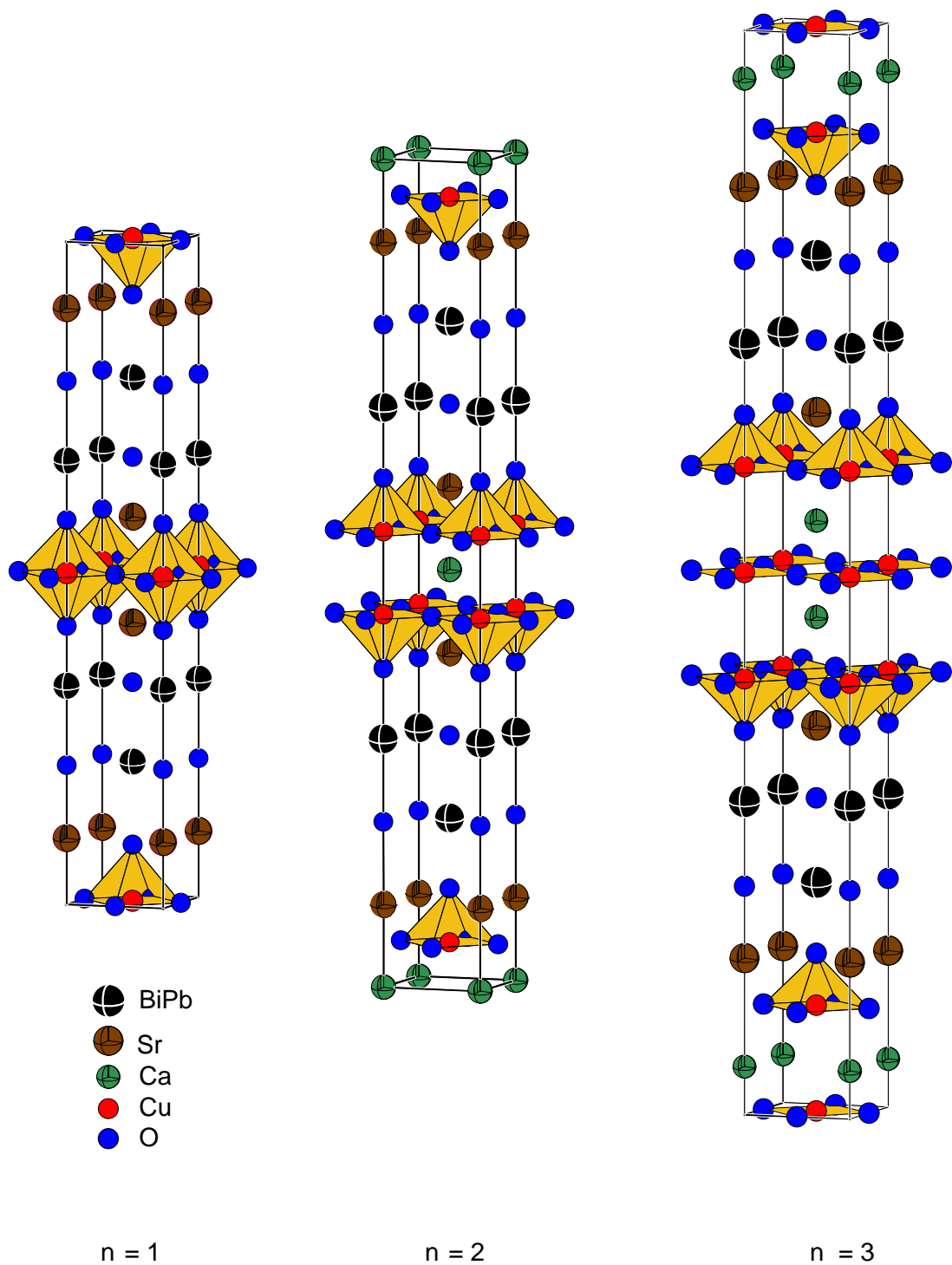


Abbildung 3.5: Idealisierte Substrukturen von $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+z}$ für $n = 1, 2$ und 3 in tetragonaler Aufstellung der Elementarzellen.

4 Magnetische Eigenschaften der (Bi,Pb)-2223-Phase

Die (Bi,Pb)-2223-Phase ist als Hochtemperatur-Supraleiter ein typisches Beispiel für einen harten Supraleiter zweiter Art. Ihre Übergangstemperatur T_c liegt bei ≈ 110 K. Die (Bi,Pb)-2223-Phase zeigt stark anisotrope Eigenschaften. Ihre Kohärenzlängen in der kristallographischen a,b -Richtung und in c -Richtung unterscheiden sich um einen Faktor 30: $\xi^{ab} = 29 \text{ \AA}$, $\xi^c = 0,9 \text{ \AA}$ [27]. Dementsprechend unterscheiden sich auch die oberen kritischen magnetischen Flussdichten erheblich $B_{c2}^{ab} = 39 \text{ T}$ im Vergleich zu $B_{c2}^c = 198 \text{ T}$ im Falle eines (Bi,Pb)-2223-Bandleiters [27].

4.1 Suszeptibilität

Bei der Messung der magnetischen Suszeptibilität der (Bi,Pb)-2223-Phase muss man zwischen der ZFC- (zero-field-cooled) und der FC- (field-cooled) Kurve unterscheiden

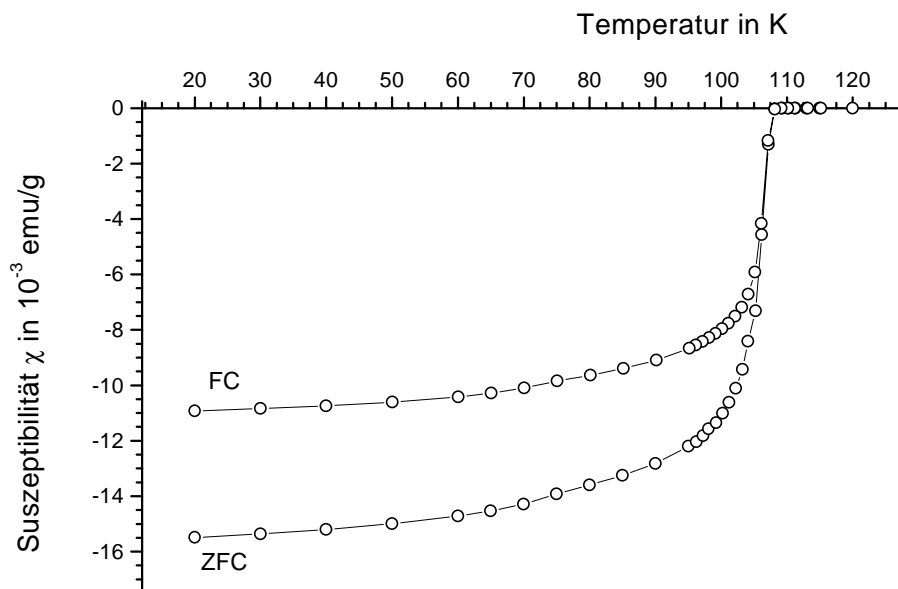


Abbildung 4.1: Messung der magnetischen Suszeptibilität von (Bi,Pb)-2223 bei $B = 1 \text{ mT}$.

(Abbildung 4.1). Kühlt man die Probe im Nullfeld ab, schaltet dann das Magnetfeld ein und beginnt zu erwärmen, erhält man die ZFC-Kurve. Wird die Probe hingegen im

Magnetfeld abgekühlt, erhält man den FC-Ast der Suszeptibilitätsmessung. Die FC-Kurve liefert bei Materialien, die Pinningeigenschaften besitzen, immer betragsmäßig niedrigere Suszeptibilitätswerte als bei der ZFC-Messung. Beim Unterschreiten der Übergangstemperatur in einem Magnetfeld werden in Supraleitern zweiter Art immer Flussschläuche vorhanden sein. Wegen der Flussschlauchverankerung können die Flussschläuche das Material nicht verlassen. Deshalb kann in der FC-Messung harter Supraleiter nie ein ebenso negativer Suszeptibilitätswert wie in der ZFC-Messung erreicht werden. Proben die eine stärkere Flussschlauchverankerung aufweisen zeigen größere Unterschiede zwischen der ZFC- und FC-Messung. Ein weiteres Kriterium für die Pinningeigenschaften ist die sogenannte Irreversibilitätstemperatur T_{irr} . Sie ist als diejenige Temperatur definiert, bei der sich die ZFC- und FC-Messung vereinigen. Sie ist feldabhängig und um so höher je stärker die Pinningeigenschaften des Materials sind.

4.2 Hysteresis

Wegen der Pinningeigenschaften von (Bi,Pb)-2223 zeigt die Magnetisierungsmessung ein irreversibles Verhalten. Sie fällt zunächst, wie für Supraleiter zweiter Art zu erwarten ist, kontinuierlich linear mit der Erhöhung des Magnetfelds ab. Die untere kritische magnetische Flussdichte B_{c1} liegt bei kleinen Werten. Bei weiterer Steigerung des Magnetfeldes klingt der Betrag der Magnetisierung allmählich ab. Dabei dringt für jede Magnetfeldstärke eine charakteristische Menge Magnetfeld in Form von Flussschläuchen in das Material ein. In der Messung in **Abbildung 4.2** wurde die obere kritische Flussdichte B_{c2} nicht erreicht. Wird das Magnetfeld allmählich wieder zurückgefahren, verbleibt wegen der Flussschlauchverankerung die dem maximal angelegten Feld zugehörige Menge Magnetfeld in der Probe verankert. Es resultiert ein zu dem äußeren Feld parallel gerichtetes magnetisches Moment. In der Messung äußert sich dieser Vorgang durch eine positive Magnetisierung. Die remanente Magnetisierung, also diejenige Magnetisierung, die nach Abschalten eines zuvor angelegten Magnetfeldes gemessen wird, ist nach dem Bean-Modell [28, 29, 30] ein Maß für die in den Kristallen fließenden kritischen Ströme. Eine hohe remanente Magnetisierung deutet auf eine hohe Stromtragfähigkeit hin.

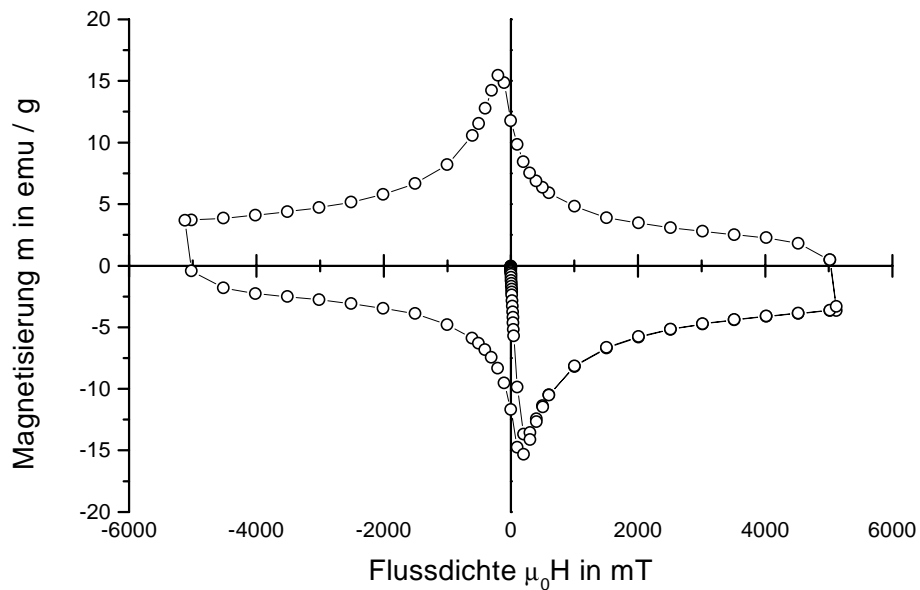


Abbildung 4.2: Magnetisierungsmessung von (Bi,Pb)-2223. Messtemperatur 5 K.

Ein starkes Pinning und hohe Intrakornstromdichten sind wichtige Voraussetzungen für hohe Stromtragfähigkeiten [31]. Im Eigenfeld ist der limitierende Faktor für Transportströme der Korn-Korn-Kontakt [32], wobei zwischen der passenden Ausrichtung der Gitterebenen der Körner zueinander, „grain alignment“, und dem rein geometrischen Aneinanderpassen der Korngrenzen, „grain connectivity“ unterschieden wird [33]. Durch Messung der Transportstromdichten neutronenbestrahlter Silberbandleiter konnte gezeigt werden, dass ab einer bestimmten Magnetfeldstärke der Strom bei 2223-Materialien durch nicht ausreichendes Pinning begrenzt wird [34].

4.3 Separation der inter- und intragranularen remanenten Magnetisierung

Mit Hilfe von Messungen der remanenten Magnetisierung m_{rem} supraleitender Bandleiter kann die Entwicklung der Stromtragfähigkeit der Leiter analysiert werden. Dazu wird ein magnetisches Feld an die Probe angelegt, dann abgeschaltet und die zurückbleibende remanente Magnetisierung gemessen: Bei Magnetfeldänderungen werden im Material Abschirmströme induziert. War die Feldamplitude des angelegten

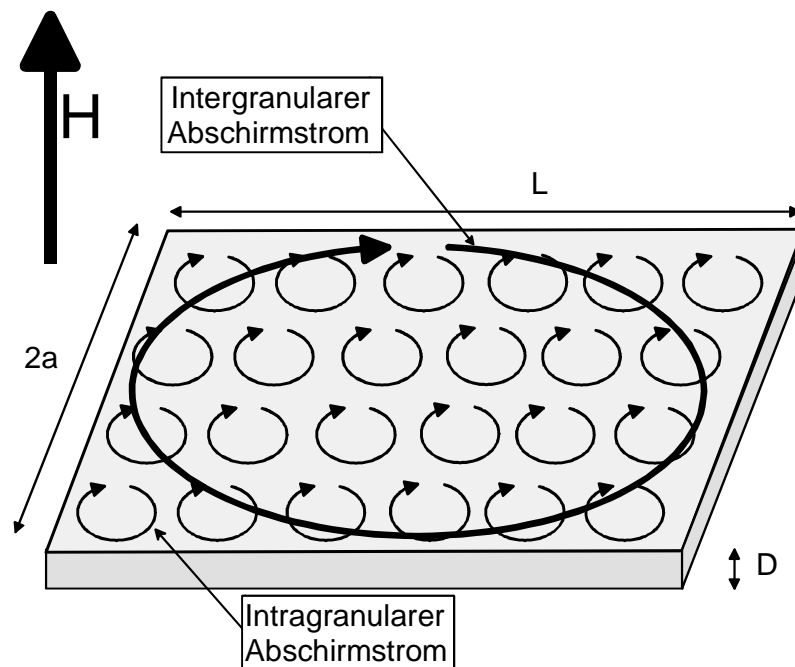


Abbildung 4.3: Inter- und intragranulare Abschirmströme in einem polykristallinen Supraleiter der Länge L , Breite $2a$ und Dicke D .

Magnetfeldes größer als die kritische Magnetfeldstärke H_{c1} , so bleiben wegen der Pinningeigenschaften des Materials nach dem Abschalten des äußeren Feldes Ringströme zurück, die eine remanente Magnetisierung bewirken. Da zu jeder Magnetfeldamplitude ein charakteristischer Abschirmstrom gehört, ist nach Abschalten des Feldes ein Ringstrom definiert, der eine bestimmte remanente Magnetisierung verursacht. Deshalb kann die remanente Magnetisierung mit der Stromtragfähigkeit im

Rahmen des Bean-Modells [28, 29, 30] korreliert werden. Die remanente Magnetisierung wird von zwei Arten von Ringströmen verursacht [32]: In den einzelnen Kristallen fließen eine Vielzahl von Ringströmen. Sie bewirken in ihrer Summe den intragranularen Anteil der remanenten Magnetisierung $m_{\text{rem}}^{\text{intra}}$. Zusätzlich dazu treten intergranulare Abschirm- bzw. Ringströme auf, die im Idealfall auf der gesamten Probenoberfläche über Kristallgrenzen hinweg fließen können. Von ihnen stammt der intergranulare Anteil der remanenten Magnetisierung $m_{\text{rem}}^{\text{inter}}$ (**Abbildung 4.3**). Die gesamte remanente Magnetisierung kann als Summe aus inter- und intragranularem Anteil beschrieben werden, sofern die kritischen Stromstärken bzw. -dichten $j_c^{\text{inter}} \ll j_c^{\text{intra}}$ sind [35]:

Die inter- und intragranularen Abschirmströme unterscheiden sich sowohl in ihren kritischen Stromdichten j_c^{inter} und j_c^{intra} , als auch im Hinblick auf ihre räumliche Ausdehnung. Die unterschiedliche Größe der beiden Typen von kritischen Abschirmströmen legt ein unterschiedliches Sättigungsverhalten nahe. Trägt man die

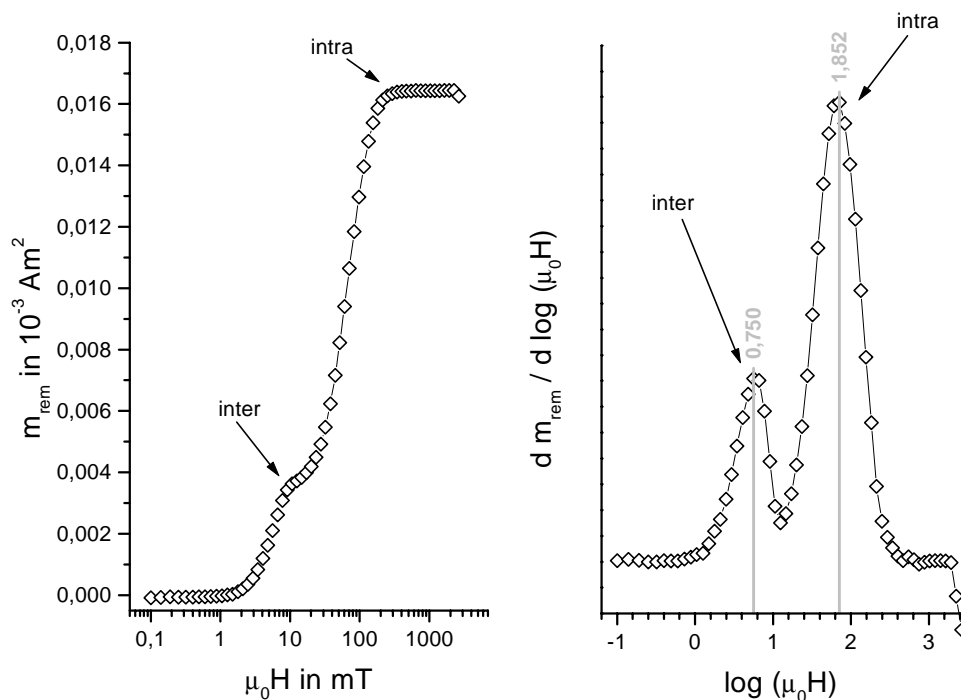


Abbildung 4.4: Remanente Magnetisierung (unnormiert) eines Bandleiters nach Anlegen verschiedener Magnetfelder (links), sowie deren logarithmische Ableitung (rechts). Das Magnetfeld war senkrecht zur Bandleiteroberfläche orientiert. Messtemperatur 5 K.

gemessene remanente Magnetisierung m_{rem} gegen das zuvor angelegte Magnetfeld H bzw. die Flussdichte $B = \mu_0 H$ auf, ergibt sich typischerweise die in **Abbildung 4.4** links dargestellte Kurve [32, 35, 37]. Deutlich zeichnet sich bei $\mu_0 H \approx 8$ mT eine Schulter im Anstieg der remanenten Magnetisierung ab. Bei diesem Feld erreicht die durch den intergranularen Abschirmstrom bedingte remanente Magnetisierung eine Sättigung. Der weitere Anstieg der remanenten Magnetisierungskurve wird durch eine weitere Zunahme der intragranularen Abschirmströme erklärt. Eine Sättigung für die intragranularen Abschirmströme wird bei einer magnetischen Flussdichte von $\mu_0 H \approx 200$ mT erreicht. Bildet man die logarithmische Ableitung der remanenten Magnetisierung nach der angelegten magnetischen Flussdichte (**Abbildung 4.4**, rechts), können die in Form von Schultern in der linken Abbildung dargestellten Sättigungseffekte in Form von Peaks besser separiert werden [35, 36, 37]. Dabei korreliert die Lage des Peaks, der den intergranularen Abschirmströmen entspricht, linear mit den durch Transportmessungen bei 77 K bestimmten kritischen Stromdichten [35, 37]:

C. Reimann und V. Hussennether [35, 37] haben ein Verfahren zur Separation der inter- und intragranularen Magnetisierung und deren Interpretation etabliert. Ihr Verfahren beruht auf Experimenten, die von K.-H. Müller et al. [32] durchgeführt

$$M_{\uparrow\downarrow}(H, H_0) = \pm \left(M_{neu}(H_0) - 2M_{neu}\left(\frac{H_0 \mp H}{2}\right) \right) \quad \text{Gleichung 1}$$

wurden. Die Magnetisierung eines Supraleiters zweiter Art in einem Magnetfeld kann nach auf E. H. Brandt et al. [38, 39] basierenden Überlegungen nach **Gleichung 1** berechnet werden.

Darin geben H das momentan angelegte Magnetfeld, H_0 die zuvor angelegte maximale Feldamplitude und $M_{\uparrow\downarrow}(H, H_0)$ die auf das Einheitsvolumen normierte Magnetisierung beim Feld H des Hin- (\uparrow) bzw. des Rückastes (\downarrow) der

$$M_{rem} = M_{\downarrow}(0, H_0) \quad \text{Gleichung 2}$$

Hysteresisschleife, nachdem zuvor ein Feld H_0 angelegt worden war, an. $M_{neu}(H)$ gibt die Magnetisierungsneukurve beim Feld H wieder. Für die remanente Magnetisierung M_{rem} , also die Magnetisierung, die beim Feld $H=0$ vorliegt, nachdem zuvor ein Feld H_0 angelegt worden war, gilt somit **Gleichung 2**.

Für die Magnetisierungsneukurve $M_{neu}(H)$ wird folgender Ansatz gewählt, wobei die Parameter A , $f(x)$ und H_c von Entmagnetisierungseffekten und damit der Geometrie der Probe abhängen (**Gleichung 3**).

$$M_{neu}(H) = -A H_c f\left(\frac{H}{H_c}\right) \quad \text{Gleichung 3}$$

Für den Fall einer dünnen supraleitenden Platte mit dem Einheitsvolumen und der Dicke D , der Breite $2a$ sowie der Länge L (vgl. **Abbildung 4.3**) gelten für die Parameter A , den funktionalen Verlauf der Kurve $f(x)$ und ein charakteristisches Feld H_c die in **Tabelle 4.1** angegebenen Werte sofern $L \gg 2a \gg D$ sind und sich die Platte im transversalen Magnetfeld befindet:

Tabelle 4.1: Parameter A und H_c und funktionaler Verlauf $f(x)$ zur Beschreibung der Magnetisierungsneukurve eines dünnen supraleitenden Streifens im transversalen Magnetfeld.

A	f (x)	H_c
$\frac{\pi a}{2 D}$	$\tanh (x)$	$\frac{j_c D}{\pi}$

Damit lässt sich über den Parameter H_c eine magnetisch bestimmte kritische Stromdichte j_c^{inter} aus dem intergranularen Sättigungspeak berechnen. Ob die für die remanente Magnetisierung verantwortlichen Ströme die Ausdehnung der Probe besitzen, lässt sich aus der Anfangssteigung der Magnetisierungsneukurve ablesen. Bildet man ihre Ableitung nach dem Magnetfeld, ergibt sich als Anfangssteigung für den Grenzwert $H \rightarrow 0$ der Parameter A (**Gleichung 4**). Da A nur geometrische Größen enthält, kann die Anfangssteigung zur Bestätigung des Experimentes

$$A = - \left. \frac{d M_{neu}(H)}{dH} \right|_{H \rightarrow 0} = \frac{\pi a}{2 D} \quad \text{Gleichung 4}$$

herangezogen werden. Nimmt man als typische Filamentdimensionen eines Einkernleiters eine Filamentbreite von $2a = 1,60 \text{ mm}$, und eine Dicke D von $0,10 \text{ mm}$ an, ergibt sich $A = 12,6$. Dabei wird der eigentlich ellipsoide Filamentquerschnitt vereinfacht als das ihn umschreibende Rechteck mit Breite $2a$ und Höhe D an-

genähert. In **Abbildung 4.5** sind eine Magnetisierungsneukurve und deren Ableitung nach dem angelegten Magnetfeld dargestellt. Aus der Ableitung (rechts) ist für $H \rightarrow 0$ eine konstante Anfangssteigung von $dM_{\text{neu}} / dH \approx 12$ zu erkennen. Das entspricht nahezu dem unter der Näherung eines rechteckigen Filamentquerschnitts errechneten Werts. D. h. der in der Keramik des Bandleiters fließende intergranulare Ringstrom hat tatsächlich die zugrundegelegten Dimensionen.

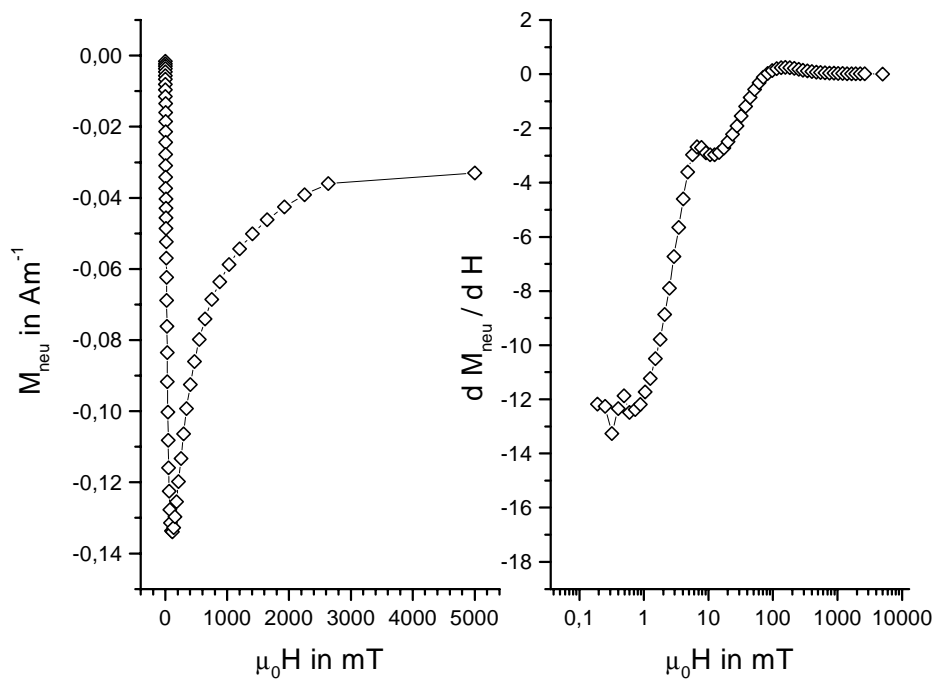


Abbildung 4.5: Magnetisierungsneukurve (links) und deren Ableitung nach dem Magnetfeld (rechts). Messtemperatur 5 K, Normierung auf 1 mm^3 supraleitendes Probenvolumen, Magnetfeld senkrecht zur Bandleiteroberfläche orientiert.

5 (Bi,Pb)-2223-Bandleiter

Die (Bi,Pb)-2223-Phase eignet sich zur Herstellung supraleitfähiger Bandleiter besonders gut [40]. Aus diesen Bandleitern können Drähte und Kabel hergestellt werden. Somit dient der (Bi,Pb)-Bandleiter als Rückgrat einer Vielzahl verschiedener Anwendungen im Bereich der Energietechnik. Diese Bandleiter werden mit Hilfe der etablierten „Powder-In-Tube“- (PIT) Technologie hergestellt. Dabei wird ein Ausgangsmaterial, das als Precursor bezeichnet wird und meist aus der 2212-Phase und verschiedenen Nebenphasen besteht, in ein Silberrohr gefüllt. Mit Hilfe einer Reihe von Kaltumform-Techniken wird aus dem gefüllten Silberrohr durch Hämmern, Ziehen und Walzen ein Bandleiter mit den gewünschten Dimensionen hergestellt [41]. Durch geeignete Temperprogramme wird dann im Innern des Silberbandes die 2223-Phase hergestellt. Der Ablauf ist schematisch in **Abbildung 5.1** dargestellt.

Im Vergleich zu gesinterten Massivmaterialien besitzen die Bandleiter eine um mehrere 10 kA cm^{-2} bessere Stromtragfähigkeit [42, 43]. Ursache dafür ist neben einer Verbesserung der Kornkontakte zwischen den einzelnen Kristalliten eine ausgeprägte Textur der Keramik an der Grenzfläche zur Silberhülle:

Da sowohl die 2223- als auch die 2212-Phase in Form von Plättchen kristallisiert, wird durch die verschiedenen Umformschritte und den Tempervorgang eine Ausrichtung der Kristallite entlang der Silberhülle erreicht, wobei die c -Achse der Kristalle im rechten Winkel zur Bandoberfläche orientiert ist. Dieser Vorgang ist wegen der großen Anisotropie der Stromtragfähigkeit im supraleitenden Zustand notwendig und erwünscht [44]: Der Suprastrom fließt bevorzugt in der kristallographischen a,b -Ebene, während der Stromfluß in c -Richtung weniger begünstigt ist. Dies äußert sich in einer um einen Faktor 30 größeren Kohärenzlänge $\xi_{ab} = 29 \text{ \AA}$ im Vergleich zu $\xi_c = 0,9 \text{ \AA}$ [27].

Ausgangsmaterial
z.B. Sprühpyrolysat

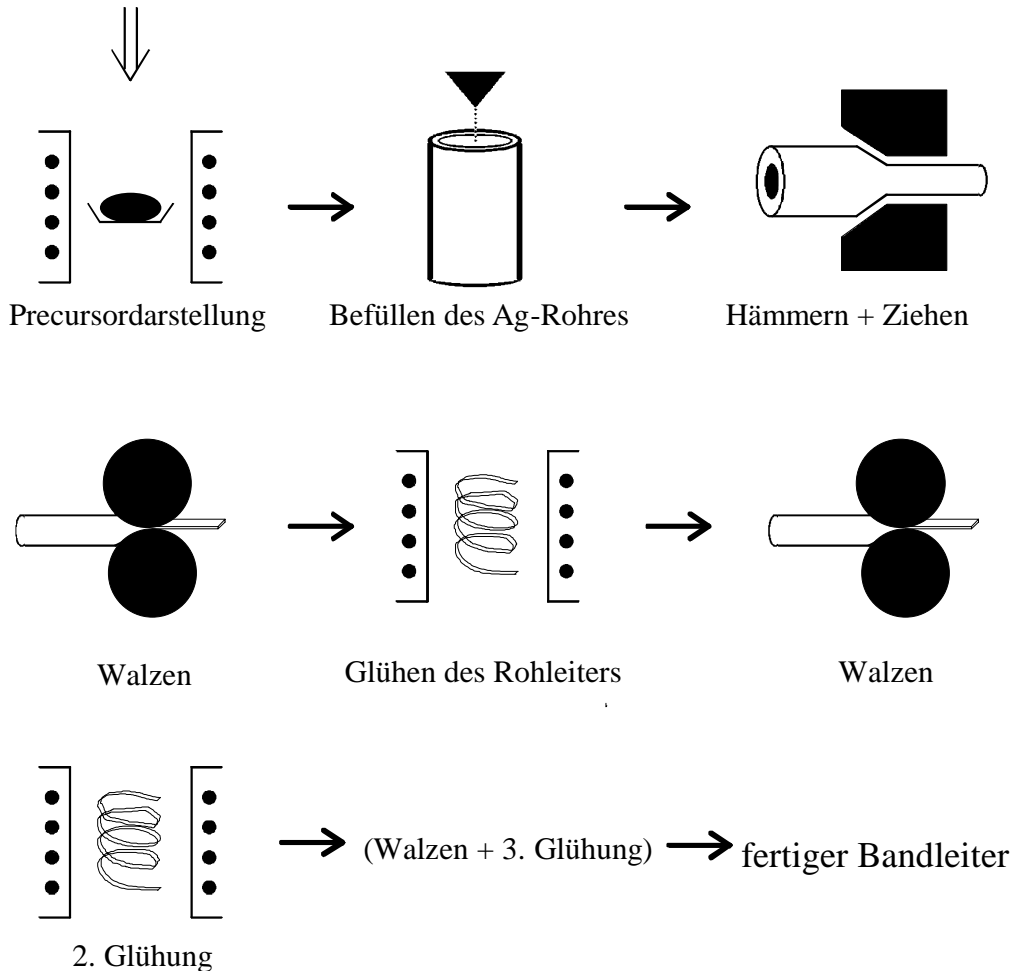


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Powder-In-Tube Verfahrens zur Herstellung von (Bi,Pb)-2223-Bandleitern. Für die Herstellung von Multifilamentleitern werden mehrere Runddrähte in ein Silberrohr gebündelt und dann analog dem Einkernleiter verarbeitet.

Weltweit werden von American Superconductor Corporation (USA), Sumitomo (Japan), Nordic Superconductor Technologies (Dänemark), Vacuumschmelze (Deutschland) und anderen Firmen Multifilamentleiter mit einer Gesamtlänge von mehreren hundert Kilometern pro Jahr hergestellt. Für die Herstellung der Multifilamentleiter wird der Draht nach dem Ziehen in mehrere Stücke geteilt, die in ein Hüllrohr gebündelt werden. Dieses Rohr wird dann analog durch Hämmern und Ziehen zu einem dünnen Runddraht und schließlich durch Walzen zum Bandleiter umgeformt.

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

- In der Silberumhüllung ist es möglich, dünnere keramische Filamente von vergleichsweise guter Biegefähigkeit herzustellen. Dünne Filamente lassen sich eher biegen, ohne dass Rissbildung auftritt.
- Die Formung zu dünnen Filamenten ergibt eine große Grenzfläche zwischen Silber und Keramik an der sich Texturierungsvorgänge abspielen können.
- Durch die zwischen die einzelnen Stufen der thermischen Behandlung eingeschobenen Press- oder Walzschriffe kann die Keramik verdichtet und besser texturiert werden. Je dünner die Filamente sind, um so effektiver läuft dieser Vorgang ab.

Momentan liegen die maximalen kritischen Stromdichten, also der auf die Querschnittsfläche der Supraleiterkeramik bezogene Strom, für Proben von wenigen cm Länge von (Bi,Pb)-2223-Bandleitern im Bereich von 75 kA cm^{-2} [45]. Die besten kritischen Stromdichten, die über große Längen gemessen werden (200 m), betragen ca. 40 kA cm^{-2} [46]. Auf die gesamte Querschnittsfläche (Keramik und Hüllmaterial) bezogen bedeutet das eine Stromdichte von 14 kA cm^{-2} . Für die in Europa kommerziell gefertigten Bandleiter mit einer auf die keramische Querschnittsfläche bezogenen kritischen Stromdichte von 25 kA cm^{-2} und einer Gesamtstromdichte von ca. 7 kA cm^{-2} wird ein Preis von $300 \text{ € kA}^{-1} \text{ m}^{-1}$ angegeben. Um für die Anwendung interessant zu werden muss in den nächsten drei Jahren ein Preis von $100 \text{ € kA}^{-1} \text{ m}^{-1}$ unterschritten werden. Erreicht werden kann dies durch weitere Steigerung der kritischen Gesamtstromdichte durch Verringerung des Anteils des Hüllmaterials und durch Steigerung der kritischen Stromdichte der (Bi,Pb)-2223-Keramik [47].

6 Die Bildung der (Bi,Pb)-2223-Phase

Es existieren zwei grundlegend unterschiedliche Modelle, die die Bildung von (Bi,Pb)-2223 aus dem jeweiligen Precursormaterial zu erklären versuchen. Das Interkalationsmodell beschreibt die Reaktion von 2212 mit vorhandenen Nebenphasen als eine Einschleibungsreaktion von zusätzlichen CaCuO_2 -Schichten in die 2212-Struktur. Das kurzzeitige Auftreten einer flüssigen Phase soll sich dabei beschleunigend auswirken. Auf eine solche Reaktion weisen Intergrowth von 2212 und 2223 hin, die durch TEM-Untersuchungen belegt werden können [48, 49, 50]. Die Einschleibung kann dabei über eine intermediär auftretende ,4435'-Phase verlaufen. TEM-Aufnahmen von Bian et al. [48] zeigen an der Grenze zwischen 2212- und 2223-Kristallen entsprechende Körner mit einer 4435-Schichtenfolge. Das Wachstum von 2223-Kristallen wird innerhalb dieses Modells als eindimensionale Diffusion von Ca^{2+} , Cu^{2+} und O^{2-} entlang von Kantenversetzungen (edge dislocations) beschrieben.

In Konkurrenz dazu steht ein Modell, das von einer Keimbildung und anschließendem Kristallwachstum von 2223 ausgeht. Das bedeutet, dass sich im Verlauf der Reaktion die vorhandene Menge 2212 zersetzt und an dessen Stelle 2223 durch Reaktion der Zersetzungsprodukte mit den vorhandenen Nebenphasen entsteht. Dabei tritt kurzzeitig eine geringe Menge Schmelze auf [51, 52, 53] aus der 2223 kristallisieren soll. Grivel et al. [54] zeigen mit Hilfe von REM-Aufnahmen derselben Stelle eines Precursorpreßlings, dass die zu Beginn des Tempervorgangs vorhandenen 2212-Kristallite verschwinden und an ihrer Stelle 2223-Kristalle auf der Tablettenoberfläche wachsen. Für die 2223-Bildung in Ag-Bandleitern zeigen seine Untersuchungen mit Hilfe von TEM und EDX nur sehr wenige Hinweise auf Verwachsungen von 2212- und 2223-Lamellen. Die Zusammensetzung der untersuchten Kristalle deutet vor allem auf das Vorhandensein von 2212 und 2223 hin, während Intergrowth von 2212 und 2223 eine zwischen diesen Extremen liegende Zusammensetzung aufweisen sollten.

Bisher konnte keine Einigkeit bezüglich des Bildungsmechanismus von 2223 erzielt werden. Das System Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ist durch die hohe Anzahl der beteiligten Kationen und der Vielzahl der möglichen multinären Phasen und Verbindungen derartig kompliziert, dass denkbar ist, dass beide Mechanismen in verschiedenem Ausmaß parallel zueinander ablaufen können. Welcher der beiden Mechanismen bevorzugt abläuft, hängt von den äußeren Parametern wie z. B. den in den

Precursoren auftretenden Phasen ab [55]. Auch Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und die Art des Materials (Pulver, Pressling, Silberbandleiter,...) spielen dabei eine Rolle [56].

Für das Auftreten der Schmelze scheint insbesondere der Gehalt an Pb^{4+} -Phasen im Precursor wichtig zu sein [55, 56, 57, 58], die in Verbindung mit Cu-haltigen Phasen eine Schmelze bilden. Wong-Ng et al. [57] untersuchen die Schmelzbeziehungen im System $CaO-PbO_x-CuO$. Schmelze kann demnach bereits bei Temperaturen unter $800\text{ }^\circ\text{C}$ auftreten. Durch in-situ-Röntgenuntersuchungen mit harter Synchrotronstrahlung weisen Poulsen et al. [58] nach, dass sich die stark Pb-haltige 3321-Phase bereits zwischen $750\text{ }^\circ\text{C}$ und $800\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt. Parallel dazu tritt in den Diffraktogrammen ein amorpher Untergrund auf, den sie als Schmelze interpretieren. Jiang et al. [55] machen für das Auftreten der Schmelze Ca_2PbO_4 verantwortlich. Je mehr Ca_2PbO_4 anwesend ist desto mehr Schmelze tritt auf und desto schneller verläuft die Reaktion. Aus dieser Schmelze kristallisieren sowohl die 2223-Phase als auch 2201 und das 14-24-Cuprat. Ist kein Ca_2PbO_4 aber stattdessen 2-1 vorhanden, wird ebenfalls eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Interpretiert wird dies als ein Wechsel des Reaktionsmechanismus vom von der Schmelze unterstützten Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozess hin zum Interkalationsmechanismus, der in diesem Fall ohne Beteiligung einer flüssigen Phase ablaufen soll. Untersuchungen zur Reaktivität zwischen Bi-2212-Einkristallen, Ca_2PbO_4 und CuO einerseits und Pb-2212-Einkristallen, 2-1 und CuO [56] zeigen, dass sich die primären Reaktionsschritte in den beiden Ansätzen unterscheiden. Im Falle des Ca_2PbO_4 -haltigen Ansatzes entsteht bei Temperaturen unter $800\text{ }^\circ\text{C}$ eine Schmelze mit einer der 3321-Phase ähnlichen Zusammensetzung. Auch im Falle der Reaktion von Pb-2212 mit 2-1 und CuO gibt es Anzeichen einer Cu- und Bi-enthaltenden Schmelze. Hier tritt aber Reaktion zwischen den Komponenten bevorzugt an der $(00l)$ -Grenzfläche des Pb-2212-Kristalls auf. Dieser Befund deutet darauf hin, dass ein Interkalationsprozess zusätzlich zum Schmelzen stattfinden könnte. In beiden Ansätzen kann jedoch eine Zersetzung von 2212 und Neubildung von 2223 beobachtet werden, so dass der Interkalationsprozess sicherlich nicht als der Hauptreaktionspfad angesehen werden darf.

6.1 Untersuchungen an Einkernleitern

Die Phasenentwicklung von 2223 sowie die Entwicklung der Stromtragfähigkeit wurde am Beispiel zweier mit verschiedenen Precursoren hergestellten Einkernleitern untersucht. Dazu wurden die Einkernleiter bei 835 °C an Luft geglüht. Die Proben wurden dabei immer bei der Reaktionstemperatur in den heißen Ofen gelegt und nach Ablauf der jeweiligen Reaktionszeit an Luft auf Raumtemperatur abgeschreckt. Nach Abziehen der Silberhülle wurde der Phasenbestand röntgenographisch untersucht und damit der Fortgang der Reaktion 2212 + Nebenphasen → 2223 dokumentiert. Wegen der auftretenden Vorzugsorientierung der plättchenförmigen 2212- und 2223-Kristalle an der Bandleiteroberfläche erscheinen die (001)-Reflexe der beiden Phasen mit besonders großer Intensität, so dass die in den Bandleitern auftretenden Nebenphasen nur schwer detektiert werden können. Durch Auskratzen der Keramik aus der Silberhülle des Bandleiters konnte eine kleine Menge Pulver für die Bestimmung der Sauerstoffgehalte der Keramik und für weitere Röntgenaufnahmen gewonnen werden. Mit Hilfe dieser Pulveraufnahmen konnten die während der Reaktion auftretenden Nebenphasen identifiziert werden. Darüber hinaus kann damit festgestellt werden, ob die Reaktion im Volumen und an der Oberfläche des keramischen Filaments mit derselben Geschwindigkeit verläuft oder nicht. Die aus dem herausgekratzten Pulver gewonnenen Erkenntnisse stellen eine Mittelung der Volumen- und Oberflächenvorgänge dar, wobei die Volumenvorgänge darin stärker berücksichtigt werden. Ein Bandleiter wurde mit Hilfe magnetischer Messungen auf die Entwicklung der Stromtragfähigkeit untersucht.

6.1.1 Bandleiter mit plumbathaltigem Precursor

Ein Einkernleiter mit einem Precursor bestehend aus tetragonalem Bi-2212, Ca_2PbO_4 , 3321 und 14-24 wurde bei 835 °C an Luft für die in **Abbildung 6.1** angegebenen Zeiten getempert. Der Beginn der 2223-Entwicklung ist nach 8 h zu erkennen. Die aus den Reflexintensitäten berechneten Umsätze an der Keramikoberfläche im Vergleich zu den aus der ausgekratzten Keramik zeigen ab 16 h Reaktionszeit Unterschiede. Die Reaktion 2212 + Nebenphasen → 2223 läuft an der Grenzfläche zwischen der Silberhülle und der Keramik bevorzugt ab [59]. Nach 32 h Reaktionszeit ist der Unterschied zwischen dem Umsatz an der Oberfläche und dem aus dem Pulver gewonnenen Wert maximal. Nach 64 h Glühzeit scheinen sich die Werte wieder anzugleichen:

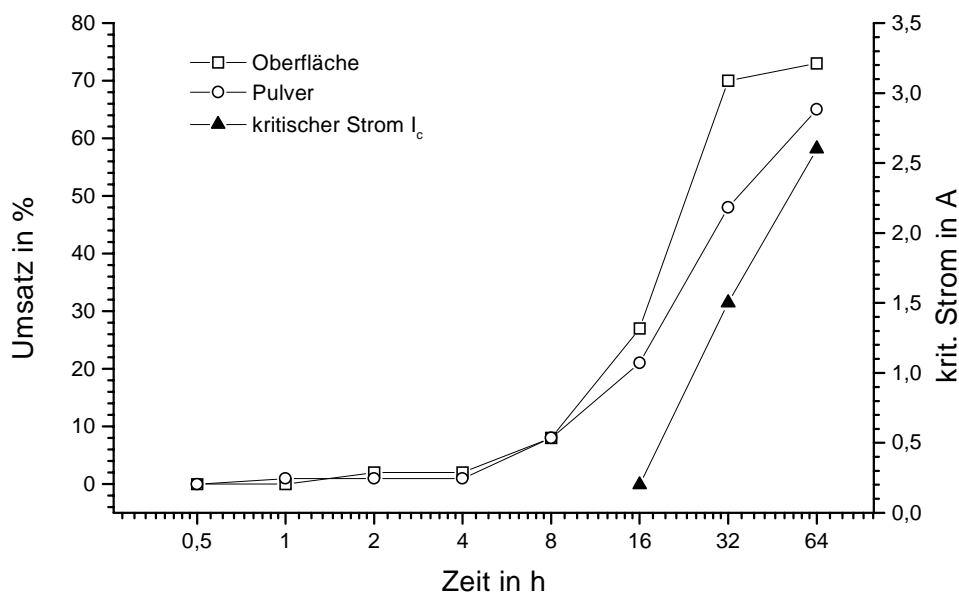


Abbildung 6.1: Röntgenographisch bestimmte Umsätze an der Bandoberfläche und des aus dem Band gekratzten Pulvers in Abhängigkeit von der Präparationsdauer. Mit aufgeführt sind die nach den Tempervorgängen erzielten kritischen Ströme.

Silber bewirkt eine Senkung der Präparationstemperatur von 2223 [60, 61]. Da bei Bandleitern nur die Oberfläche des keramischen Filaments mit der Silberhülle in Kontakt steht, werden auch nur dort die katalytischen Eigenschaften von Silber wirksam. Je größer die Distanz zur Silberhülle wird, um so langsamer und um so inhomogener wird die 2223-Entwicklung über den Leiterquerschnitt hinweg verlaufen. Schnelle und homogene Phasenbildung ist hingegen in dünnen Filamenten zu erwarten.

Nach 16 h Glühzeit sind 20 % (Pulver) bzw. 28 % (Oberfläche) Umsatz erreicht. Der Bandleiter trägt bei 77 K einen geringen Strom. Mit steigendem Umsatz steigt die Stromtragfähigkeit kontinuierlich auf 2,6 A bei 65 % (Pulver) bzw. 73 % (Oberfläche) Umsatz an.

Auch wenn in den ersten vier Stunden des Versuchs keine 2223-Bildung erkennbar ist, laufen dennoch Vorgänge in der Keramik ab: In den Röntgenaufnahmen der Bandleiteroberfläche ist zunächst eine Zunahme der Intensität der 2212-Reflexe zu erkennen. Gleichzeitig damit werden die Reflexe schmaler, was auf bessere Kristallinität der 2212-Phase sowie auf Kristallwachstum zurückzuführen ist (vgl.

Tabelle 6.1). Eine minimale Halbwertsbreite der $(00l)$ -Reflexe wird nach 4 h Reaktionszeit erreicht. Sobald die 2223-Bildung einsetzt (nach 8 h) verbreitern sich die 2212-Reflexe wieder. Die Reflexe von 2223 sind zunächst sehr breit und werden mit Fortschreiten der Reaktion schmaler, was auf Grund von Kristallwachstum und Zunahme der Kristallinität zu erwarten ist. Bereits nach 2 h Reaktionszeit beginnt sich in den Diffraktogrammen im Bereich von $20^\circ < 2\theta < 26^\circ$ eine Erhöhung des Untergrundes auszubilden, was auf das Entstehen amorpher Bestandteile hindeutet. D. h bereits in diesem frühen Reaktionsstadium laufen Prozesse ab, die jedoch nicht im Detail röntgenographisch verfolgt werden können. Der amorphe Untergrund erreicht sein Maximum in dem Moment, als zum ersten Mal 2223 röntgenographisch detektiert werden kann. Bis zum Ende des Versuchs nach 64 h Reaktionszeit bleiben in diesem Winkelbereich amorphe Anteile erkennbar.

Tabelle 6.1: Die aus den Röntgenaufnahmen der Bandleiter bestimmten Halbwertsbreiten (HWB) der (008) -Reflexe von 2212 und der (0010) -Reflexe von 2223 nach den angegebenen Temperzeiten. Die Menge an amorphen Anteilen ist abgeschätzt. In Klammern gesetzte Werte konnten wegen der geringen Reflexintensität nicht eindeutig bestimmt werden.

Temperzeit in h	HWB $(008)_{2212}$ in °	HWB $(0010)_{2223}$ in °	Amorphe Anteile
0,5	0,20	-	-
1	0,19	-	-
2	0,18	-	+
4	0,15	-	++
8	0,18	(0,3)	+++
16	0,18	0,22	+
32	0,19	0,20	+
64	0,20	0,20	+

Außer den Kristallisationsprozessen laufen in den ersten 4 h der Reaktion Reduktionsvorgänge in der Keramik ab, die im Folgenden untersucht wurden. Legt man ein Kationenverhältnis von Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1,80 : 0,40 : 2,00 : 2,10 : 3,00 zugrunde und geht man von den Oxidationsstufen 3+ für Bi und 2+ für Pb, Sr, Ca und Cu aus, errechnet sich eine positive Gesamtladung von +20,4, die von Oxidionen kompensiert werden muss. Die nominelle Summenformel des Gemenges lautet somit $\text{Bi}_{1,80}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00}\text{Ca}_{2,10}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10,20}$. Der nominelle Sauerstoffgehalt $\text{O}_{10,20}$ liegt weder im Precursor – in dem eine Vielzahl verschiedenster Phasen vorliegt, die den Sauerstoffgehalt erhöhen oder vermindern können – noch im supraleitenden Endprodukt 2223 vor. Voraussetzung für das Auftreten von Supraleitung ist eine

genügend große Anzahl freier Ladungsträger in Cuprat-Hochtemperatursupraleitern [62]. Im Falle der Cuprat-Supraleiter der $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ -Familie handelt es sich um Supraleiter vom p-Typ. D. h. es müssen durch Oxidation Defektelektronen im Valenzband erzeugt werden. Diese Oxidation kann in einem einfachen Modell z. B. den Cu-Ionen zugeschrieben werden [63], die partiell von Cu^{2+} zu Cu^{3+} oxidiert werden. Kompliziertere Ansätze z. B. [64] lassen eine Lokalisation der positiven Dotierladung nicht zu; sie gehen von Superposition und Hybridisierung der beteiligten Orbitale der Ionen aus. Die durch Oxidation entstandene positive Ladung wird durch sogenannten „Überschuß-Sauerstoff O_z “ kompensiert. Die chemische Zusammensetzung des Precursorgemenges wird deshalb in Form einer Summenformel als $\text{Bi}_{1,80}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00}\text{Ca}_{2,10}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10,20+z}$ definiert.

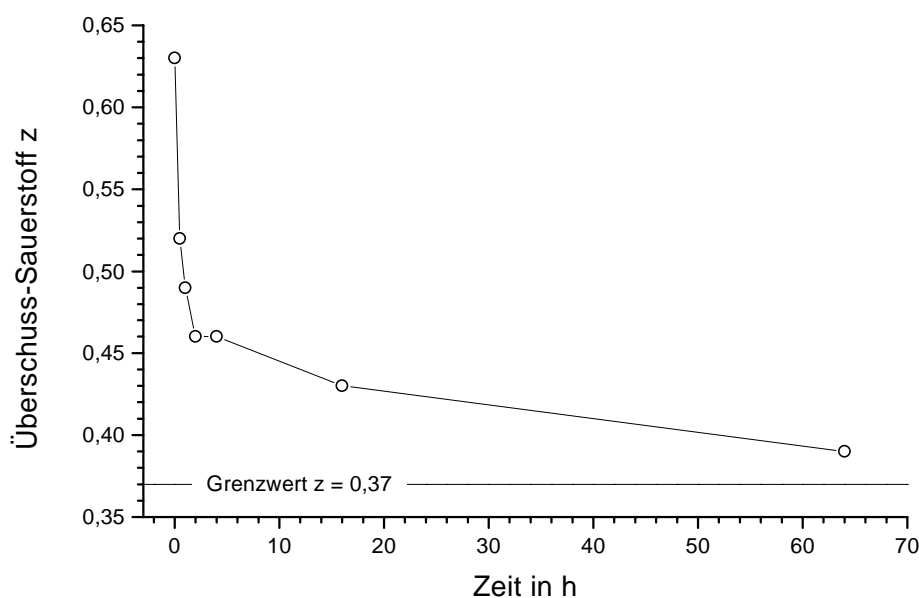


Abbildung 6.2: Überschuss-Sauerstoff z des aus dem Bandleiter gekratzten Materials nach Tempern für die angegebenen Zeiten bei 835 °C an Luft.

Mit Hilfe potentiometrischer Titration [65] lassen sich die im Vergleich zu den genannten Oxidationsstufen ($3+$ für Bi, $2+$ für Pb, Sr, Ca und Cu) höhere Ladungen der Kationen bestimmen und damit der Überschuss-Sauerstoff ermitteln. Im Falle nicht ausreagierter Proben werden höhere Oxidationsstufen wie z. B. Pb^{4+} in den

Nebenphasen Ca_2PbO_4 oder in 3321 genauso erfasst wie partiell zu Cu^{3+} oxidierte Cu-Ionen in den supraleitenden Phasen.

In **Abbildung 6.2** sind die Überschuss-Sauerstoffgehalte z im Verlauf der Reaktion aufgetragen. Der Überschuss-Sauerstoffgehalt sinkt im Verlauf des Tempervorgangs von $z = 0,63$ kontinuierlich und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert bei $z \approx 0,37$ an. Die Reduktion findet innerhalb kurzer Zeit statt. Bereits nach 4 h sind 70 % des Überschuss-Sauerstoffs abgegeben worden. In dieser Phase der Reaktion konnte in den Diffraktogrammen der Keramikoberfläche eine Abnahme der Halbwertsbreite der Reflexe von 2212 und eine Erhöhung ihrer Intensität beobachtet werden (vgl. **Tabelle 6.1**).

In **Tabelle 6.2** sind die Überschuss-Sauerstoffgehalte der im Pulver gefundenen Menge Ca_2PbO_4 gegenübergestellt. Die Menge Ca_2PbO_4 wurde aus den Röntgenaufnahmen der aus den Bandleitern gekratzten Keramik bestimmt. Die Abschätzung, die Intensität des (110)-Reflexes von Ca_2PbO_4 durch die Summe der Intensitäten des (110)-Reflex von Ca_2PbO_4 und des (105)-Reflex von 2212 zu dividieren, ist, so lange keine zusätzlichen Phasen in nennenswerter Menge auftauchen, ein halbquantitatives Maß für die tatsächlich vorhandene Menge Ca_2PbO_4 . Sobald 2223 in größerem Maß auftritt wird die Abschätzung unzuverlässig.

Tabelle 6.2: Überschuss-Sauerstoffgehalte z und abgeschätzte Mengen von Ca_2PbO_4 . Die Menge Ca_2PbO_4 wurde im Vergleich zu 2212 gemessen. Dazu wurde die Intensität des (110)-Reflexes von Ca_2PbO_4 zur Summe der Intensitäten des (110)-Reflex von Ca_2PbO_4 und des (105)-Reflex von 2212 ins Verhältnis gesetzt und auf 5 % Genauigkeit gerundet. Zusätzlich zu 2212 und Ca_2PbO_4 auftauchende Phasen sind ebenfalls angegeben. Die Pfeile zeigen an, ob die Menge der entsprechenden Phase im Vergleich zum vorhergehenden Schritt zunimmt (\uparrow), konstant bleibt (\rightarrow) oder abnimmt (\downarrow).

Temperaturzeit in h	Überschuß- Sauerstoff z	Anteil Ca_2PbO_4 in %	Weitere Phasen
0	0,63		
0,5	0,52	25	14-24
1	0,49	15	14-24 (\uparrow), 3321, 2-1
2	0,46	10	14-24 (\rightarrow), 2-1 (\uparrow)
4	0,46	10	14-24 (\downarrow), 2-1 (\downarrow)
8	–	10	14-24 (\rightarrow), 2223, 2-1 (\downarrow)

Das Rohmaterial besitzt einen sehr hohen Überschuss-Sauerstoffgehalt von $z = 0,63$. Nimmt man an, dass die gesamte Menge Blei in der Oxidationsstufe 4+ vorliegt (Ca_2PbO_4 , 3321), ergibt sich ein Überschuß-Sauerstoffgehalt von $z = 0,4$. Das parallel dazu vorliegende 14-24 beinhaltet Cu-Ionen in den Oxidationsstufen 2+ und 3+. Die

2212-Phase wird ebenfalls Cu in den Oxidationsstufen 2+ und 3+ beinhalten, so dass der hohe Überschuss-Sauerstoffgehalt erklärt werden kann. Wegen des hohen Sauerstoffgehaltes muss also angenommen werden, dass im Rohband Blei praktisch ausschließlich als Pb^{4+} vorliegt. Da Blei aber in der Oxidationsstufe Pb^{2+} in die 2212-Struktur eingebaut wird [66], existiert im Rohband 2212 nur in Form von bleifreiem tetragonalen Bi-2212.

Die ermittelten Gehalte an Ca_2PbO_4 korrelieren mit dem Überschuss-Sauerstoffgehalt. In den ersten 4 h der Reaktion sinkt der Plumbatgehalt drastisch ab um bei ca. 10 % konstant zu bleiben. Die Pb^{4+} -Verbindung zersetzt sich unter Reduktion. Dabei muss eine nicht unerhebliche Menge Sauerstoff durch die Silberhülle des Bandleiters abgegeben werden. Die gleichzeitige Veränderung der Reflexe von 2212 (vgl. **Tabelle 6.1**) weist auf eine Reaktion von Ca_2PbO_4 mit Bi-2212 hin. Deshalb kann der erste schnell verlaufende Reaktionschritt als Bildung und Kristallwachstum von Pb-2212 identifiziert werden. Parallel dazu entsteht röntgenamorphes Material, das sich in einer Zunahme des Untergrundes der Röntgenaufnahmen äußert, sowie das 2-1-Cuprat. Sung et al. [67] machen für die 2-1-Bildung den folgenden Prozess verantwortlich: Bei der Zersetzung von Ca_2PbO_4 werden Ca^{2+} - und Pb^{2+} -Ionen freigesetzt. Pb^{2+} wird in die 2212 Struktur eingebaut, Ca^{2+} reagiert mit vorhandenem oder aus 2212 freigesetztem CuO zu 2-1. Auch MacManus-Driscoll et al. [56] weisen auf diese Reaktion hin und formulieren weitergehend die Bildung einer Flüssigphase unter Beteiligung von PbO und CuO. Die 2223-Bildung verläuft anschließend über die Reaktion von Pb-2212, amorphem Material und 14-24.

Nach 8 h Tempern bei 835 °C kann erstmals 2223 im Bandleiter nachgewiesen werden (**Abbildung 6.1**). Zu diesem Zeitpunkt ist der Überschuss-Sauerstoffgehalt auf $z \approx 0,45$ abgefallen. Die beschriebene Ca_2PbO_4 -Zersetzung und die ihr nachfolgenden Prozesse laufen somit im Vergleich zur 2223-Bildung schneller ab und können nicht als geschwindigkeitsbestimmend angesehen werden.

Nach 64 h Temperzeit wird ein Überschuss-Sauerstoffgehalt von $z = 0,39$ gemessen. Der Sauerstoffgehalt zeigt asymptotisches Verhalten mit einem Grenzwert bei etwa $z \approx 0,37$. Nimmt man an, dass sich die Kationen in 2223 in den Wertigkeiten Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} und Ca^{2+} befinden, errechnet sich für $z = 0,37$ für Kupfer formal eine mittlere Wertigkeit von $\text{Cu}^{2,25+}$. Zhang et al. [63] berichten von einer optimalen Ladungsträgerkonzentration, die für Cuprat-Supraleiter im Bereich von 0,12 bis 0,27

Defektelektronen pro CuO-Einheit liegt. Eine mittlere Wertigkeit von $\text{Cu}^{2,25+}$ entspräche einer Ladungsträgerkonzentration von 0,25 Defektelektronen pro CuO-Einheit und liegt damit im optimalen Bereich. Die 2223-Phase entsteht also mit für die Supraleitung günstigster elektronischer Dotierung.

Mit Hilfe rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen wurde das Gefüge ausgewählter Präparationsstufen untersucht. Die **Abbildung 6.3** zeigt das Gefüge der Keramik in verschiedenen Stadien.

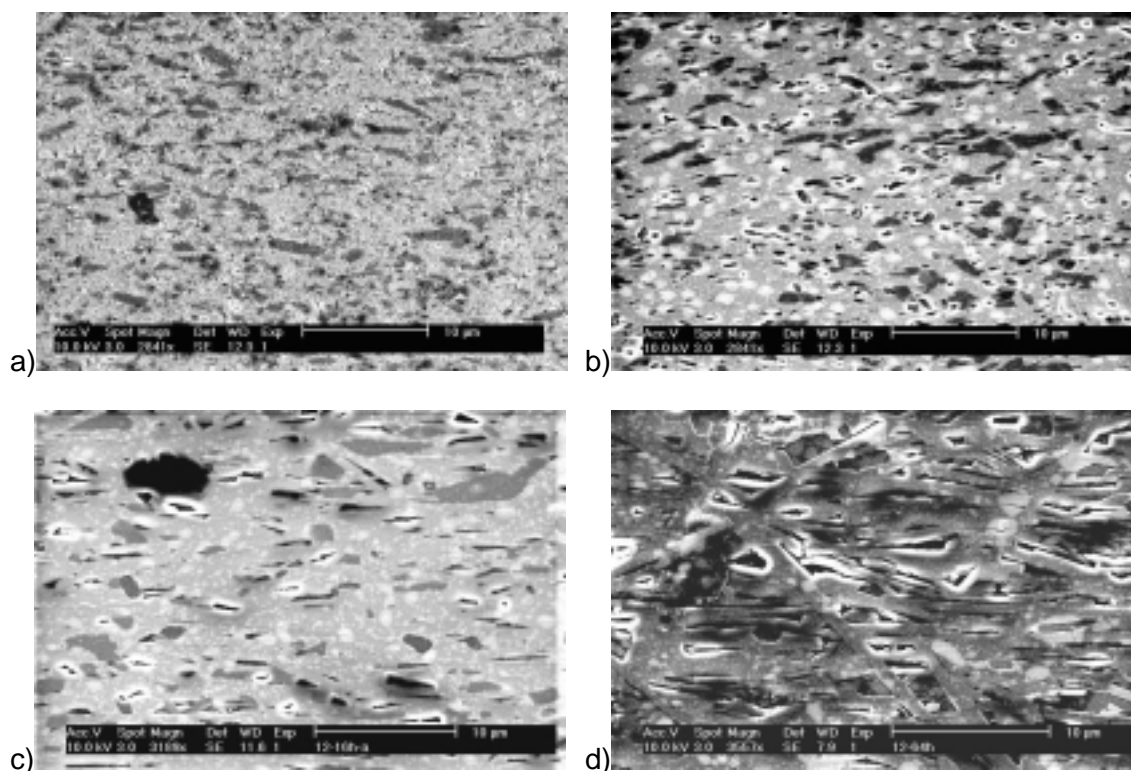


Abbildung 6.3: REM-Bilder des keramischen Filaments in verschiedenen Präparationsstadien. a) Rohband, b) nach 1 h bei 835 °C, c) nach 16 h bei 835 °C und d) nach 64 h bei 835 °C. Getempert wurde an Luft.

Im Rohband (Bild a) erkennt man ein dichtes Gefüge. Die graue Matrix bestehend aus 2212 wird von länglichen etwas dunkler erscheinenden Fremdphasenpartikeln durchsetzt. Diese Partikel enthalten nach Analyse mittels EDX Erdalkali-Elemente und Kupfer.

Nach 1 h Tempern bei 835 °C verändert sich die Mikrostruktur bereits deutlich (Bild b). Anhand der schwarz erscheinenden länglichen Poren lässt sich die Bildung von

plättchenförmigen Kristallen aus der zuvor formlosen grauen 2212-Matrix erkennen. Zusätzlich zu den länglichen Erdalkali-Cuprat-Partikeln treten jetzt nicht näher identifizierbare eher rundliche Partikel auf. Möglicherweise handelt es sich dabei um Tröpfchen erstarrter Schmelze. Diese Schmelze könnte für den zu einem späteren Zeitpunkt auftretenden amorphen Untergrund in den Röntgenaufnahmen verantwortlich sein.

Die plättchenförmige Gestalt der 2212- und der inzwischen auftretenden 2223-Kristalle lässt sich nach 16 h Glühen bei 835 °C deutlich erkennen (Bild c). Sie sind größtenteils parallel zur Silberoberfläche des Bandleiters orientiert. Dennoch erkennt man einige fehlorientierte Plättchen. Die einzelnen Kristalle grenzen sich jedoch noch nicht deutlich gegeneinander ab. Es existiert immer noch eine ausgedehnte formlose graue Matrix aus 2212- und 2223-Teilchen. Dazwischen treten unregelmäßig geformte und im Vergleich zum Rohband deutlich vergrößerte Erdalkali-Cuprat-Partikel (durch EDX identifiziert) vor. Links oben erscheint eine große Pore.

Nach 64 h Präparation (Bild d) sind deutlich voneinander abgegrenzte Platten entstanden. Neben parallel zur Bandoberfläche orientierten Kristallen existieren fehlorientierte Kristallplatten von Kantenlängen größer als 20 µm. Zwischen den Kristalliten treten Hohlräume auf.

Die Gefügeanalytik mittels REM bestätigt also das bereits aus den Röntgenaufnahmen erkennbare Kristallwachstum der 2212-Phase in den frühen Reaktionsstadien. In der ersten Stunde der Reaktion zersetzt sich ein großer Teil des im Rohband enthaltenen Ca_2PbO_4 unter gleichzeitiger Reduktion (vgl. **Tabelle 6.2**). Parallel dazu bilden sich tröpfchenförmige Ausscheidungen, die auf die in der Literatur beschriebene Beteiligung der Pb^{4+} -Phasen an einer Schmelze hinweisen [56, 58]. In den Röntgenaufnahmen der Keramikoberfläche lässt sich ab 2 h Temperzeit zunächst eine Zunahme des amorphen Untergrunds erkennen, der nach 8 h sein Maximum erreicht und nach 16 h deutlich zurückgegangen ist. In den Gefügebildern ist auch nach 16 h Reaktionszeit keine deutliche Abgrenzung der einzelnen Kristalle der 2212- und 2223-Phase erkennbar. Stattdessen tritt eine ausgedehnte konturlose grau erscheinende Matrix auf, die auf eine gewisse amorphe Beschaffenheit hinweist. Dass im Volumen der supraleitenden Keramik auch nach 16 h noch große Mengen amorphen Materials auftreten, zeigt im Vergleich zu den mittels Röntgenaufnahmen untersuchten

Grenzflächen zwischen Silberhülle und Keramik die katalytischen Eigenschaften der Kontaktstelle.

6.1.2 Bandleiter mit plumbatfreiem Precursor

Im Vergleich zu dem Bandleiter mit plumbathaltigem Precursor wurden ähnliche Experimente mit einem Bandleiter durchgeführt, dessen Precursor plumbatfrei war. Der Phasenbestand des Pulvers war Pb-2212, 2-1 und CuO. Die Nominalzusammensetzung lautet $\text{Bi}_{1,80}\text{Pb}_{0,33}\text{Sr}_{1,87}\text{Ca}_{2,00}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{9,90+z}$. Die Entwicklung der 2223-Phase mit dem Fortschreiten der Temperzeit zeigt **Abbildung 6.4**. Nach

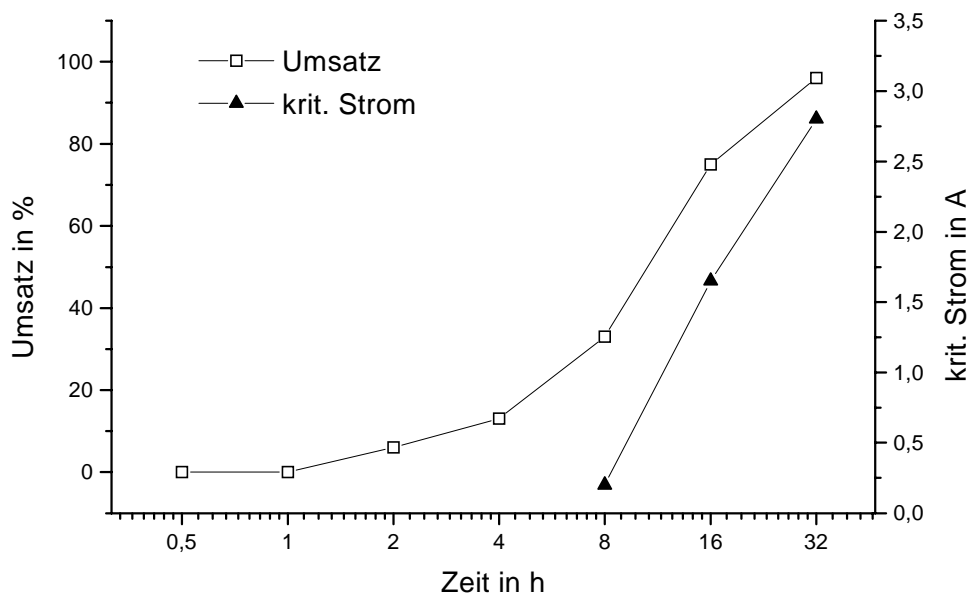


Abbildung 6.4: Nach den jeweiligen Reaktionszeiten (bei 835 °C an Luft) röntgenographisch bestimmte Umsätze an der Keramikoberfläche. Die nach dem Tempern gemessenen kritischen Ströme sind ebenfalls aufgeführt.

Abziehen der Silberhülle kann an der Keramikoberfläche bereits nach 2 h Temperzeit der Beginn der 2223-Bildung festgestellt werden. Nach 32 h Temperzeit ist die Reaktion praktisch vollständig abgeschlossen. Die Stromtragfähigkeit von 2223 bei 77 K setzt bei einem Umsatz von ca. 30 % nach 8 h Erhitzen ein und steigt mit fortschreitender 2223-Bildung auf knapp 3 A an.

Da der Precursor weder Pb^{4+} -Phasen noch Erdalkalicuprat-Nebenphasen, die Cu^{3+} enthalten, beinhaltet, besitzt dieses Pulver einen sehr niedrigen Überschuss-

Sauerstoffgehalt von $z = 0,05$. Der gegenüber den angenommenen Oxidationsstufen 3+ für Bi und 2+ für Pb, Sr, Ca und Cu leicht erhöhte Wert dürfte von einem Beitrag des als Hauptphase vorliegenden Pb-2212 herrühren. Die Entwicklung des Überschuss-Sauerstoffgehaltes zeigt **Abbildung 6.5**.

Im Gegensatz zur vorhergehenden Versuchsreihe findet im Fortgang der Reaktion Oxidation statt. D. h. durch die Silberhülle des Bandleiters kann nicht nur Sauerstoff abgegeben sondern auch aufgenommen werden. Beim Einsetzen der 2223-Bildung nach 2 h Tempern liegt der Überschuss-Sauerstoffgehalt in einem Bereich $0,07 < z < 0,11$ und steigt bis zum vollständigen Umsatz auf einen Wert von $z = 0,18$

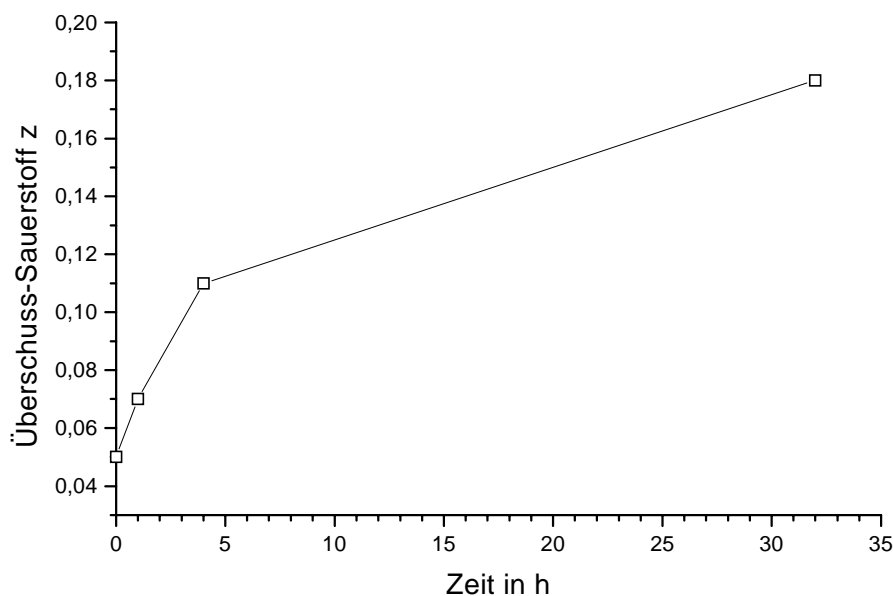


Abbildung 6.5: Entwicklung des Überschuss-Sauerstoffgehaltes z im Fortgang der Reaktion.

an. Dieser Wert korrespondiert mit einer Ladungsträgerkonzentration von 0,18 Defekt-elektronen pro CuO-Einheit und liegt damit nach Zhang et al. [63] ebenfalls im Bereich optimaler Ladungsdotierung (0,12 bis 0,27 Defektelektronen).

Auch aus diesem Bandleiter wurden Röntgenaufnahmen des aus der Silberhülle gekratzten Materials gemacht. **Abbildung 6.6** zeigt die Pulveraufnahmen (Transmissionstechnik) nach den jeweiligen Präparationsstufen. Sie zeigen, dass im aus dem Leiter herauspräparierten Material im Vergleich zu den Röntgenaufnahmen an der Keramikoberfläche (vgl. **Abbildung 6.4**) 2223 erst wesentlich später nachweisbar ist: Nach 8 h Tempern beginnt sich bei $2\vartheta = 26,2^\circ$ der (115)-Reflex von 2223 auszubilden. Von den im Precursorpulver vorhandenen Nebenphasen CuO und 2-1 wird bereits nach 0,5 h thermischer Behandlung nur noch 2-1 detektiert. Das mit geringer Intensität auftretende 2-1 hat sich erst nach 32 h Temperzeit vollständig

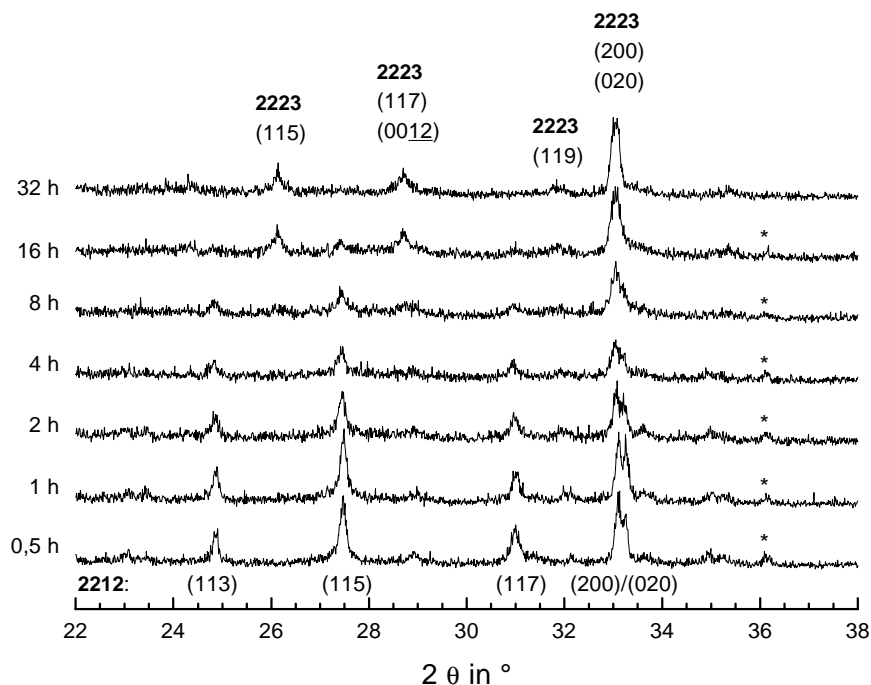


Abbildung 6.6: Ausschnitte aus Pulveraufnahmen (Transmissionstechnik) des aus dem Bandleiter ausgekratzen Materials. Intensive Reflexe der 2212- und 2223-Phase sind indiziert. Der intensivste Reflex der Nebenphase 2-1 ist mit einem Sternsymbol (*) gekennzeichnet.

umgesetzt. Der im Verlauf des Glühvorgangs durch Oxidation zunehmende Sauerstoffgehalt bewirkt, wie die Röntgenaufnahmen beweisen, keine zusätzliche Nebenphasenbildung. Es entstehen weder kristalline Pb^{4+} -Verbindungen noch nicht-supraleitende Cuprate, die Cu in höheren Oxidationsstufen als Cu^{2+} enthalten können. Die Sauerstoffaufnahme muss also durch die supraleitenden Verbindungen 2212 und zu fortgeschrittenen Reaktionszeiten auch durch 2223 erfolgen.

Im Verlauf der Reaktion sind Veränderungen in der Struktur der 2212-Phase erkennbar: Zu Beginn der Reaktion zeigen die (200)- bzw. (020)-Reflexe bei $2\vartheta = 33,1^\circ$ und $2\vartheta = 33,3^\circ$ an, dass 2212 in orthorhombischer und damit bleireicher Form Pb-2212 vorliegt. Beide Reflexe rücken am Anfang der Umsetzung zunächst etwas weiter auseinander, um sich dann zu verbreitern. Sie verschmelzen aber erst dann zu einem Reflex, wenn der größte Teil Pb-2212 zu 2223 umgesetzt ist. Durch Überlagerung der (200)- und (020)-Reflexe von 2212 mit den Reflexen von 2223 kann man dann aus diesen Aufnahmen keine Aussage über die Gitterkonstanten a und b von Pb-2212 gewinnen. Weiterhin kann eine leichte Verschiebung der Reflexe zu kleineren Beugungswinkeln 2ϑ beobachtet werden. So liegt der (115)-Reflex von Pb-2212 nach 0,5 h bei $2\vartheta = 27,48^\circ$ und verschiebt sich nach $2\vartheta = 27,40^\circ$ nach 16 h Glühzeit. Eine solche Verschiebung deutet eine Expansion der Elementarzelle an.

Diese Beobachtungen werden durch **Abbildung 6.7** verdeutlicht. Zu Beginn der Reaktion wachsen die Gitterkonstanten a und b , sowie das Volumen der Elementarzelle an. Für die Vergrößerung der Elementarzelle können neben der thermischen Expansion, die aber reversibel verlaufen sollte und nach dem Abkühlen der Proben abgeklungen sein müsste, zwei Gründe verantwortlich gemacht werden:

- Substitutionsvorgänge der Kationen wirken sich auf die Elementarzelle aus. So bewirkt der Ersatz von Bi durch Pb eine Kontraktion der Elementarzelle [z. B. 68, 69, 70]. Dieser Austausch bewirkt unterschiedliche Änderungen der Gitterkonstanten a und b . Eine Expansion entspräche daher dem umgekehrten Vorgang, wobei die Gitterkonstanten a und b unterschiedlich stark anwachsen sollten.
- Wird Ca durch Sr ausgetauscht, wird eine Expansion beobachtet [71].

Welcher Vorgang für die Expansion verantwortlich gemacht werden kann, soll im Folgenden geklärt werden:

Im Precursormaterial waren ursprünglich sowohl CuO als auch 2-1 in größerer Menge als Nebenphasen vorhanden. In den Pulveraufnahmen des aus den abgeschreckten Bandleiterproben herausgekratzten Materials wird auch in fortgeschrittenen Reaktionsstadien 2-1 detektiert, wohingegen nie CuO auftritt. Die Reaktion $\text{Pb-2212} + \text{CuO} + 2-1 \rightarrow 2223$ verläuft wegen der offensichtlich hohen Stabilität von 2-1 zunächst unter dem Verbrauch von CuO. Für die Bildung von 2223 wird jedoch formal CaCuO_2 benötigt, so dass eine Verarmung des noch nicht reagierten Pb-2212

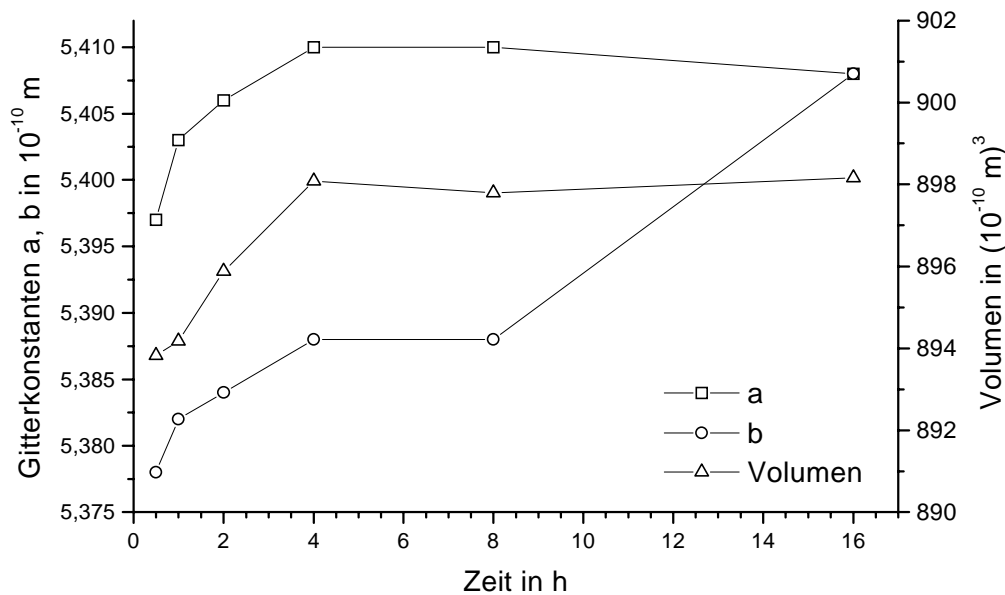


Abbildung 6.7: Volumen und Gitterkonstanten a und b der Elementarzelle von Pb-2212 im Verlauf der Reaktion.

an Ca denkbar erscheint. Da sich die Gitterkonstanten a und b zu Beginn der Reaktion, wo die größte Expansion stattfindet, gleichsinnig verändern und da Änderungen im Bi / Pb-Verhältnis ein gegensinniges Verhalten der Gitterkonstanten bewirken, erscheint die Substitution von Pb durch Bi als Ursache für die Expansion eher unwahrscheinlich.

6.1.3 Vergleich der Phasenbildung in den beiden Bandleitern

Die Phasenentwicklung läuft in den beiden untersuchten Bandleitern nicht identisch ab. Der Grund für die unterschiedliche Phasenentwicklung sind die verschiedenartigen Nebenphasen, die in den in den verwendeten Precursoren auftreten.

Im Falle des plumbathaltigen Precursors verläuft die Reaktion $2212 + \text{Nebenphasen} \rightarrow 2223$ über zwei Schritte. Der erste Schritt ist mit der Zersetzung der im Ausgangsmaterial vorliegenden Pb^{4+} -Phase verbunden. Diese Zersetzung verläuft unter Reduktion. Das dabei entstehende Pb^{2+} wird von der 2212-Phase aufgenommen. Mit diesem Vorgang verbunden ist das Auftreten amorpher Anteile und von Erdalkalicupraten vom Typ 2-1. Das neben dem während der

Reaktion entstehenden 2-1 schon im Ausgangsmaterial vorliegende Cuprat vom Typ 14-24 stellt eine zweite Kupferquelle für die 2223-Bildung dar. Unter Verbrauch der beiden genannten Kupferquellen entsteht schließlich 2223. In wie weit die auftretenden amorphen Bestandteile bzw. Schmelzen die Reaktion beeinflussen kann mit dem durchgeführten Versuch nicht geklärt werden.

Im plumbatfreien zweiten Precursor ist der erste Reaktionsschritt des im Falle des geschilderten plumbathaltigen Precursors gewissermaßen vorweg genommen: Die gesamte Menge Blei ist bereits im Ausgangsmaterial in die Pb-2212-Phase eingebaut. Als Nebenphasen treten die Kupferquellen 2-1-Cuprat und CuO in Erscheinung. Die 2223-Bildung setzt bei diesem Pulver unter identischen Reaktionsbedingungen früher ein und verläuft schneller, was auf den bereits erfolgten Einbau von Pb in die 2212-Phase zurückzuführen ist. Mit der 2223-Bildung verbunden ist eine Sauerstoffaufnahme, die jedoch nach röntgenographischen Untersuchungen nicht mit einer Nebenphasenbildung verbunden ist. Während der Bildung der 2223-Phase verändert sich die Struktur der 2212-Phase ständig. Die Elementarzelle von 2212 expandiert.

6.1.4 Magnetische Messungen zur Entwicklung der Stromtragfähigkeit

Mit Hilfe magnetischer Messungen wurde die Entwicklung der Stromtragfähigkeit und die Bildung der 2223-Phase in Bandleitern untersucht. In den Suszeptibilitätsmessungen kann das Auftreten von 2223 bereits in sehr geringer Menge detektiert werden. Charakteristisch dafür ist das Auftreten einer diamagnetischen Abschirmung unterhalb von ≈ 110 K [72]. Gemessen wurden Proben des Bandleiters nach den angegebenen Temperzeiten. Die Ergebnisse der Messungen sind in **Abbildung 6.8** dargestellt. **Tabelle 6.3** fasst die aus den Messungen gewonnenen Daten kurz zusammen. In allen Präparaten liegt 2223 neben 2212 vor: 2223 kann anhand seiner nahezu konstant bei $T_c(2223) \approx 108$ K liegenden Übergangstemperatur nachgewiesen werden. Die Schulterstruktur der Messkurven bei $T \approx 87$ K zeigt die Übergangstemperatur $T_c(2212)$ von 2212 an.

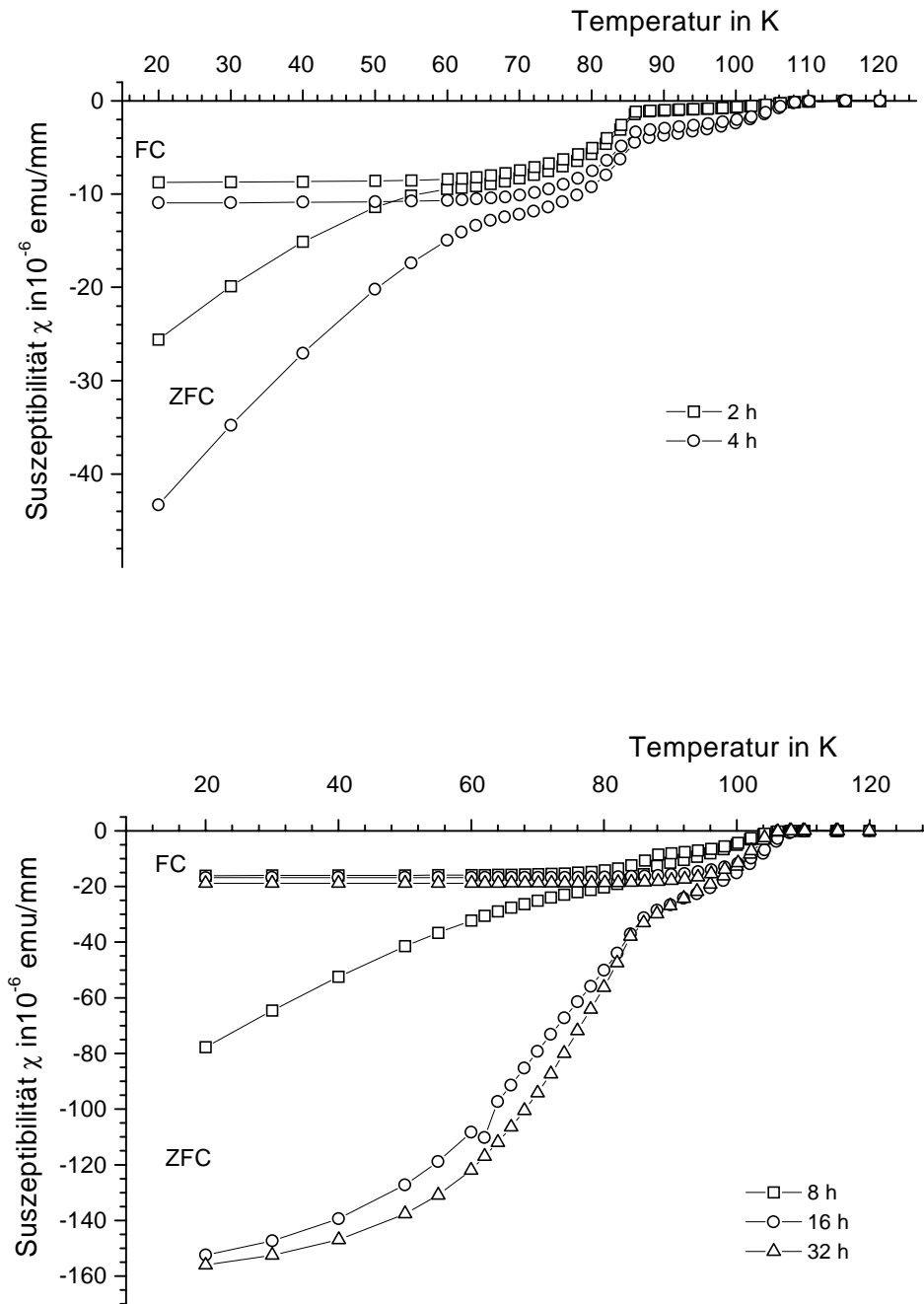


Abbildung 6.8: Suszeptibilitätsmessungen der Bandleiterproben nach den angegebenen Temperzeiten. Die Ergebnisse wurden auf eine Probenlänge von 1 mm normiert. Gemessen wurde mit einer magnetischen Flußdichte von $B = 1$ mT.

Die unterschiedlichen Mengenverhältnisse von 2212 und 2223 sind nicht unbedingt an der Stärke des diamagnetischen Signals in den jeweiligen Temperaturbereichen zu erkennen. So ist bei der für 32 h getemperten Probe, die nach den röntgenographischen Untersuchungen nur noch sehr wenig 2212 enthält, dennoch ein relativ intensiver diamagnetischer Übergang in der ZFC-Kurve der Suszeptibilitätsmessung zu erkennen. Auf die Ursachen dieses Phänomens soll im Folgenden noch eingegangen werden. Die Übergangstemperaturen von 2212 bleiben im Fortgang der Präparation mit $T_c(2212) = 87 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ konstant. Erst am Ende der Präparation sinkt die Sprungtemperatur auf 84 K ab.

Bei allen Proben tritt Irreversibilität auf. Dabei verstärkt sich die Aufspaltung zwischen zero-field-cooled- (ZFC) und field-cooled- (FC) Signal deutlich. Bei 20 K liegt das ZFC-Signal des 32 h-Präparats um einen Faktor 6 tiefer als bei der 2 h-Probe. Das FC-Signal verstärkt sich jedoch nur um einen Faktor 1,5.

Tabelle 6.3: Gemessene Übergangstemperaturen T_c der 2212- und 2223-Phase, sowie Irreversibilitätstemperaturen T_{irr} in den Bandleitern nach den angegebenen Temperzeiten bei 835 °C.

Temperzeit in h	$T_c(2212)$ in K	$T_c(2223)$ in K	T_{irr} in K
2	86	108	88
4	86	108	106
8	88	106	104
16	86	109	107
32	84	109	106

Der starke Anstieg der diamagnetischen Abschirmung, der durch die Verstärkung des ZFC-Signals verdeutlicht wird, ist durch Abschirmströme, die auf der gesamten Oberfläche des supraleitenden Materials fließen, bedingt. Diese Abschirmströme umschließen auch normalleitende Einschlüsse im Material [73]. Somit spiegelt das ZFC-Signal nicht das reale supraleitende Volumen wieder. Nach 16 h Präparationsdauer kehrt sich die Krümmung der ZFC-Kurve bei tiefen Temperaturen um. Die positive Krümmung der Kurve zeigt eine Sättigung an, was als maximale Magnetfeldverdrängung durch auf der Oberfläche fließende Abschirmströme interpretiert werden kann. Zu diesem Zeitpunkt kann auch in der Transportstrommessung ein nennenswerter kritischer Strom I_c von 1,7 A gemessen werden (vgl. **Abbildung 6.4**). Der Kurvenverlauf der ZFC-Kurve kann wie folgt erklärt werden [74]: Bei tiefen Temperaturen fließt auf der Materialoberfläche ein über Korngrenzen fließender

Abschirmstrom. Zwischen den 2223 Kristalliten befinden sich unterschiedliche Mengen von nicht umgesetztem 2212. Beim Erwärmen wächst bei der Annäherung an die Übergangstemperatur von 2212 die Eindringtiefe des Magnetfeldes in 2212 stark an [75]. Da es sich bei den lange getemperten Proben nur um geringe Mengen 2212 handelt und die Kristallite sehr klein sind, erreicht die Eindringtiefe die Dimension der Kristallite sehr schnell. Das führt zu einem schlagartigen Ausfall der Supraleitung für das an den Korngrenzen befindliche 2212. Damit bricht der über Korngrenzen fließende Strom zusammen, und der ZFC-Ast der Suszeptibilitätsmessung steigt an.

Die Temperatur, bei der sich die ZFC- und FC-Messung vereinigen wird als Irreversibilitätstemperatur T_{irr} bezeichnet und ist vom angelegten Magnetfeld abhängig. Sie trennt zwei unterschiedliche Arten der Flusslinienbewegung [76]. Oberhalb von T_{irr} können sich die Flusslinien durch sogenanntes Flusskriechen bewegen. Sie nehmen eine energetisch günstige Gleichgewichtsverteilung ein. Unterhalb von T_{irr} dominiert eine Verankerung der Flusslinien, die einer Gleichgewichtsverteilung entgegenwirkt. Dieser material- und präparationsspezifische Parameter kann für unterschiedliche Stromtragfähigkeiten von Bandleitern verantwortlich sein [37]. Im Verlauf der Präparation ist, wie die tiefe Irreversibilitätstemperatur T_{irr} anzeigt, der Irreversibilitätspunkt zunächst von der 2212-Phase dominiert. Nach bereits 4 h Temperzeit wird jedoch die 2223-Phase bestimmend, und T_{irr} steigt auf bis zu 107 K an.

An den bei 835 °C verschieden lang getemperten Bandleiterproben wurden die remanenten Magnetisierungen gemessen und mit der in Kapitel 4.3 vorgestellten Methode ausgewertet. Die Messungen sind in **Abbildung 6.9** dargestellt. Die daraus abgeleiteten Größen gehen aus **Tabelle 6.4** hervor. Die in der **Abbildung 6.9** links dargestellten remanenten Magnetisierungen zeigen, dass im Verlauf der Präparation die remanente Magnetisierung kontinuierlich zunimmt. In allen Kurven treten zwei Sättigungseffekte auf. Dabei wird die bei kleinem Feld auftretende und in Form einer Schulter in der Magnetisierungskurve erkennbare Sättigung einem über Korngrenzen fließenden Ringstrom zugeschrieben. Die bei hohem Feld auftretende Sättigung wird durch eine Vielzahl von Ringströmen verursacht, die in den einzelnen Kristallen fließen. Die Tatsache, dass sowohl für inter- als auch intragranularen Anteil Ringströme verantwortlich gemacht werden, für den nutzbaren Transportstrom aber der intergranulare Strom maßgeblich ist, macht eine Separation in die beiden Anteile notwendig.

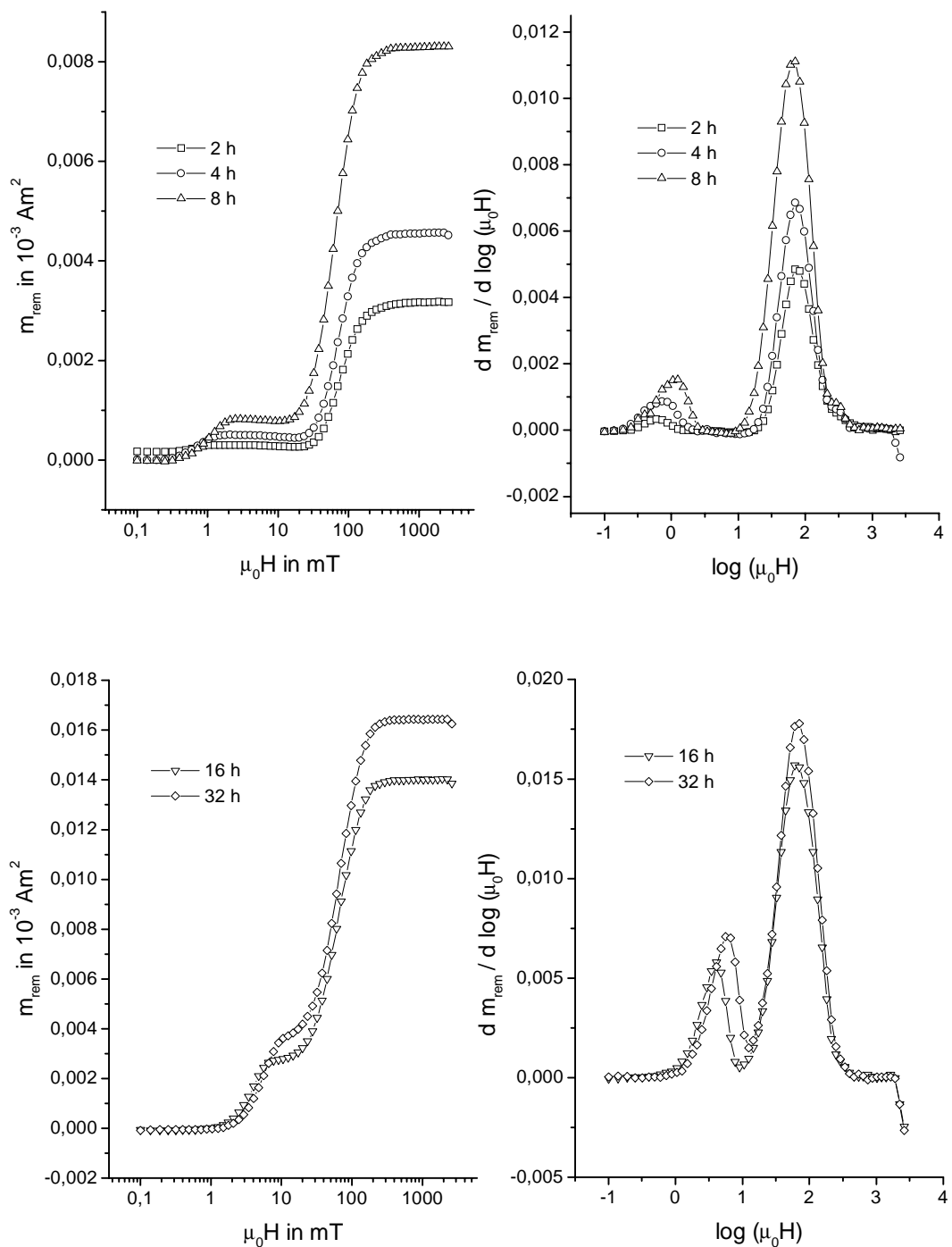


Abbildung 6.9: Messung der remanenten Magnetisierung von Bandleiterproben in Abhängigkeit des zuvor angelegten Magnetfeldes (links). Nach Bildung der logarithmischen Ableitung nach der magnetischen Flussdichte kann eine Separation in intra- und intergranulare Anteile erfolgen (Messtemperatur 5 K).

Parallel zur Zunahme der remanenten Magnetisierung nimmt auch die magnetische Flussdichte, bei der die Sättigung des intergranularen Ringstroms auftritt, zu. In **Abbildung 6.9** rechts, in der die logarithmische Ableitung der remanenten Magnetisierung aufgetragen ist, zeigt sich eine Verschiebung des Peaks der den Interkorn-Effekten zugeordnet wird. Die Peaklage ist dabei direkt proportional zur kritischen Stromdichte des Ringstroms sowie der Ausdehnung der Strompfade [36, 37]. So wird bereits nach 2 h Tempern ein kleiner intergranularer Beitrag beobachtet. Im Verlauf der Präparation steigt dieser intergranulare Anteil kontinuierlich, wie an der Verschiebung des Peakmaximums zu erkennen ist. Nach 8 h Tempern war auch in der Transportstrommessung bei 77 K ein Suprastrom auf einer Probenlänge von wenigen cm messbar. Weiterhin ist im Verlauf der Präparation ein Anstieg der Peakamplitude zu beobachten. Da auch sie von der kritischen Stromdichte des Ringstroms abhängt [37] weist dieses Anwachsen ebenfalls auf eine Zunahme eines Stromflusses über mehr oder weniger ausgedehnte Bereiche der Bandleiter hin. Auf welcher Längenskala der Stromfluss stattfindet kann jedoch anhand dieser Messungen nicht geklärt werden. Als Schlussfolgerung kann aus diesen Messungen die kontinuierliche Verbesserung der Kontakte zwischen den einzelnen supraleitenden Kristallen und damit verbunden eine zunehmende Ausdehnung der Strompfade gezogen werden.

Tabelle 6.4: Ergebnisse der Messungen (bei 5 K) der remanenten Magnetisierung von Bandleitern nach verschiedenen Temperzeiten. Die zu den inter- bzw. intragranularen Ringströmen gehörenden Flußdichten $\mu_0 H$ und deren logarithmischen Werte $\log(\mu_0 H)$ wurden aus den logarithmischen Ableitungen der remanenten Magnetisierung nach der Flussdichte bestimmt. Die kritischen Ströme stammen aus Transportstrommessungen bei 77 K.

Temperzeit in h	intergranularer Ringstrom			intragranularer Ringstrom			krit. Strom in A
	$\log(\mu_0 H)$	$\mu_0 H$ in mT	m_{rem} in 10^{-6} Am^2	$\log(\mu_0 H)$	$\mu_0 H$ in mT	m_{rem} in 10^{-6} Am^2	
2 h	-0,222	0,60	0,23	1,852	71	1,48	-
4 h	-0,134	0,73	0,29	1,852	71	2,37	-
8 h	0,100	1,3	0,55	1,852	71	5,00	0,2
16 h	0,609	4,1	1,69	1,852	71	9,11	1,6
32 h	0,750	5,6	2,10	1,852	71	10,64	2,8

Die Sättigung die dem intragranularen Stromfluss zugeschrieben wird, tritt im Verlauf der Präparation immer bei derselben magnetischen Flussdichte auf. Hier ist nur ein Anwachsen der remanenten Magnetisierung sowie der Peakamplitude in der abgeleiteten Darstellung – die Lage des Peaks bleibt unverändert – zu erkennen.

Diese Effekte dürften mehrere Ursachen haben: Im Verlauf des Tempervorganges finden neben der Umsetzung von 2212 in 2223 auch Kristallwachstum sowie Prozesse in den einzelnen Kristallen, wie z. B. Ausheilvorgänge statt. Alle diese Vorgänge können die intragranulare Stromtragfähigkeit der Proben beeinflussen und haben damit Einfluss auf die remanente Magnetisierung. Wie diese Parameter die Stromtragfähigkeit der Kristalle beeinflussen kann jedoch im Moment nicht geklärt werden. Überraschend erscheint zunächst die konstante Peaklage des intragranularen Beitrags zur remanenten Magnetisierung, obwohl dieser Beitrag zu Beginn von 2212 geleistet wird, nach 32 h Temperzeit aber vorwiegend 2223 vorliegt. Der intragranulare Beitrag zur remanenten Magnetisierung der 2212- und 2223-Phase ist offensichtlich bei der Messtemperatur 5 K gleich groß. Der intragranulare Beitrag stellt sozusagen ein Maß für die maximal denkbare Transportstromdichte für einen „einkristallinen Bandleiter“ dar.

In **Abbildung 6.10** sind links die Neukurven der verschieden lang bei 835 °C getemperten Bandleiter abgebildet. Im Verlauf der Präparation nimmt die Magnetisierung der Bandleiter immer negativere Werte an. Ursachen dafür können die Bildung der 2223-Phase, Ausbildung von Kornkontakten sowie Kristallwachstum der supraleitenden 2212- und 2223-Phase sein. Durch Analyse der Neukurvenmagnetisierung lässt sich eine Aussage darüber treffen, ob die in der Analyse der Remanenz-Kurve gefundenen intergranularen Anteile für den Transportstrom nutzbar sind oder nicht, bzw. auf welcher Längenskala die angeworfenen Ringströme fließen. Nur wenn die Längenskala der Ringströme den Probendimensionen entspricht, kann davon ausgegangen werden, dass Stromfluss in makroskopischen Dimensionen möglich ist. Der in diesem Fall fließende Ringstrom stellt dann den maximal nutzbaren Transportstrom unter Voraussetzung eines idealen Gefüges, d. h. ohne Existenz von nicht-supraleitenden Ausscheidungen oder Defekten wie z. B. Rissen, dar [35, 36]. Nach dem in Kapitel 4.3 vorgestellten Verfahren wird dazu die Neukurve nach dem Feld abgeleitet. Der Grenzwert der Steigung der Neukurve für $H \rightarrow 0$ enthält nur noch geometrische Größen des supraleitenden Körpers. Dieser Grenzwert wird in Form einer Sättigung für $H \rightarrow 0$ erreicht. Die Ableitungen der Neukurven sind in **Abbildung 6.10** rechts abgebildet.

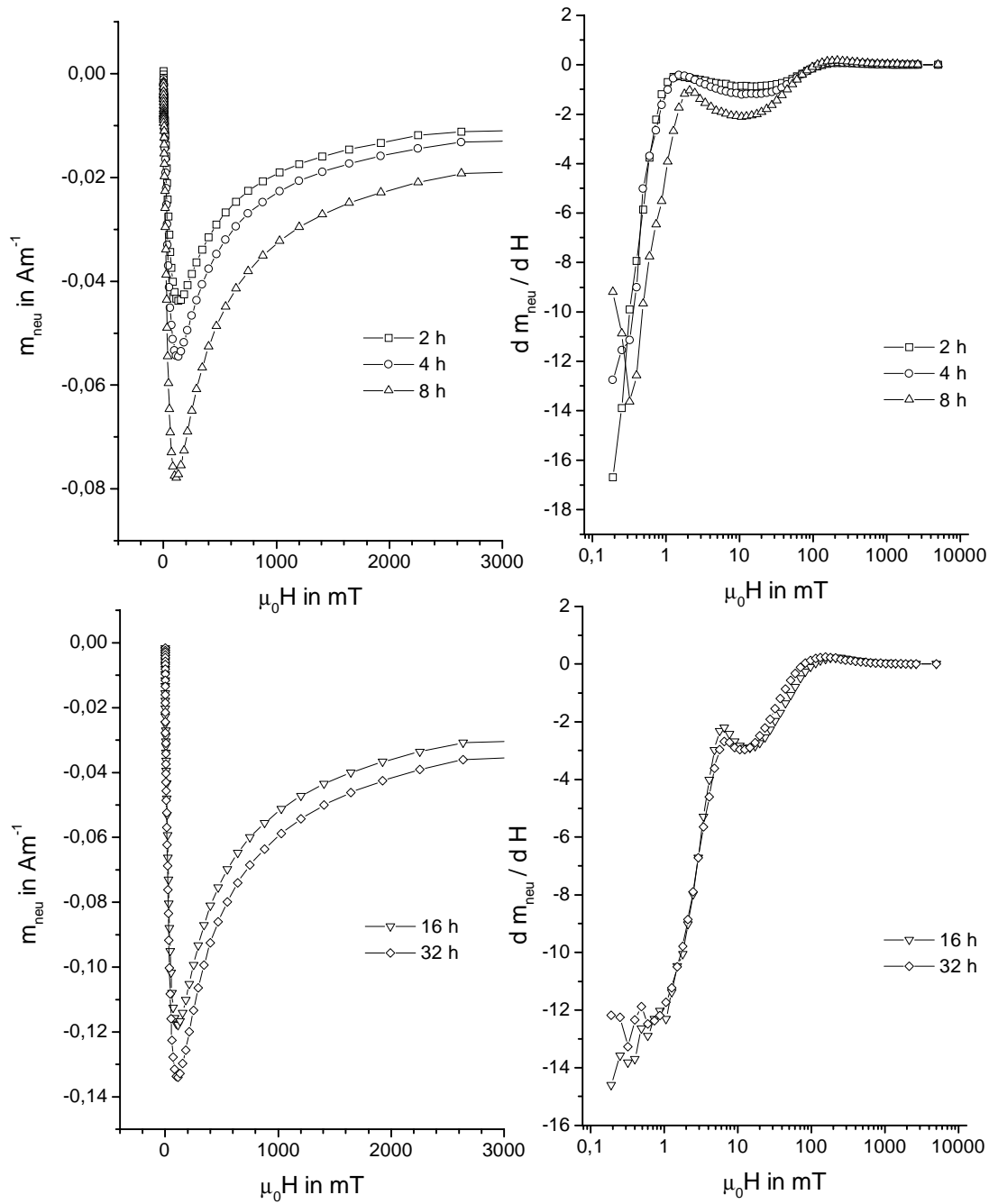


Abbildung 6.10: Messung der Magnetisierungsneukurve verschieden lang getemperter Bandleiter (links). Ableitung der Magnetisierung nach dem Magnetfeld (rechts). Messtemperatur 5 K. Die Magnetisierungen wurden auf 1 mm^3 supraleitender Probe normiert.

Für kurze Temperzeiten $t < 16$ h erreicht die Neukurvensteigung für $H \rightarrow 0$ keine Sättigung. Bei der Probe, die 16 h bei 835 °C getempert wurde, scheint sich für $H \rightarrow 0$ ein Sättigungsverhalten anzudeuten. Nach 32 h Präparationszeit ist für $H \rightarrow 0$ eine Annäherung an einen konstanten Wert zu erkennen. Für Proben, die für kleine Magnetfelder keine Sättigung zeigen, kann dieses Ergebnis anschaulich interpretiert werden: Die intergranularen Ringströme solcher Proben fließen auf einer Längenskala die kleiner als die des keramischen Filaments ist. Die Transportmessung ergab für die Proben nach 2 h und 4 h Tempern keinen Stromfluss, nach 8 h wurden 0,2 A gemessen. Die Proben bei denen ein Sättigungswert erreicht wird, zeigen auch in der Transportstrommessung einen Suprastrom (1,6 A nach 16 h bzw. 2,8 A nach 32 h Sintern bei 835 °C). Der als Grenzwert erreichte Sättigungswert kann nach **Gleichung 4** in Kapitel 4.3 berechnet werden, sofern das supraleitende Probenvolumen auf 1 mm^3 normiert wird. Dazu wird die elliptische Querschnittsfläche des keramischen Filaments des untersuchten Einkernleiters von einem umschließenden Rechteck angenähert. Anhand von Querschnitten durch den Bandleiter konnten als durchschnittliche Dicke des keramischen Filaments $90 \mu\text{m}$ und als Breite $1,51 \text{ mm}$ gemessen werden. Damit errechnet sich nach **Gleichung 4** die Anfangssteigung der Neukurve zu $-A = -13,2$. Dieser Wert wird experimentell in hervorragender Weise bestätigt. Damit ist der über die remanenten Magnetisierungen bestimmbare intergranulare Ringstrom mit dem Transportstrom korreliert.

Die Kombination dreier Messungen, der magnetischen Suszeptibilität, der remanenten Magnetisierung und der Magnetisierungsneukurve erlaubt Aussagen über die Entwicklung der kritischen Stromtragfähigkeit der Bandleiter. Das Auftreten eines Sättigungsverhaltens der Neukurvensteigung koinzidiert bei der Probe, die 16 h bei 835 °C getempert wurde, mit einer Umkehrung der Krümmung der Suszeptibilitätskurve. Gleichzeitig dazu wird in der Transportstrommessung ein Suprastrom gemessen. Die davor aus der Remanz-Messung ableitbaren intergranularen Ströme sind für einen makroskopischen Stromtransport nicht nutzbar, da ihre Längenskala im mikroskopischen Bereich liegt.

6.2 Bildung von 2223 in Pulvern

In der Einleitung des Kapitels wurden die konkurrierenden Modelle, die den Reaktionsmechanismus der 2223-Bildung ausgehend von einem Phasengemenge bestehend aus 2212 und Nebenphasen aufzuzeigen versuchen, kurz zusammengefasst. Ungeachtet des „wahren“ Reaktionsmechanismus zeigen die Versuche an den geschilderten Bandleitern, dass der Phasenbestand der 2223-Precursoren die Reaktivität entscheidend beeinflusst. Die im Precursor vorliegenden Nebenphasen besitzen unterschiedliche Stabilität, was die unterschiedliche Reaktivität erklärt. Durch Untersuchungen an pulverförmigen Proben soll im Folgenden versucht werden zu klären, unter welchen Voraussetzungen die 2223-Bildung beginnt. Aus der Kenntnis dieser Bedingungen können dann Aufschlüsse über die Eignung von Phasengemengen als Precursoren gezogen werden, so dass in Zukunft Precursoren hergestellt werden können, die im Silberband effektiv in 2223 umgesetzt werden können.

Als Ausgangsmaterial für diese Versuche diente ein Rohmaterial mit dem nominellen Kationenverhältnis $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1,80 : 0,33 : 1,87 : 2,00 : 3,00$, das durch Sprühyrolyse einer salpetersauren Lösung geeigneter Salze hergestellt wurde. Dieses Ausgangsmaterial wurde unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen getempert. Dieser Vorgang wird üblicherweise als Kalzinierungsglühung bezeichnet. Durch röntgenographische Untersuchungen wurde untersucht, ob bei dem jeweiligen Tempervorgang 2223 entstanden ist und welche Nebenphasen vorliegen. Mit Hilfe potentiometrischer Redox titrationen wurde der Sauerstoffgehalt der Materialien ermittelt. Die Parameter für die Kalzinierungen wurden so gewählt, dass 2223 allenfalls in geringer Menge entsteht.

Auf diese Weise können die für die 2223-Bildung erforderlichen Voraussetzungen erkannt werden. Insbesondere kann die Reaktion der bleihaltigen Nebenphasen Ca_2PbO_4 und 3321 mit 2212, die ein der 2223-Bildung zwingend vorausgehender Vorgang zu sein scheint, und ihre Auswirkungen auf eine anschließende 2223-Bildung erkannt werden.

6.2.1 Kalzinierungsglühungen

Durch Variation der Parameter der Kalzinierungsglühungen kann die Zusammensetzung des aus der Glühung hervorgehenden Precursors in gewissen Bereichen variiert werden [72]. F. Schwaigerer [77] zeigte mit einer Vielzahl von Versuchen, welche Fremdphasen unter welchen Bedingungen entstehen. Wichtige Parameter für den Kalzinierungsprozess sind demnach:

- der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ der Kalzinierungsatmosphäre für den qualitativen Phasenbestand,
- die Temperatur T für die quantitativen Verhältnisse der gebildeten Phasen,
- die Glühdauer t , die ebenfalls die Mengenverhältnisse der entstandenen Phasen und die 2223 Entwicklung steuert, und
- die Abkühlrate AR .

Variiert wurden diese Parameter im Bereich von $0\% < p(\text{O}_2) < 100\%$. Verwendet wurden dazu Argon, Gasmische aus Sauerstoff und Stickstoff im entsprechenden Verhältnis sowie Sauerstoff. In dieser Atmosphäre wurden die Ansätze mit einer Heizrate von 180 °C h^{-1} auf die jeweilige Temperatur aufgeheizt. Die Temperaturen, bei denen die Versuche durchgeführt wurden, lagen im Bereich von $760\text{ °C} < T < 885\text{ °C}$ bei einer Haltezeit von $2\text{ h} < t < 24\text{ h}$. Anschließend wurden die Proben in der kalten Zone des verwendeten Rohrofens unter der Prozessgasatmosphäre auf Raumtemperatur abgeschreckt oder mit Kühlraten im Bereich von $30\text{ °C h}^{-1} < AR < 240\text{ °C h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Abkühlen erfolgte ebenfalls unter der Prozessgasatmosphäre. Die Ansatzgröße betrug jeweils ca. 50 g.

6.2.2 Zusammenhang zwischen dem Auftreten von 2223 und dem Überschuss-Sauerstoffgehalt

Unter Variation der genannten Kalzinierungsparameter wurde, um die Bildungsbedingungen von 2223 eingrenzen zu können, eine Vielzahl von Versuchen durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in **Tabelle 6.5** zusammengestellt.

Tabelle 6.5: Parameter der durchgeführten Kalzinierungsglühungen sowie Überschuss-Sauerstoffgehalte z und röntgenographisch abgeschätzte Menge 2223 der Pulver. Dabei bedeuten (-) nicht vorhanden, (+) Nebenprodukt in geringer Menge, (++) Nebenprodukt in erheblicher Menge und (+++) Hauptkomponente.

Probe	$p(\text{O}_2)$ in %	Temperatur in °C	Haltezeit in h	Abkühlrate in °C h ⁻¹	2223	Sauerstoff- gehalt z
A1	0	760	2	30	-	0,12
A2	0	760	24	30	-	0,03
A3	8	760	13	135	-	0,45
A4	8	800	2	135	-	0,42
A5	8	800	13	135	+	0,34
A6	8	800	24	135	+	0,35
A7	8	800	13	30	+	0,43
A8	8	840	13	135	+++	0,27
A9	21	760	2	240	-	0,65
A10	21	760	24	240	-	0,58
A11	21	800	13	135	-	0,47
A12	21	840	2	240	+	0,45
A13	21	840	2	30	+	0,54
A14	21	840	24	240	++	0,32
A15	21	840	24	30	++	0,43
A16	100	845	2	abgeschreckt	-	
A17	100	885	2	abgeschreckt	-	

Die durchgeführten Versuche zeigen, dass die 2223-Entwicklung in sauerstofffreier Atmosphäre und in reinem Sauerstoff nicht einsetzt. Enthält das Prozessgas einen Sauerstoffanteil von 8 % bzw. 21 % wird unter bestimmten Bedingungen 2223-Bildung beobachtet.

In einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2) = 8 \%$ tritt bei 800 °C nach 13 h Erhitzen erstmals 2223 auf (Probe **A5**). Allerdings verläuft die 2223-Bildung bei dieser Temperatur langsam. Die ebenfalls bei 800 °C hergestellte Probe **A4** enthält nach 2 h Tempern noch kein 2223. Wird die Haltezeit bei 800 °C auf 24 h verlängert (Probe **A6**) erhöht sich der 2223-Gehalt nicht wesentlich. Die Stagnation der 2223-

Bildung bedeutet, dass bei 800 °C in $p(\text{O}_2) = 8 \%$ kein quantitativer Umsatz zu 2223 zu erreichen ist. Eine Verringerung der Abkühlrate führt, was den 2223-Anteil anbelangt, bei den Probe **A5** und **A7** zu keiner Änderung. Die Erhöhung der Temperatur auf 840 °C beschleunigt die Phasenbildung. 2223 tritt bei Probe **A8** als Hauptkomponente auf.

Bei Präparation in synthetischer Luft (Gemisch aus N_2 und O_2 mit 21 % O_2) wird bei 760 °C und 800 °C keine 2223-Bildung beobachtet. Die bei 840 °C hergestellten Pulver beinhalten dagegen 2223. Die Phasenbildung verläuft bei dieser Temperatur vergleichsweise schnell. Nach 2 h Tempern tritt bereits 2223 auf (**A12** und **A13**). Die Verlängerung der Haltezeit führt erwartungsgemäß bei den Precursoren **A14** und **A15** zu einer Erhöhung des 2223-Anteils im Precursor. Die gebildete Menge 2223 ist bei beiden Temperzeiten unabhängig von der Abkühlrate. So beinhalten die Pulver **A12** und **A13** bzw. **A14** und **A15** jeweils vergleichbare Mengen 2223. Die Ursache dafür dürfte sein, dass die Kalzinierungstemperatur sowohl bei den Proben **A6** und **A7**, **A12** und **A14** sowie bei **A13** und **A15** an der unteren Grenze des 2223-Bildungsbereiches liegt, so dass auch bei langsamem Abkühlen der Temperaturbereich, in dem 2223-Bildung stattfindet, schnell verlassen wird. Deshalb tritt bei niedriger Abkühlrate keine zusätzliche 2223-Bildung auf.

Die in den Pulvern gemäß der Summenformel $\text{Bi}_{1,80}\text{Pb}_{0,33}\text{Sr}_{1,87}\text{Ca}_{2,00}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{9,90+z}$ enthaltene Menge Sauerstoff variiert in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen. Gemessen wird der Sauerstoffgehalt der Pulver in Form des Überschuss-Sauerstoffs z . Er gibt die Menge Sauerstoff an, die zusätzlich zu der unter Zugrundelegen der Oxidationsstufen 3+ für Bi und 2+ für Pb, Sr, Ca und Cu enthaltenen Menge vorhanden ist. Wie bereits in Kapitel 6.1.1 ausgeführt, rühren Werte $z > 0$ von Pb^{4+} -Nebenphasen und (supraleitenden und nicht-supraleitenden) Cuprat-Phasen mit partiell zu Cu^{3+} oxidierten Cu-Ionen her.

Das durch Sprühpyrolyse hergestellte Ausgangsmaterial besteht aus einem Gemisch aus oxidischem Material und teilzersetzten Nitraten. Oxo- und Hydroxonitrate sowie Hydroxide sind als Komponenten ebenfalls wahrscheinlich. Für das Ausgangsmaterial wird ein z -Wert von $z = 0,09$ bestimmt. z kann hier jedoch nicht als Überschuss-Sauerstoff angesehen werden, da im Ausgangsmaterial nicht ausschließlich Oxidationen auftreten. Die Angabe von $2z = 0,18$ gibt die gesamte positive

Überschuss-Ladung bezüglich den zugrundegelegten Wertigkeiten 3+ für Bi bzw. 2+ für Pb, Sr, Ca und Cu an.

Die in Argon präparierten Proben besitzen mit $z = 0,12$ bzw. $z = 0,03$ niedrige Sauerstoffgehalte. Nach 2 h ist der Oxidationszustand der Kationen im Vergleich zum Ausgangsmaterial im Rahmen der Fehlerbreite der Titration ($\Delta z = \pm 0,02$) nahezu unverändert. Die Probe **A1** besitzt einen Überschuss-Sauerstoffgehalt $z = 0,12$, das Ausgangsmaterial $z = 0,09$. Die reduzierenden Bedingungen der Argonatmosphäre destabilisieren hohe Oxidationsstufen, so dass nach 24 h Haltezeit praktisch kein Überschuss-Sauerstoff vorhanden ist (**A2**). Wie der Rückgang der Menge Überschuss-Sauerstoff von **A1** nach **A2** zeigt, verläuft die Reduktion nicht spontan sondern benötigt eine gewisse Zeitspanne.

Steht in der Präparationsatmosphäre Sauerstoff zur Verfügung, steigt der Überschuss-Sauerstoffgehalt im Vergleich zum Ausgangsmaterial bei der Kalzinierung an. Dabei zeigt sich, dass bei vergleichbaren Temperaturen und Abkühlraten immer die im sauerstoffreicheren Gasmisch präparierte Probe den höheren Sauerstoffgehalt aufweist (**A1**, **A9** sowie **A2**, **A10** oder **A5**, **A11**).

Da das Ausgangsmaterial deutlich niedrigere Oxidationsstufen besitzt, muss aus dem geschilderten Verhalten geschlossen werden, dass im Aufheizvorgang, bei dem die Zersetzung der noch im Ausgangsmaterial vorhandenen Nitrate stattfindet, Oxidation auftritt. Die dabei entstehenden Verbindungen mit hohen Oxidationsstufen besitzen eine gewisse Stabilität. Die Stabilität dieser Verbindungen ist aus den Ergebnissen der Versuche zu erkennen, bei denen Proben bei derselben Temperatur verschieden lange getempert wurden. Der Überschuss-Sauerstoffgehalt sinkt in der Reihe bei 800 °C getemperten Probenreihe **A4**, **A5**, **A6** von $z = 0,42$ nach 2 h Erhitzen um etwa 0,08 nach 13 h Temperzeit ab. Danach bleibt der Sauerstoffgehalt konstant. Ähnliches Verhalten kann in den Reihen **A9**, **A10** bzw. **A12**, **A14** und **A13**, **A15** beobachtet werden. Dabei entsteht beim Schritt von **A4** nach **A5**, **A12** nach **A14** und **A13** nach **A15** 2223 bzw. die Menge an vorhandenem 2223 nimmt zu. Die Geschwindigkeit der Reduktion hängt von der Temperatur ab, bei der die Reaktion stattfindet. Bei 760 °C in $p(\text{O}_2) = 21\%$ gibt das System im Vergleich der Proben **A9** und **A10** 0,07 mol Sauerstoff ab. Bei 840 °C wird im Vergleich der Proben **A12** und **A14** bzw. **A13** und **A15** nahezu die doppelte Menge abgegeben.

Wird innerhalb einer in einer Atmosphäre präparierten Versuchsreihe die Temperatur unter Beibehaltung der anderen Parameter erhöht, sinkt der Sauerstoffgehalt. Hohe Temperaturen begünstigen niedrige Oxidationsstufen der Kationen. Sowohl in der in $p(\text{O}_2) = 8\%$ (**A3**, **A5**, **A8**) als auch in der in $p(\text{O}_2) = 21\%$ (z. B. **A9**, **A12**) präparierten Probereihe sinkt die in den Pulvern enthaltene Menge Überschuss-Sauerstoff bei Erhöhung der Kalzinierungstemperatur.

Die Abkühlrate beeinflusst den Überschuss-Sauerstoffgehalt ebenfalls sofern in sauerstoffhaltiger Atmosphäre gearbeitet wird. Je niedriger die Abkühlrate ist, desto höher wird der Überschuss-Sauerstoffgehalt. Die Zunahme des Überschuss-Sauerstoffs beträgt bei den in sauerstoffärmerer Atmosphäre hergestellten Probe **A6** und **A7** und bei den in sauerstoffreicherer Atmosphäre kurz getemperten Proben **A12** und **A13** ca. 20 %. Die 24 h kalzinierten Proben **A14** und **A15** zeigen bei Verringerung der Abkühlrate sogar eine Zunahme des Überschuss-Sauerstoffs um 34 %. Dabei ist die absolute Zunahme des Überschuss-Sauerstoffgehaltes unabhängig vom Stadium der Reaktion. Bei Verringerung der Abkühlrate nimmt der Sauerstoffgehalt der Pulver der 2 h und 24 h getemperten Precursoren jeweils um ca. 0,1 mol zu (**A12-A15**).

Wie aus den geschilderten Versuchen hervorgeht, koexistiert 2223 mit 2212 und den zur Reaktion zur Verfügung stehenden Nebenphasen in einem Bereich von $0,27 < z < 0,54$. In **Abbildung 6.11** sind die mittels magnetischer Messungen bestimmten Sprungtemperaturen der beiden supraleitenden Phasen eingetragen. In der Abbildung sind die Proben der hier untersuchten Versuchsreihe sowie zusätzliche Proben vergleichbarer Kalzinierungen eingezeichnet. Die Messungen zeigen, dass das in den Kalzinierungsglühungen entstehende 2223 unabhängig vom Überschuss-Sauerstoffgehalt des Pulvers eine Sprungtemperatur in der Größenordnung von $T_c \approx 108\text{ K}$ besitzt. Die Übergangstemperatur T_c von 2212 variiert dagegen stark. Sie liegt in einem Bereich von $60\text{ K} < T_c < 90\text{ K}$. Proben, die einen niedrigen Sauerstoffgehalt aufweisen, zeigen die höchsten Übergangstemperaturen, solche mit hohem Sauerstoffgehalt niedrige. Für einphasige Proben ist dieses Verhalten bekannt, z. B. [69]. Interessant ist jedoch, dass der Übergang von hohen zu tiefen Übergangstemperaturen mit steigendem Überschuss-Sauerstoffgehalt nicht kontinuierlich geschieht, wie dies für einphasige Proben zu erwarten gewesen wäre. In allen Proben, in denen 2212 und 2223 koexistieren, liegt die Sprungtemperatur von 2212 bei niedrigen Werten, so dass auch bei niedrigen z -Werten tiefe Sprungtemperaturen für 2212 erreicht werden.

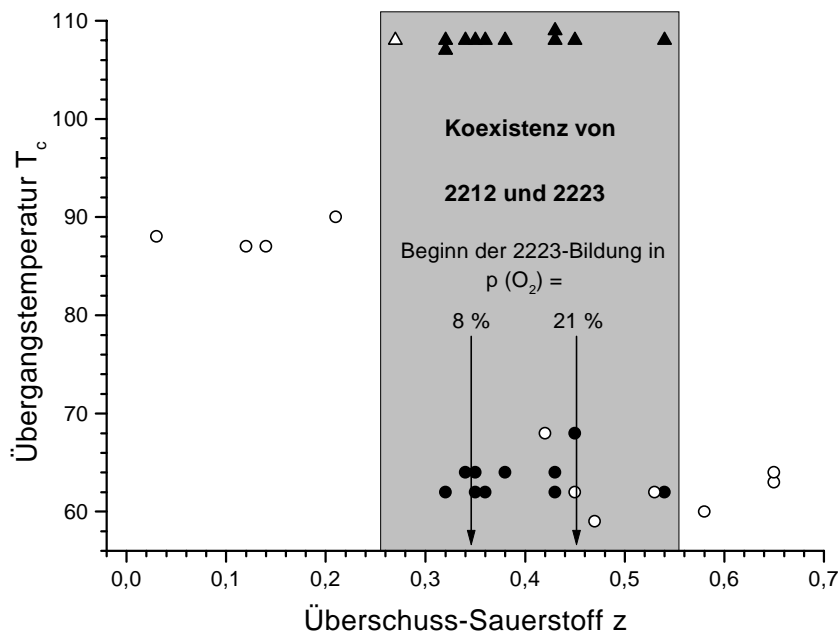


Abbildung 6.11: Koexistenzbereich von 2212 und 2223 und Übergangstemperaturen T_c von 2212 und 2223. Kreissymbole bezeichnen 2212, Dreiecke 2223. Ausgefüllte Symbole bedeuten dass die gemessenen Probe 2223 und 2212 in Koexistenz beinhalten. Proben die ausschließlich 2212 oder 2223 enthielten sind durch leere Symbole eingezeichnet. Die Pfeile zeigen den für die 2223-Bildung erforderlichen Überschuss-Sauerstoffgehalt z in $p(O_2) = 8\%$ bzw. $p(O_2) = 21\%$ an.

Die hohen z -Werte bei den Proben **A7**, **A13** und **A15** werden eindeutig durch den langsamen Abkühlvorgang hervorgerufen. D. h. beim Einsetzen und Ablauf der 2223-Bildung war der Sauerstoffgehalt der Keramik wesentlich geringer. Die untere Grenze des Koexistenzbereichs mit $z = 0,27$ wird von der Probe **A8** markiert. Bei dieser Probe ist die Reaktion zu 2223 bereits weit fortgeschritten. D. h. der Überschuss-Sauerstoffgehalt $z = 0,27$ stellt nicht die beim Einsetzen der Reaktion in der Keramik vorhandene Menge dar. Diese Probe wurde in sauerstoffhaltiger Atmosphäre aufgeheizt, so dass auch bei ihr zunächst ein wesentlich höherer Sauerstoffgehalt vorhanden gewesen sein sollte. Der beobachtete niedrige Wert stellt sich im Verlauf der Reaktion ein.

Damit lassen sich Bildungsbedingungen für 2223 formulieren: Die 2223-Bildung findet demnach in einer Atmosphäre mit 21 % O_2 bei den in **Tabelle 6.5** angegebenen Temperaturen statt, wenn das Material einen Überschuss-Sauerstoffgehalt $z \approx 0,45$ besitzt (**A12**). In Kapitel 6.1.1 wurde die 2223-Bildung in einem Bänderleiter mit

plumbathaltigem – also sauerstoffreichen – Precursor untersucht. 2223 tritt in diesem Bandleiter erstmals nach 8 h Temperzeit bei 835 °C auf. Der Überschuss-Sauerstoffgehalt beträgt in diesem Reaktionsstadium $z \approx 0,45$. Bei einem Sauerstoffanteil von 8 % O₂ in der Prozessgasatmosphäre verschiebt sich der Eintritt der 2223-Bildung zu kleineren z -Werten; sie setzt bei $z \approx 0,35$ ein (**A5**, **A6**).

Aus dieser Versuchsreihe lassen sich Präparationsbedingungen ableiten, die es erlauben Precursoren so herzustellen, dass bei weiterer thermischer Behandlung der aus solchen Precursoren gefertigten Bandleiter eine sofortige 2223-Entwicklung erwartet werden kann. Um die beim Abkühlen stattfindende Oxidation des Materials zu vermeiden, sollten solche Precursoren unabhängig von den übrigen Präparationsparametern so schnell wie möglich abgekühlt werden. Wird ein Precursor, der durch langsames Abkühlen einen hohen Überschuss-Sauerstoffgehalt besitzt, zur Präparation von 2223 erneut erhitzt, muss die durch den Abkühlvorgang gebundene Menge Sauerstoff wieder abgegeben werden. Das bedeutet zum Einen einen zusätzlichen aber vermeidbaren Prozess. Zum Anderen bewirkt die Verwendung dieses Precursors in Silberbandleitern das Risiko der Blasenbildung, da Sauerstoff durch die Silberhülle abgegeben werden muss.

6.2.3 Entstehung von Pb⁴⁺-Phasen und deren Wechselwirkung mit 2212

Im vorangegangenen Kapitel wurden die für den Beginn der 2223-Bildung maßgeblichen Bedingungen herausgearbeitet. Die Wahl der Temperatur und der Prozessgasatmosphäre bestimmt das Einsetzen der 2223-Bildung entscheidend. Ein wichtiges Kennzeichen der Materialien ist dabei der Überschuss-Sauerstoffgehalt z , da die 2223-Bildung beim untersuchten Material in Abhängigkeit von der Prozessgasatmosphäre bei einem charakteristischen z -Wert einsetzt. Der Überschuss-Sauerstoffgehalt wird entscheidend von der im Pulver enthaltenen Menge Pb⁴⁺-Phasen (Kapitel 6.1.1) beeinflusst. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den Wechselwirkungen der im Precursormaterial enthaltenen Pb⁴⁺-Phasen mit der als Hauptphase im Pulver vorliegenden 2212-Phase. Insbesondere wird die Rolle des Abkühlvorgangs im Hinblick auf die drei genannten Phasen untersucht. Als Ausgangsmaterial fand wiederum ein Sprühpyrolysat Verwendung. Dieses Material wurde jedoch im Vergleich zu dem im vorangegangenen Kapitel verwendeten Rohmaterial unter veränderten Bedingungen hergestellt und zeigte trotz identischer Nominalzusammensetzung andere Eigenschaften. So lag die positive Überschuss-

Ladung mit $2z = 0,56$ wesentlich höher als im Ausgangsmaterial der vorangegangenen Versuchsreihe ($2z = 0,18$). Die Ansatzgröße in der folgenden Versuchsreihe betrug 2 g. Die Proben wurden in einem Rohrofen unter der angegebenen Prozessgasatmosphäre 13 h erhitzt und dann in der jeweiligen Atmosphäre durch Abschrecken oder mit der aufgelisteten Abkühlrate auf Raumtemperatur abgekühlt.

Tabelle 6.6: Einfluss der Temperatur und Abkühlrate der Kalzinierungsglühung auf die Reaktion zwischen Pb^{4+} -Phasen und 2212. Die Proben wurden mit den angegebenen Parametern jeweils 13 h getempert. Die entstandene Menge Ca_2PbO_4 , 3321 und 2223 wurde röntgenographisch abgeschätzt (\pm nicht eindeutig, + kleine Menge, ++ erhebliche Menge). Die strukturellen Merkmale der stets als Hauptprodukt im Pulver enthaltenen 2212-Phase wurden ebenfalls aus den Pulverdiffraktogrammen bestimmt (o orthorhombische Aufspaltung, t tetragonal, Ü Überstrukturreflex, \pm erkennbar, + deutlich ausgeprägt). Probe B10 wurde in $p(O_2) = 1\%$ abgekühlt.

Probe	$p(O_2)$ in %	Temperatur in °C	Abkühlrate in °C h ⁻¹	Ca_2PbO_4	3321	2223	2212	Sauerstoff- gehalt z
B1	8	800	abgeschreckt	\pm	-	-	t	0,35
B2	8	800	240	+	-	-	t	0,38
B3	8	800	30	++	-	-	t	0,46
B4	8	810	abgeschreckt	\pm	-	\pm	o \pm	0,35
B5	8	810	240	\pm	-	\pm	t	0,37
B6	8	815	240	-	-	+	o+	0,35
B7	21	830	abgeschreckt	+	-	\pm	t	0,40
B8	21	830	240	++	-	\pm	t, Ü \pm	0,43
B9	21	830	30	++	+	\pm	t, Ü+	0,55
B10*	21	830	30 (1%O ₂)	\pm	-	\pm	o+	0,37
B11	21	845	abgeschreckt	\pm	-	+	o \pm	0,37
B12	21	845	240	+	-	+	t	0,45

Tabelle 6.6 fasst die Versuche zusammen. Der Anteil der Pb^{4+} -Verbindungen wurde aus den Pulverdiffraktogrammen abgeschätzt. Die bei 800 °C in einer Atmosphäre aus 92 % N₂ und 8 % O₂ präparierten Pulver **B1**, **B2** und **B3** zeigen bei Verringerung der Abkühlrate eine kontinuierliche Zunahme des Überschuss-Sauerstoffgehaltes von $z = 0,35$ auf $z = 0,46$. Damit verbunden ist eine Zunahme des Gehalts an Ca_2PbO_4 (vgl. **Abbildung 6.12** oben).

Die bei 810 °C synthetisierten Precursoren **B4** und **B5** besitzen trotz unterschiedlicher Abkühlraten vergleichbare Überschuss-Sauerstoffgehalte. Dementsprechend stimmt

* Die Probe B10 wurde in einer Atmosphäre mit $p(O_2) = 1\%$ abgekühlt. Der Ofen wurde beim Abkühlen nach Unterschreiten von 800 °C mit dem entsprechenden Gasmisch gespült.

auch die in den entsprechenden Produkten enthaltene Menge Ca_2PbO_4 nahezu überein. Kühlt man das Präparat von 810 °C mit 240 °C h^{-1} auf Raumtemperatur ab, entsteht in der Probe **B5** im Vergleich zu **B4** nur tendenziell etwas mehr Ca_2PbO_4 . Der Anstieg des Sauerstoffgehaltes im Vergleich von **B4** und **B5** fällt dem entsprechend gering aus. In beiden Proben zeigt sich bei $2\vartheta = 26,2\text{ °}$ andeutungsweise der intensive (105)-Reflex der 2223-Phase (tetragonale Indizierung, **Abbildung 6.12** Mitte). Was die Probe **B4** jedoch von der Probe **B5** unterscheidet, ist eine Verbreiterung des bei $2\vartheta = 33,1\text{ °}$ liegenden (110)-Reflexes (tetragonale Indizierung) der 2212-Phase. Diese Verbreiterung zeigt eine beginnende Aufspaltung des Reflexes an, die auf einen hohen Bleigehalt der 2212-Phase hinweist. Je höher der Bleigehalt und je niedriger der Überschuss-Sauerstoffgehalt, desto stärker verzerrt sich die 2212 Struktur orthorhombisch [26].

Die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur von 800 °C auf 810 °C bewirkt im Vergleich der Proben **B1** und **B4** offenbar ebenfalls eine Änderung der 2212-Struktur. Erhöht man die Kalzinierungstemperatur um weitere 5 °C bleibt die Verbreiterung des (110)-Reflexes bei $2\vartheta = 33,1\text{ °}$ auch beim Abkühlen erhalten. Das Pulverdiffraktogramm dieser Probe (**B6**) ist in **Abbildung 6.12** unten abgebildet. Die weitere Erhöhung der Temperatur zur Erhaltung der Verbreiterung ist aber mit einem Anwachsen des 2223-Anteils im Precursor verbunden.

Die Pulverdiffraktogramme der in synthetischer Luft präparierten Precursoren sind in **Abbildung 6.13** abgebildet. Bei Verringerung der Abkühlrate der bei 830 °C hergestellten Pulver ist bei den Proben **B7**, **B8** und **B9** die kontinuierliche Zunahme der Pb^{4+} -Phasen zu erkennen (**Abbildung 6.13** oben). Hand in Hand mit dem zunehmenden Überschuss-Sauerstoffgehalt steigt im Vergleich der abgeschreckten Probe **B7** mit der schnell abgekühlten (240 °C h^{-1}) Probe **B8** der Ca_2PbO_4 -Gehalt an. Wird nur mit 30 °C h^{-1} abgekühlt, steigt der Überschuss-Sauerstoffgehalt stark auf $z = 0,55$ an. Als zusätzliche Phase tritt die sehr bleireiche 3321-Phase auf (**B9**). Die in **B9** enthaltene 2212-Phase ist bleifrei. Bleifreies 2212 bildet eine charakteristische Überstruktur aus [78]. Die intensiven Reflexe dieser Überstruktur sind in **Abbildung 6.13** mit \ddot{U} gekennzeichnet.

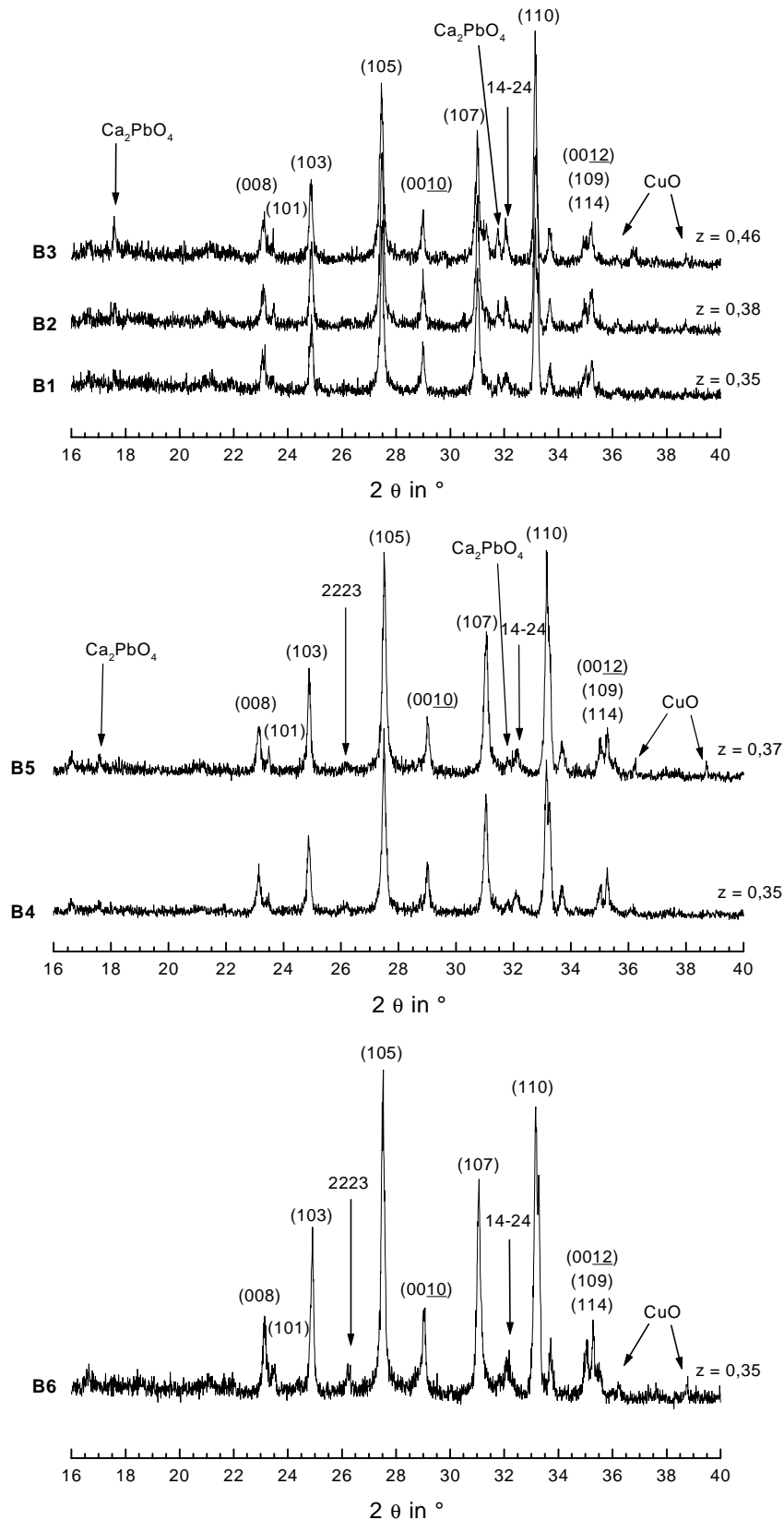


Abbildung 6.12: Pulverdiffraktogramme der in $p(\text{O}_2) = 8\%$ präparierten Precursoren der Versuchsreihe B. Die als Hauptphase auftretende 2212-Phase ist tetragonal indiziert. Charakteristische Nebenphasenreflexe sind gekennzeichnet.

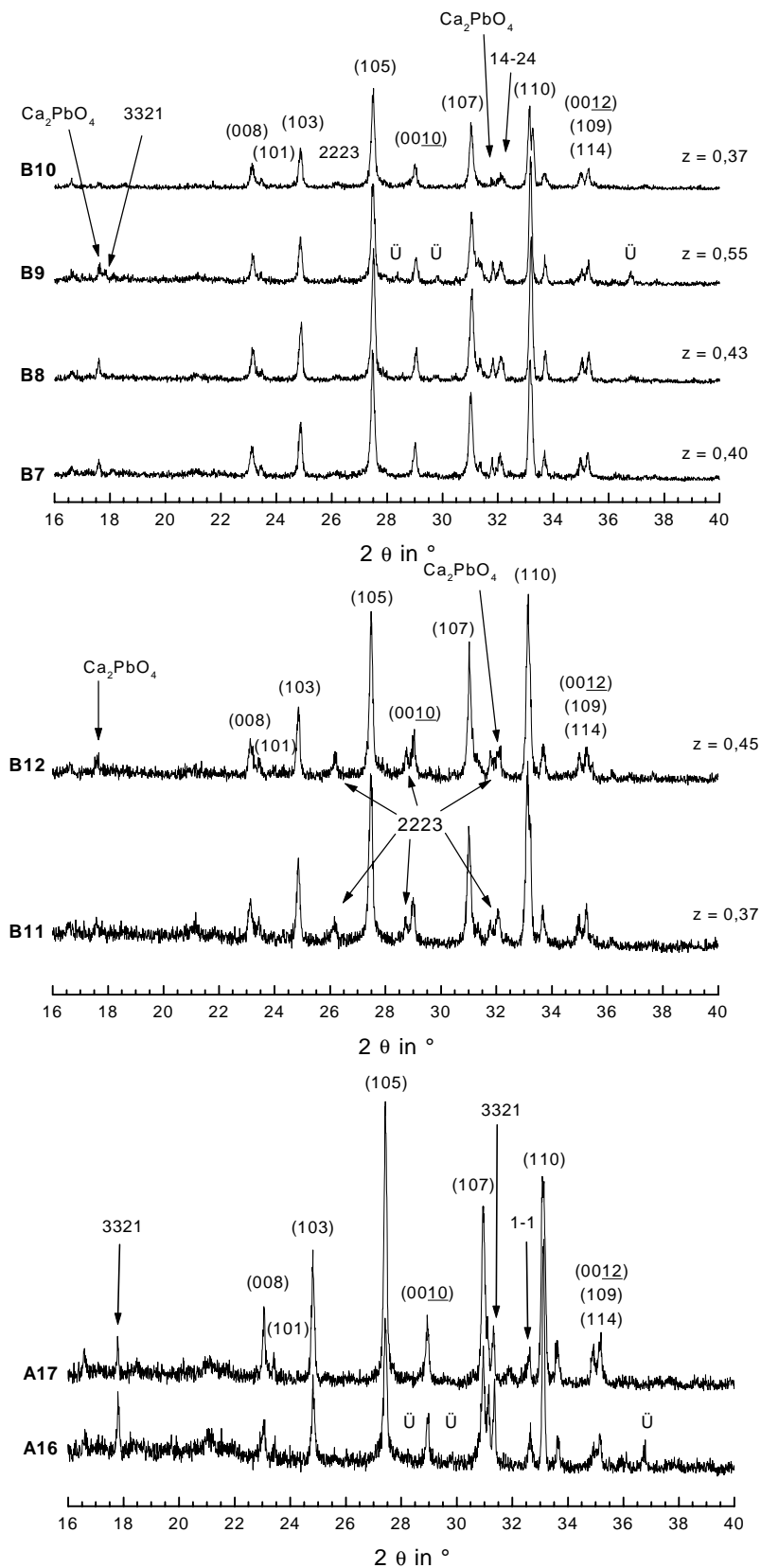


Abbildung 6.13: Pulverdiffraktogramme der in $p(\text{O}_2) = 21\%$ und in $p(\text{O}_2) = 100\%$ präparierten Precursoren der Versuchsreihe **A** bzw. **B**. Die als Hauptphase auftretende 2212-Phase ist tetragonal indiziert. Charakteristische Reflexe der Nebenphasen sind gekennzeichnet. Das Symbol Ü markiert die Reflexe der inkommensurablen Überstruktur von bleifreiem 2212 [78].

Durch Senken des Sauerstoffpartialdrucks des Prozessgases kann während des Abkühlvorgangs die Bildung der Pb^{4+} -Phasen vermieden werden. Der Atmosphärenwechsel fand statt, als beim Abkühlen eine Temperatur von 800 °C erreicht wurde. Der Ofen wurde mit einem starken Gasstrom mit einem Gemisch aus N_2 mit 1 % O_2 gespült. Sobald der gewünschte Sauerstoffpartialdruck in der Ofenabluft gemessen wurde, wurde wieder ein konstanter leichter Gasstrom eingestellt. Der Überschuss-Sauerstoffgehalt der Probe **B10** liegt nach dem langsamen Abkühlen in nicht-oxidierender Atmosphäre sogar noch etwas tiefer als bei der abgeschreckten Probe **B7**.

Durch Erhöhung der Temperatur auf 845 °C kann die Bildung von Ca_2PbO_4 unterdrückt werden, wenn die Probe am Ende der Kalzinierung abgeschreckt wird (**B11**). Eine leichte Verbreiterung des (110)-Reflexes deutet einen erhöhten Bleigehalt der 2212-Phase an (**Abbildung 6.13** Mitte). Der Abkühlvorgang lässt die 2212-Phase jedoch wieder an Blei verarmen. Der Sauerstoffgehalt steigt parallel zu einer Zunahme der im Pulver **B12** enthaltenen Menge Ca_2PbO_4 .

Die Kalzinierungen **A16** und **A17** in Sauerstoff führen auch bei abgeschreckten Proben zur Bildung großer Mengen 3321. Wird wie bei Pulver **A16** bei 845 °C geglüht, entsteht im Verlauf der Kalzinierung bleifreies 2212 mit Überstruktur. Bei Temperaturerhöhung auf 885 °C (**A17**) verschwindet die Überstruktur und der 3321-Anteil geht etwas zurück.

6.2.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Will man die Erkenntnisse dieser Versuchsreihe in Form einer Steuerung der Kalzinierung ausnutzen, können folgende Sachverhalte festgehalten werden:

- Precursoren mit orthorhombischem Pb-2212 können in $p(\text{O}_2) = 8\%$ nur durch Abschrecken am Ende der Kalzinierung oder mit Beimengung von 2223 hergestellt werden. Wird nicht abgeschreckt, tritt zwangsläufig Ca_2PbO_4 auf. In $p(\text{O}_2) = 21\%$ kann Pb-2212 auch durch Abschrecken nur mit Beimengung beträchtlicher Mengen 2223 hergestellt werden.
- Niedrige Abkühlraten fördern in $p(\text{O}_2) = 21\%$ die Bildung von 3321. Es entsteht bleifreies tetragonales Bi-2212 mit Überstruktur. Die Präparation in reinem

Sauerstoff führt ebenfalls zur Bildung von 3321. Bei tiefen Temperaturen entsteht bleifreies Bi-2212 mit Überstruktur. Bei hohen Temperaturen kann, wenn die Probe abgeschreckt wird, auch in Sauerstoff eine gewisse Bleimenge in 2212 eingebaut werden. Es entsteht dann tetragonales 2212 ohne Überstruktur.

- Wird die oxidierende sauerstoffreiche Atmosphäre während des Abkühlvorgangs durch eine sauerstoffarme Atmosphäre ersetzt, verlaufen auch langsame Abkühlvorgänge ohne Oxidation. Die in der orthorhombischen Pb-2212-Phase enthaltene Bleimenge wird nicht freigesetzt.

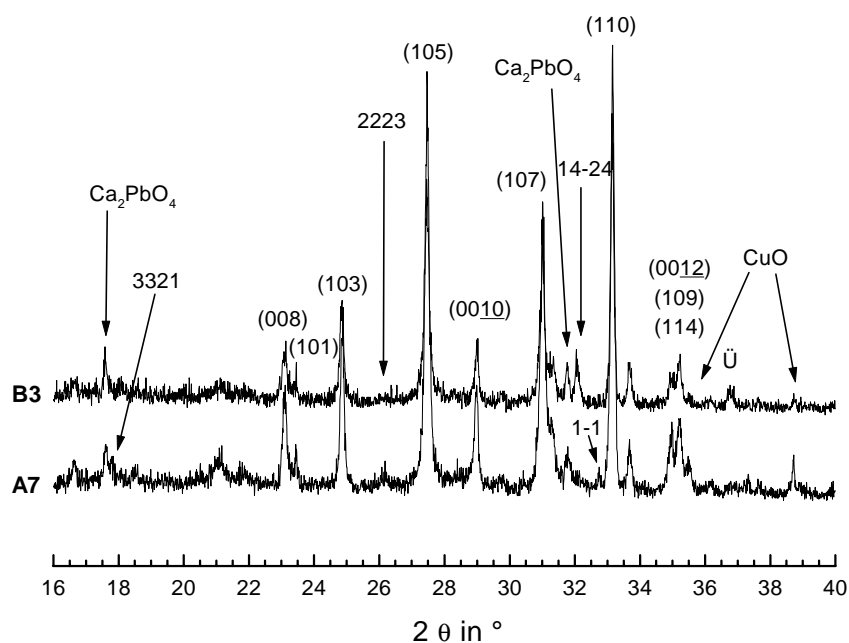


Abbildung 6.14: Vergleich zweier Proben der Versuchsreihe A und B. Die unterschiedlichen kupferhaltigen Nebenphasen sind deutlich zu erkennen.

Aus den geschilderten Versuchen kann abgeleitet werden, dass die Bildung von bleihaltigem orthorhombischem Pb-2212 eine Voraussetzung für die 2223-Bildung ist. Die Versuchsreihen **A1** bis **A17** und **B1** bis **B12** zeigen, unter welchen Bedingungen der Bleieinbau und die 2223 Bildung stattfinden können. Nur wenn Pb-2212 vorhanden ist, kann 2223 entstehen. Formal muss zu Pb-2212 „CaCuO₂“ addiert werden um 2223 zu erhalten. Als Calcium- und Kupferquelle können verschiedene Nebenphasen fungieren. Dabei kann das Entstehen der Nebenphasen auch vom

verwendeten Ausgangsmaterial abhängen. Exemplarisch sind in **Abbildung 6.14** die Pulverdiffraktogramme je einer Probe der Versuchsreihe **A** und **B** abgebildet. Obwohl die Proben **A7** und **B3** vergleichbar hergestellt wurden und ähnliche Überschuss-Sauerstoffgehalte besitzen, enthält die Probe **B3** als wichtigste kupferhaltige Phasen 14-24 und etwas CuO, während die Probe **A7** kein 14-24 sondern 1-1 enthält. Im Vergleich zur Probe **B3** enthält **A7** deutlich mehr CuO.

Das erstmalige Auftreten von 2223 in den beiden mit unterschiedlichen Materialien durchgeführten Versuchsreihen zeigt, dass die 2223 Bildung trotz unterschiedlicher Nebenphasenbestände in den Reihen **A** und **B** unter ähnlichen Bedingungen abläuft. In $p(\text{O}_2) = 8\%$ tritt in der Versuchsreihe **A** 2223 erstmals bei einer Kalzinierungstemperatur von 800 °C auf. In der Reihe **B** sind 810 °C erforderlich. Vergleicht man die Überschuss-Sauerstoffgehalte der Proben zeigt sich, dass in beiden Fällen bei Eintritt der 2223-Bildung der Überschuss-Sauerstoffgehalt in der Größenordnung von $z \approx 0,35$ liegt. In $p(\text{O}_2) = 21\%$ liegt der Wert, wenn man die mit einer Abkühlrate von 240 °C h^{-1} gekühlten Proben vergleicht, im Bereich von $z \approx 0,45$. Diese Übereinstimmung der Werte zeigt, dass der Sauerstoffgehalt der Keramik ein Hinweis auf eine bevorstehende 2223-Bildung ist. Dieser Parameter scheint die 2223-Bildung unabhängig vom Ausgangsmaterial und daher unabhängig vom Reaktionsweg anzeigen zu können.

Der Überschuss-Sauerstoffgehalt ist dabei in entscheidendem Maße vom Vorhandensein von Pb^{4+} -Phasen abhängig. Da das Auftreten und die Menge dieser Phasen in komplexer Art und Weise von den gewählten Präparationsparametern, insbesondere der Abkühlrate, abhängen, ist der Überschuss-Sauerstoffgehalt dann bezüglich der 2223-Bildung ein aussagefähiger Parameter, wenn abgeschreckte Proben untersucht werden. Trotz der Komplexität der Beziehungen zwischen 2212, Pb-2212 und den Pb^{4+} -Phasen Ca_2PbO_4 und 3321 kann im Rahmen der Kalzinierungsglühung das Verhältnis der einzelnen Phasen zueinander gesteuert werden.

7 Versuche an (Bi,Pb)-2223-Bandleitern

Um die im Kapitel 6 erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Entstehung der 2223-Phase und der Entwicklung der Stromtragfähigkeit überprüfen und ausnutzen zu können, wurden drei Strategien zur Steigerung der kritischen Ströme an Bandleitern untersucht.

Dazu wurden in der ersten Versuchsreihe zwei Einkernleiter mit identischen Abmessungen und Precursoren von gleicher chemischer Zusammensetzung aber unterschiedlichem Nebenphasenbestand untersucht. Die zweite Untersuchung vergleicht zwei Multifilamentleiter miteinander. Einer der beiden Leiter enthielt einen durch einen zusätzlichen Tempersschritt nachbehandelten und im Vergleich zum Ursprungszustand in seiner Reaktivität gesteigerten Precursor, während der andere das ursprüngliche kommerziell erhältliche Material enthielt. Anhand des reaktiveren Materials wird untersucht, in wie weit die Variation der Prozessparameter der einzelnen Glühungen eines dreistufigen TMB-Prozesses Einfluss auf die Stromtragfähigkeit nimmt. In einer dritten Versuchsreihe wurde die Reaktivität und Entwicklung der Stromtragfähigkeit von Bandleitern mit Precursoren untersucht, die durch Nachbehandlung eines Ausgangsprecursors verschiedene Mengen von Pb^{4+} -Phasen und 2223 enthielten. Insbesondere wurde dabei die Rolle von Glühungen in Atmosphären mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken untersucht.

Dazu wurden alle Bandleiter nach ihrer Herstellung verschiedenen thermomechanischen Behandlungen (TMB) unterzogen. Darunter versteht man eine Folge von Temper- und Pressvorgängen. Dabei wird die 2212-Phase mit den im Precursor befindlichen Nebenphasen zu 2223 umgesetzt. Die Pressvorgänge bewirken eine Verdichtung und Texturierung des Materials. Nach den Tempersritten wurde der kritische Strom der Bandleiterproben bei 77 K im Eigenfeld bestimmt. Nach Abziehen der Silberhülle konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie der Reaktionsverlauf und die Anwesenheit von Nebenphasen dokumentiert werden.

Zur Charakterisierung der Bandleiter wurden nach eingehenden Testglühungen sogenannte Matrix-Glühprogramme ausgearbeitet. Darunter ist folgendes Vorgehen zu verstehen: Nach Abschluss von Testglühungen werden mit einer gewissen Menge von Bandleiterabschnitten verschiedene sinnvoll erscheinende Glühungen durchgeführt. Nach deren Abschluss werden die einzelnen Ansätze aufgeteilt. Proben,

die verschiedenen ersten Tempervorgängen unterworfen wurden, werden gepresst und unterschiedlichen zweiten Glühungen unterzogen. Nach erneutem Teilen der Ansätze können dritte und gegebenenfalls auch vierte oder weitere Glühungen durchgeführt werden. Nach jedem Tempersschritt werden die Stromtragfähigkeit und der Umsatz zu 2223 bestimmt. Mit Hilfe solcher Permutationen von Tempervorgängen kann eine große Menge von Daten zur Charakterisierung der Bandleiter und zur Optimierung der Prozessparameter gewonnen werden.

7.1 Einkernleiter mit Precursoren mit unterschiedlichem Nebenphasenbestand

Die beiden Einkernleiter **EK1** und **EK2** beinhalten unterschiedliche Precursoren. Der Leiter **EK1** wurde bereits zu Untersuchungen zur Phasenbildung in Kapitel 6.1.2 und zur Entwicklung der Stromtragfähigkeit in Kapitel 6.1.4 herangezogen. Der Bandleiter **EK2** ähnelt dem in Kapitel 6.1.1 untersuchten. Er besitzt jedoch etwas abweichende Geometrie, auch der Nebenphasenbestand der Precursoren unterscheidet sich etwas. Der Precursor des Leiters **EK2** beinhaltet kein 3321. Beide Leiter wurden mit derselben Umform-Prozedur gefertigt, so dass die Bandleiterherstellung als Ursache für unterschiedliche Charakteristika der Bandleiter auszuschließen ist.

7.1.1 Herstellung und Charakterisierung der Precursoren

Beide Precursoren besitzen die Zusammensetzung $\text{Bi}_{1,80}\text{Pb}_{0,33}\text{Sr}_{1,87}\text{Ca}_{2,00}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{9,9+z}$. Sie wurden aus einem durch Sprühpyrolyse hergestellten Ausgangsmaterial durch Tempern unter verschiedenen Bedingungen synthetisiert. Ausgehend von den Ergebnissen der Kapitel 6.2.2 und 6.2.3 konnten die Präparationsbedingungen so gewählt werden, dass in den Precursoren **P1** und **P2** kein 2223 auftrat. Die Synthese von **P1** erfolgte in Ar-Atmosphäre. Die Aufheizrate betrug 300 °C h^{-1} . Nach 24 h Haltezeit bei 760 °C kühlte die Probe mit einer Abkühlrate von 240 °C h^{-1} auf Raumtemperatur ab. **P2** wurde mit 180 °C h^{-1} auf 800 °C erwärmt und nach 13 h mit einer Kühlrate von 135 °C h^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Tempervorgang fand in $p(\text{O}_2) = 21\%$ statt. In **Abbildung 7.1** sind die Pulverdiffraktogramme der Precursoren abgebildet. Wie zu erwarten war, unterscheiden sich die Precursoren deutlich. Neben der in beiden Fällen als Hauptkomponente vorliegenden 2212-Phase treten unterschiedliche Nebenphasenbestände auf.

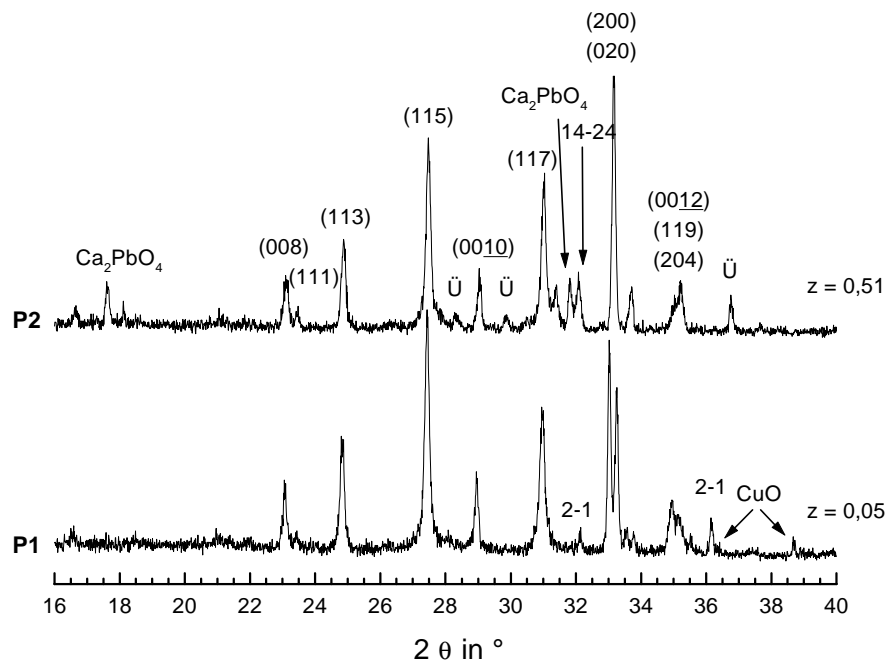


Abbildung 7.1: Pulverdiffraktogramme der Precursoren **P1** und **P2**. Das als Hauptphase auftretende 222 ist orthorhombisch indiziert. Intensive Nebenphasenreflexe sind gekennzeichnet. Ü markiert Reflexe der inkomensurablen Überstruktur von bleifreiem Bi-2212 [78].

Precursor **P1** enthält neben Pb-2212 CuO und 2-1 als Nebenphasen. Die zur Bildung von 2223 formal benötigte Menge „CaCuO₂“ ist in den beiden Nebenphasen 2-1 und CuO gebunden. Der Überschuss-Sauerstoffgehalt ist mit $z = 0,05$ niedrig. Der in synthetischer Luft präparierte Precursor **P2** enthält sauerstoffreiche Nebenphasen und, wie die Überstruktur-Reflexe anzeigen, bleifreies Bi-2212. Dementsprechend ist der Sauerstoffgehalt mit $z = 0,51$ vergleichsweise hoch. Zur Bildung von 2223 aus 2212 und den Nebenphasen wird in diesem Material „Pb_{0,33}CaCuO₂“ benötigt. Die Nebenphasen Ca₂PbO₄ und 14-24 beinhalten jedoch die Elemente Pb, Ca, Cu, O und Sr. Das kann entweder bedeuten, dass die im Precursor enthaltene Menge Bi-2212 Sr-defizitär ist, oder dass aus den vorhandenen Nebenphasen im Verlauf der nachfolgenden 2223-Bildung eine gewisse Menge 2212 neu gebildet werden muss, ehe die Reaktion vollständig zu 2223 verlaufen kann. Dabei erscheint die erstgenannte Möglichkeit eher unwahrscheinlich, da die Zusammensetzung des Ansatzes mit Bi_{1,80}Pb_{0,33}Sr_{1,87}Ca_{2,00}Cu_{3,00} im Vergleich zur Nominalzusammensetzung von 2212 bereits Sr-defizitär ist.

Die in den beiden Precursoren als Hauptphase enthaltene 2212-Phase zeigt unterschiedliche Eigenschaften. In **P1** liegt sie orthorhombisch vor. Die (200)- und (020)-Reflexe bei $2\vartheta = 33,1^\circ$ und $33,3^\circ$ sind deutlich voneinander getrennt. In **P2** liegen sie deckungsgleich aufeinander. Die Gitterkonstanten von in **P1** und **P2** vorliegendem 2212 sind in **Tabelle 7.1** aufgelistet.

Tabelle 7.1: Gitterkonstanten, Übergangstemperaturen und Pinningeigenschaften der in den Pulvern **P1** und **P2** gebildeten 2212 Phase. Der Überschuss-Sauerstoffgehalt und die Präparationsbedingungen sind ebenfalls angegeben.

Precursor	Präparationsbedingungen	Gitterkonstanten	Sauerstoffgehalt	$T_c(2212)$ in K	Pinning
P1	760 °C, 24 h, Ar	a = 5,415 Å b = 5,378 Å c = 30,77 Å	z = 0,05	98 K	nein
P2	800 °C, 13 h, 21 % O ₂	a = 5,391 Å b = 5,391 Å c = 30,71 Å	z = 0,51	64 K	ja

Neben struktureller Merkmale unterscheiden sich die in den Precursoren entstandenen 2212-Phasen auch in den magnetischen Eigenschaften. So zeigt 2212 aus **P2** Pinning-Eigenschaften. In der Suszeptibilitätsmessung ist eine deutliche Aufspaltung zwischen ZFC- und FC-Signal zu erkennen (**Abbildung 7.2**). Die diamagnetische Abschirmung erreicht aber bei **P2** deutlich schlechtere Werte als bei **P1**. **P1** zeigt so gut wie keine Aufspaltung zwischen ZFC- und FC-Ast der Messung. Der Zyklus aus Erwärmen und Abkühlen wird praktisch reversibel durchlaufen. Die Sprungtemperaturen der in den beiden Pulvern gebildeten 2212-Phase unterscheiden sich deutlich. Der aus Versuchen an einphasigem 2212 bekannte Gang einer mit sinkendem Überschuss-Sauerstoffgehalt und steigendem Bleigehalt ansteigenden Übergangstemperatur [69, 70] wird auch hier gefunden. Obwohl die Überschuss-Sauerstoffgehalte über die gesamte Probe mitteln, also 2212 und die jeweiligen Nebenphasen erfasst werden, zeigen die magnetischen Messungen der beiden Pulver in Verbindung mit der Pulverdiffraktometrie, dass die 2212-Phase in beiden Fällen deutlich unterschiedliche Bleigehalte und Sauerstoffgehalte besitzt.

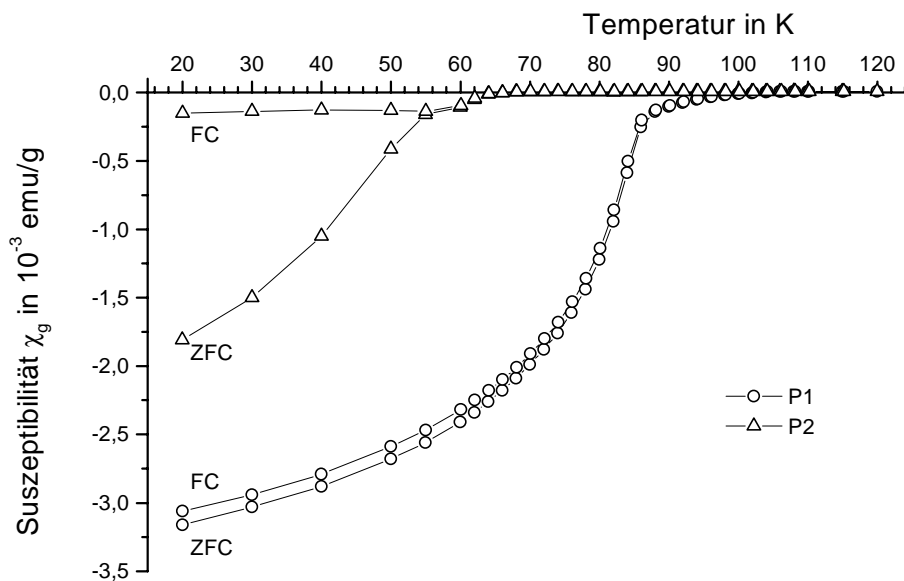


Abbildung 7.2: Messung der magnetischen Suszeptibilität der Precursoren **P1** und **P2**. Die Messung wurde bei einer magnetischen Flußdichte von $B = 1 \text{ mT}$ durchgeführt.

Mit Hilfe des PIT-Prozess wurden die Precursoren **P1** und **P2** zu Bandleitern verarbeitet. Der Einkernleiter **EK1** beinhaltet Precursor **P1**, **EK2** wurde mit Pulver **P2** hergestellt.

7.1.2 Thermomechanische Behandlung der Leiter

Die Anwendung verschiedenartiger thermomechanischer Behandlungen gibt die Möglichkeit, die Precursoren hinsichtlich ihrer Reaktivität und der Entwicklung der Stromtragfähigkeit der aus ihnen hergestellten Bandleiter zu charakterisieren. Dazu wurden die Bandleiter zunächst einer einstufigen TMB unterzogen. Die Temperschritte von 15 h Dauer wurden in einem Gasgemisch aus 92 % N_2 und 8 % O_2 durchgeführt. Diese Testglühungen liefern Informationen über die Geschwindigkeit der 2223-Bildung. Die unterschiedliche Stabilität der verschiedenartigen in den Pulvern enthaltenen Nebenphasen lassen unterschiedliche Reaktivitäten erwarten, wie der Vergleich zwischen **EK1** und einem Bandleiter, der **EK2** ähnelt, (Kapitel 6.1) zeigt. In der Versuchsreihe in Kapitel 6.1 wurde die Temperatur konstant gehalten und die Temperzeit variiert. In den jetzt mit **EK1** und **EK2** durchgeführten Glühungen soll bei gleicher Glühzeit der Einfluss der Temperatur untersucht werden. Da die Bandleiter mit demselben Umformprogramm hergestellt wurden, sollte unterschiedliches

Reaktionsverhalten oder die Entwicklung unterschiedlicher Stromtragfähigkeiten nur durch die verschiedenen Precursoren verursacht werden.

Der Reaktionsumsatz zu 2223 zeigt bei beiden Bandleitern bei Temperaturerhöhung unterschiedliches Verhalten (**Abbildung 7.3**). In **EK1** nimmt der 2223-Gehalt bei Temperaturerhöhung von 818 °C auf 830 °C von 18 % auf 82 % zu. Die Zunahme erfolgt im untersuchten Temperaturintervall kontinuierlich, nahezu linear. Im Fall von **EK2** steigt der 2223-Gehalt zunächst auch linear von 23 % 2223 bei 818 °C auf 44 % bei 826 °C an. Eine weitere Temperaturerhöhung führt jedoch zu keiner Steigerung

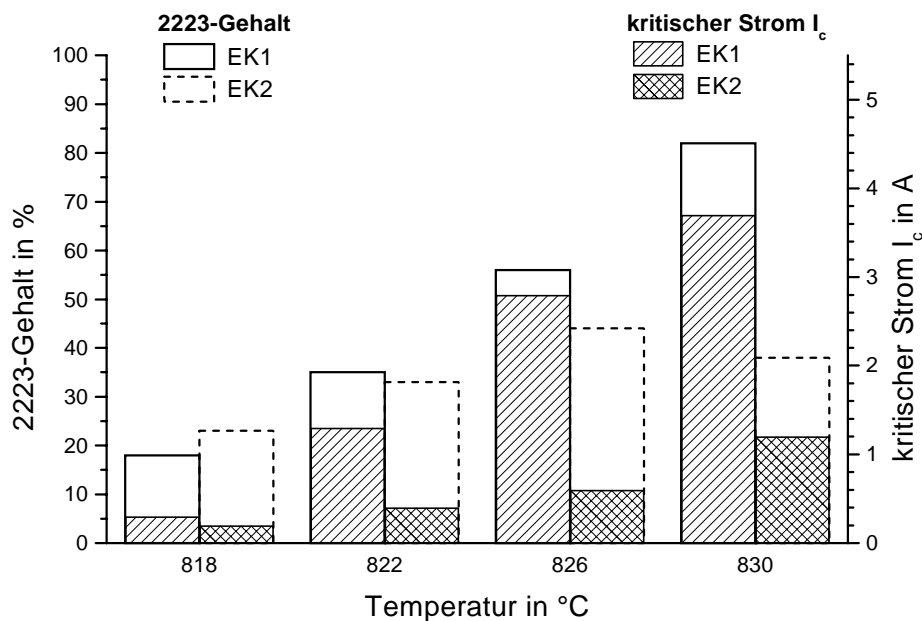


Abbildung 7.3: 2223-Gehalt und kritische Ströme der Einkernleiter **EK1** mit Precursor **P1** und **EK2** mit Precursor **P2** nach 15 h Glühen bei unterschiedlichen Temperaturen. Getempert wurde in einer Atmosphäre mit $p(\text{O}_2) = 8 \%$.

des Umsatzes. Es tritt Stagnation auf. **EK2** unterscheidet sich von **EK1** noch in einem zweiten Punkt. Bei Temperaturerhöhung verläuft bei **EK1** die Umsatzsteigerung wesentlich schneller als bei **EK2**. Zwar weist **EK2** nach einer Glühung bei 818 °C im Vergleich zu **EK1** einen etwas höheren 2223-Gehalt auf, doch ist der geringe Reaktionsvorsprung bereits bei 822 °C aufgebraucht. **EK1** und **EK2** liegen gleich auf. Bei weiterer Temperaturerhöhung verläuft die Phasenentwicklung von **EK1** deutlich schneller.

Beide Bandleiter zeigen bereits nach dem Tempervorgang bei 818 °C eine geringe Stromtragfähigkeit. Obwohl der Umsatz nur ca. 20 % beträgt, haben sich bereits Strompfade, die einen Stromfluss in der Größenordnung von wenigen 100 mA erlauben, auf der gesamten Probenlänge gebildet. Bei Erhöhung der Temperatur und der damit verbundenen Steigerung des Umsatzes steigt bei **EK1** der nach den Glühungen gemessene kritische Strom beinahe linear an. Bei **EK2** ist bis auf die höchste Temperatur ein Anstieg der Stromtragfähigkeit parallel zur Umsatzsteigerung zu beobachten. Bei 830 °C stagniert die 2223-Bildung; der kritische Strom steigt aber weiter an. Die beiden Bandleiter zeigen eine unterschiedliche Abhängigkeit zwischen der im Bandleiter gebildeten Menge 2223 und dem gemessenen Transportstrom. **EK1** benötigt einen geringen Umsatz um vergleichsweise hohe Ströme zu transportieren.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein auf drei Temperschritte basierendes Matrix-Glühprogramm (vgl. Einleitung Kapitel 7) für die Bandleiter entworfen. Als Temperzeiten wurden für die erste und zweite Glühung 20 h bzw. 30 h gewählt. Die Dauer der dritten Glühung war variabel. Als Basis diente ein Ausgangswert von 40 h. Alternativ dazu wurde ohne zuvor auf Raumtemperatur abzukühlen eine zweite Glühphase bei 796 °C an den Tempervorgang angehängt. Diese zweite Glühphase dauerte ebenfalls 40 h. Um den Einfluss der Glühdauer weiter zu untersuchen, wurde als letzte Variante die Temperzeit der zweiphasigen dritten Glühung auf 60 h + 60 h verlängert. Die Temperaturen der Glühungen wurden in einem Bereich $818\text{ °C} < T < 830\text{ °C}$ variiert.

Die Ergebnisse der Matrix-Glühprogramme sind in **Abbildung 7.4** dargestellt. Dabei zeigt **Abbildung 7.4** links die Ergebnisse nach den verschiedenen dritten Glühungen der dreistufigen TMB. In Form von Histogrammen gibt die Abbildung Auskunft darüber, wie viele **verschiedene** dreistufige Tempervorgänge einen Strom im auf der Abszisse aufgetragenen Bereich ergaben. Der Bandleiter **EK1** zeigt im Vergleich zu **EK2** deutlich höhere kritische Ströme. **EK1** erzielte Werte im Bereich von $17\text{ A} < I_c < 28\text{ A}$. Die Mehrzahl der Proben erreichte einen kritischen Strom zwischen 26 A und 27 A. Die auffällige Verteilung der kritischen Ströme in zwei Gruppen zwischen $17\text{ A} < I_c < 20\text{ A}$ und $23\text{ A} < I_c < 28\text{ A}$ wird von den unterschiedlichen dritten Glühungen verursacht. Alle Proben der Gruppe mit der besseren Stromtragfähigkeit wurden mit zweiphasigen dritten Temperschritten hergestellt. Es war aber kein signifikanter Unterschied zwischen zeitlich kurzen und langen (40 h + 40 h bzw. 60 h + 60 h) dritten Glühungen festzustellen. Wird die Absenkung der Temperatur am Ende der dritten Glühung

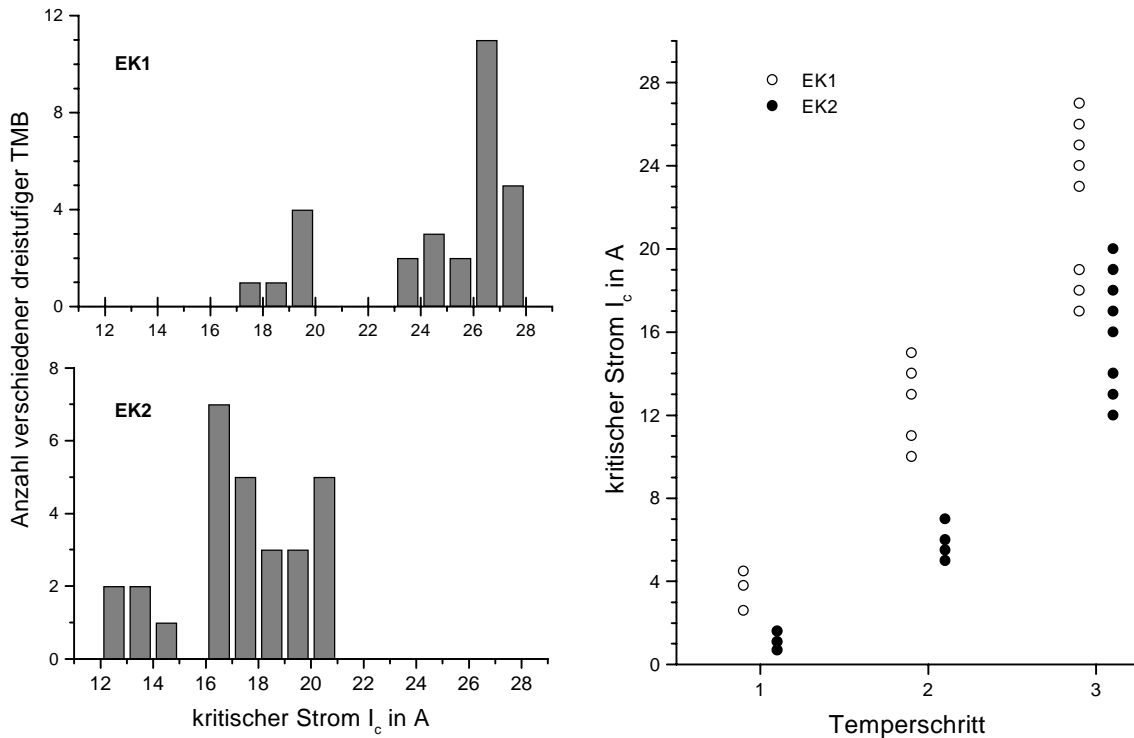


Abbildung 7.4: Ergebnisse der Matrix-Glühprogramme der Bandleiter **EK1** und **EK2**. Die kritischen Ströme der beiden Bandleiter nach den dritten Glühungen sind links in Form von Histogrammen dargestellt. Die Entwicklung der Stromtragfähigkeit im Fortgang der TMB zeigt die rechte Abbildung.

weggelassen, werden deutlich schlechtere Stromtragfähigkeiten erreicht ($I_c < 20$ A). Ohne diese Absenkung verschlechtern sich die Ströme um ca. 30%! Als Ursache für die Verbesserung der kritischen Ströme durch eine bestimmte Verweilzeit bei Temperaturen knapp unterhalb der Bildungstemperatur von 2223 wird eine Verminderung von winzigen 2201-Ausscheidungen an den Korngrenzen von 2223, die häufig bei der Synthese von 2223 auftreten, diskutiert [79, 80]. Auch Sintervorgänge, die zu einer weitergehenden Verdichtung der 2223-Keramik führen, sind denkbar.

Der Einkernleiter **EK2** trägt deutlich weniger Strom als **EK1**. Seine Stromtragfähigkeit liegt im Bereich von $12 \text{ A} < I_c < 21 \text{ A}$. Die Mehrzahl der Proben erreicht einen kritischen Strom zwischen $16 \text{ A} < I_c < 17 \text{ A}$. Auch hier sind die schlechtesten Proben diejenigen, die ohne Temperaturabsenkung am Ende der dritten Glühung präpariert wurden. Die Verlängerung der beiden Glühphasen in der dritten Glühung von 40 h auf 60 h hat keinen eindeutigen Effekt.

In **Abbildung 7.4** ist rechts die Entwicklung der Stromtragfähigkeit im Verlauf der Präparationsschritte dokumentiert. Nach den verschiedenen ersten Glühungen zeigen die beiden Bandleiter den Testglühungen vergleichbare Stromtragfähigkeiten. Nach den zweiten Glühungen werden Ströme im Bereich von $10\text{ A} < I_c < 15\text{ A}$ (**EK1**) bzw. $5\text{ A} < I_c < 7\text{ A}$ (**EK2**) erreicht. **EK1** verdoppelt von Tempersschritt zu Tempersschritt seine Stromtragfähigkeit nahezu. Eine Ausnahme bilden, wie bereits ausgeführt, die Glühprogramme, in denen im dritten Tempersschritt auf eine Temperaturabsenkung verzichtet wird. Im Falle von **EK2** steigt die Stromtragfähigkeit vom ersten zum zweiten Schritt etwa um einen Faktor sechs an. Es werden aber nur Ströme im Bereich von $5\text{ A} < I_c < 7\text{ A}$ erreicht. Lässt man die dritten Glühungen ohne Temperaturabsenkung außer acht, ist die Steigerung von der zweiten zur dritten Glühung groß. **EK2** verdreifacht seine kritischen Ströme vom zweiten zum dritten Prozessschritt, erreicht aber die Stromtragfähigkeit von **EK1** nicht.

7.1.3 Magnetische Eigenschaften der Bandleiter EK1 und EK2

Um die Ursache der im Vergleich zu **EK2** besseren Stromtragfähigkeit von **EK1** herauszufinden wurden die magnetischen Eigenschaften der Proben untersucht. **Abbildung 7.5** zeigt die Suszeptibilitätsmessungen der beiden Bandleiter. Beide

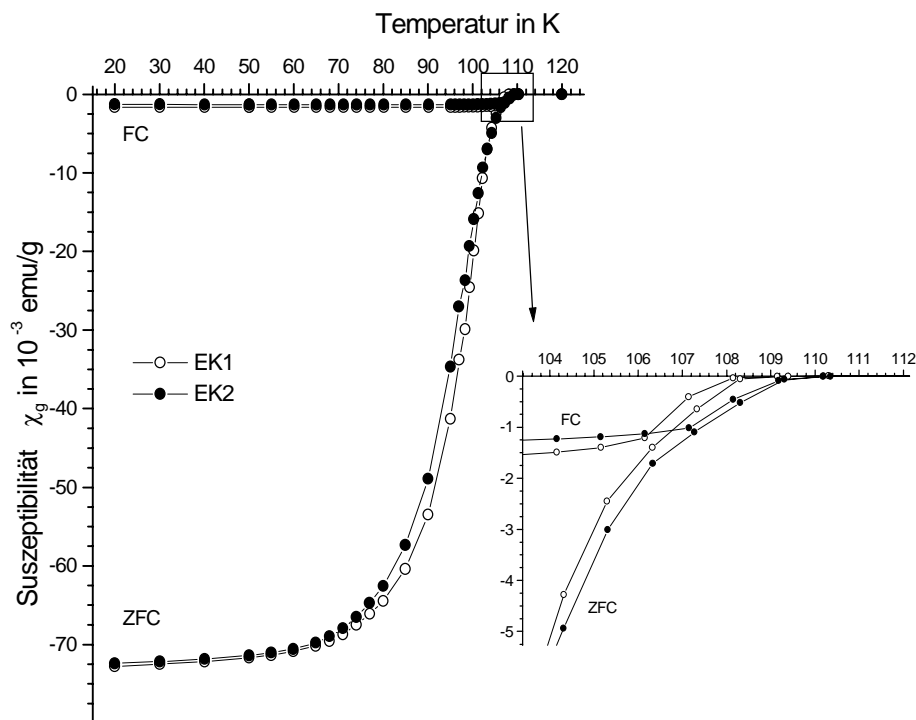


Abbildung 7.5: Suszeptibilitätsmessungen zweier typischer Proben der Bandleiter **EK1** und **EK2** nach der dritten Glühung. Die Messung wurde bei einer magnetischen Flussdichte von $B = 1$ mT durchgeführt.

Kurven liegen praktisch deckungsgleich. Die Übergangstemperaturen der Bandleiter unterscheiden sich ebenfalls kaum. Dabei zeigt der Bandleiter mit den schlechteren elektrischen Eigenschaften tendenziell eher eine höhere Übergangstemperatur. Auch die Irreversibilitätstemperaturen, also die Temperaturen, bei der die ZFC- und FC-Äste der Suszeptibilitätskurve auseinanderlaufen, sind fast identisch.

7.1.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die Vielzahl der durchgeführten Prozessvarianten zeigt, dass beide Bandleiter unterschiedliche maximale Stromtragfähigkeiten erzielen. Die unterschiedlichen

Stromtragfähigkeiten rühren vom unterschiedlichen Precursormaterial her. Nach den verschiedenen ersten Temperschritten zeigt sich die unterschiedliche Reaktivität der Precursoren. In **EK1** findet die 2223-Bildung im Vergleich zu **EK2** schneller statt. Nach einem Pressschritt mit einem Pressdruck von 1,2 GPa und den nachfolgenden zweiten Glühungen lagen die Bandleiter vom Reaktionsumsatz her jedoch auf vergleichbarem Niveau. Nach den dritten Glühungen waren alle Proben fast einphasig. Geringste Mengen 2212 konnten in den Diffraktogrammen unabhängig von den Glühprogrammen und vom Precursormaterial erkannt werden. Die in den beiden Bandleitern gebildeten 2223-Phasen unterscheiden sich qualitativ nicht voneinander. Die magnetischen Messungen zeigen beinahe identische Ergebnisse für **EK1** und **EK2**. Damit dürfte, wie Ergebnisse von F. Schwaigerer zeigen [77], die Ursache für die besseren Stromtragfähigkeiten in einem in **EK1** besser ausgebildeten Gefüge liegen. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass Bandleiter, die einen hohen Gehalt an Pb^{4+} -Phasen besitzen, dazu neigen, im Verlauf der TMB ein poröses Gefüge auszubilden [81]. Die Bildung von Poren könnte daher in **EK2** eine den Strom begrenzende Ursache sein.

Mit Hilfe lichtmikroskopisch untersuchter Schiffe von Querschnitten der Bandleiter **EK1** und **EK2** wurden die für die Stromtragfähigkeit relevanten Querschnitte der Supraleiterkeramik bestimmt. Im Falle von **EK1** betrug sie $105000 \mu\text{m}^2$, bei **EK2** war sie mit $110000 \mu\text{m}^2$ nur unwesentlich größer. Damit ergibt sich für **EK1** eine maximale kritische Stromdichte von 26 kA cm^{-2} . Der Einkernleiter **EK2** erreicht Werte von 19 kA cm^{-2} .

7.2 Multifilamentleiter mit kommerziellem und modifiziertem Precursor

Ein von der Firma Merck KGaA käuflich erhältlicher (Bi,Pb)-2223-Precursor wurde von der Vacuumschmelze GmbH zu einem 55-Filamentleiter verarbeitet. Etwa 500 g dieses Precursors wurden durch geeignete Glühungen in seinem Phasenbestand verändert. Dabei wurde der Phasenbestand so variiert, dass das Material bereits geringe Mengen 2223 enthält. Geeignete Reaktionsbedingungen um den Precursor in diesen Zustand zu versetzen, konnten aus den Ergebnissen der Versuche aus Kapitel 6.2.2 und 6.2.3 abgeleitet werden. Aus diesem modifizierten Precursor wurde ebenfalls von der Vacuumschmelze GmbH mit denselben Prozess-Parametern ein

zweiter Multifilamentleiter produziert. Der Vergleich der beiden Leiter zeigt, ob sich ein Reaktionsfortschritt in Richtung der 2223-Bildung für die elektrischen Transporteigenschaften der Bandleiter günstig auswirkt oder schadet.

7.2.1 Herstellung des modifizierten Precursors und Vergleich mit dem Ausgangszustand

Der von der Firma Merck hergestellte und käuflich erhältliche (Bi,Pb)-2223-Precursor hat die Zusammensetzung $\text{Bi}_{1,80}\text{Pb}_{0,33}\text{Sr}_{1,87}\text{Ca}_{2,00}\text{Ca}_{3,00}\text{O}_{9,9+z}$. Er wird im Folgenden mit **P3** bezeichnet und besteht im Wesentlichen aus Bi-2212, Ca_2PbO_4 und 14-24. Geringe Mengen von 3321 könnten ebenfalls enthalten sein. Sein Überschuss-Sauerstoffgehalt beträgt $z = 0,55$. 500 g dieses Precursors **P3** wurden durch eine zweite Kalzinierungsglühung in ihrem Phasenbestand verändert. Der Precursor **P3** wurde 5 h bei 830 °C in einer Atmosphäre mit $p(\text{O}_2) = 8\%$ getempert. Details der Präparation sind in [77] veröffentlicht. Der aus dieser Glüfung erhaltene Precursor **P4** wies mit $z = 0,38$ einen deutlich verminderten Überschuss-Sauerstoffgehalt auf. In den in **Abbildung 7.6** dargestellten Pulverdiffraktogrammen ist das beinahe vollständige Verschwinden der Reflexe von Ca_2PbO_4 zu erkennen. Die inkommensurable

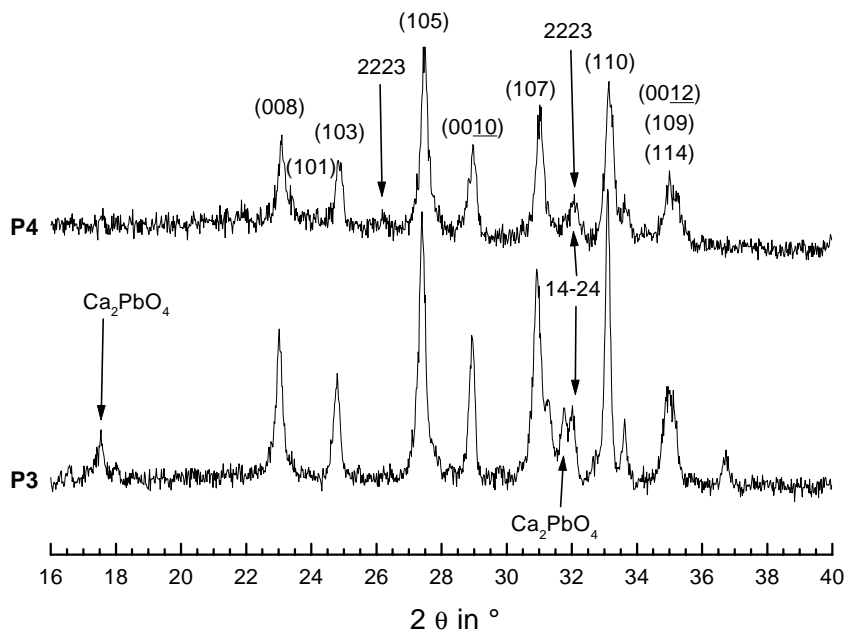


Abbildung 7.6: Pulverdiffraktogramme des ursprünglichen (**P3**) und modifizierten Precursors (**P4**). Die Reflexe von Bi-2212 sind tetragonal indiziert, charakteristische Nebenphasenreflexe gekennzeichnet.

Überstruktur von Bi-2212 verschwindet ebenso. In Verbindung mit dem verminderten Sauerstoffgehalt des Precursors kann von einem weit fortgeschrittenen Einbau von Blei in 2212 ausgegangen werden. Das Auftreten von 2223 kann durch den bei $2\theta = 26,2^\circ$ erscheinenden Reflex erkannt werden. Eine Suszeptibilitätsmessung des Precursors **P4** zeigt für $T < 108$ K ein diamagnetisches Signal, so dass die Anwesenheit von 2223 als eindeutig bewiesen gelten kann.

Aus den Precursoren **P3** und **P4** wurden von der Vacuumschmelze GmbH die beiden 55-Filamentleiter **MF1** (Precursor **P3**) und **MF2** (**P4**) hergestellt.

7.2.2 Vergleich der beiden Multifilamentleiter im Rahmen der TMB

Die beiden Bandleiter **MF1** und **MF2** wurden unter identischen Bedingungen einer dreistufigen TMB unterzogen. Die Glühungen fanden in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2) = 8\%$ statt. Aus Testglühungen ergab sich für die beiden Leiter eine günstige Prozess-Temperatur von 822°C . Die erste Glühung dauerte 15 h. Die zweite Glühung wurde in zwei Varianten durchgeführt. Nach 25 h bei 822°C wurde entweder sofort mit der natürlichen Abkühlrate des verwendeten Ofens auf Raumtemperatur abgekühlt oder eine zweite Glühphase bei 798°C für weitere 25 h angehängt. Die Glühdauer für den dritten Tempersschritt bei 822°C betrug 40 h. Auch dieser Prozess-Schritt wurde in zwei Varianten mit und ohne Temperaturabsenkung auf 798°C 40 h durchgeführt. Die Proben der Leiter **MF1** und **MF2**, die bereits in der zweiten Glühung mit der zweiphasigen zweiten Glühung behandelt wurden, wurden auch in der dritten Glühung mit Temperaturabsenkung prozessiert. **Abbildung 7.7** fasst die Ergebnisse der TMB an **MF1** und **MF2** zusammen.

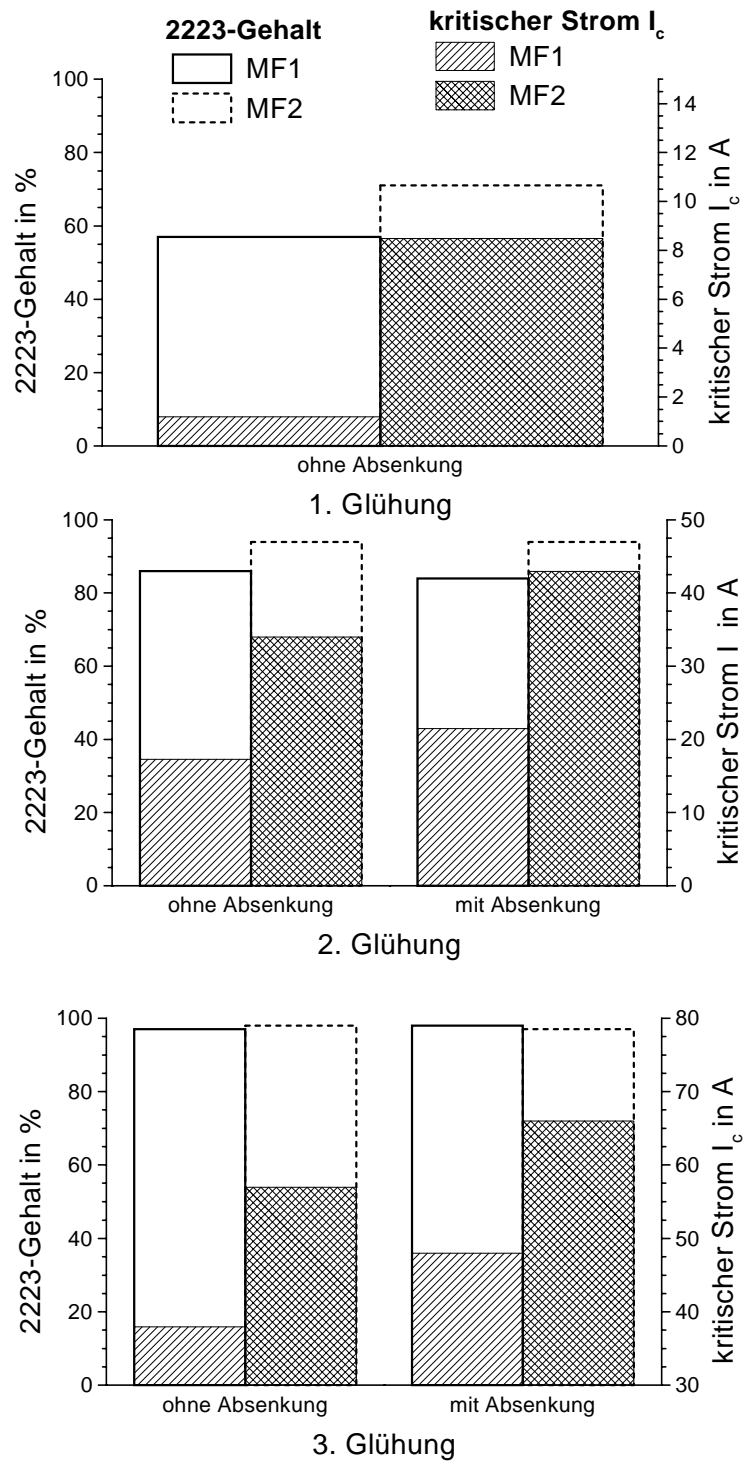


Abbildung 7.7: Ergebnisse der TMB der Multifilamentleiter **MF1** und **MF2**. Dargestellt sind die 2223-Gehalte der Bandleiter nach den jeweiligen Temperschritten (offene Balken) und die erreichten kritischen Ströme (ausgefüllte Balken). Ausgehend von der ersten Glühung wurden zwei verschiedene zweite und dritte Glühungen durchgeführt.

Nach der ersten Glühung zeigen sich Unterschiede in der Reaktivität der beiden Bandleiter. Der Bandleiter **MF1** mit dem ursprünglichen Precursor **P3** reagiert – wie erwartet – langsamer als der Bandleiter **MF2** mit Precursor **P4**, der durch die Nachkalkinierung in seinem Reaktionsverlauf weiter fortgeschritten ist. Nach 15 h Tempern bei 822 °C erreicht der Bandleiter **MF2** mit Precursor **P4** bereits einen Umsatz von 70 %. **MF1** mit **P3** erreicht nur 60 % (**Abbildung 7.7**, oben). Die kritischen Ströme der beiden Bandleiter unterscheiden sich stark. **MF1** erreicht 1,3 A, **MF2** 8,5 A. Die durch die Nachkalkinierung gesteigerte Reaktivität äußert sich nicht nur durch höheren Umsatz, sondern auch durch für das frühe Prozessstadium hohe kritische Ströme.

Die Untersuchungen in Kapitel 7.1.2 haben die positiven Auswirkungen einer Temperaturabsenkung am Ende der dritten Glühung gezeigt. Um den Einfluss solcher Temperaturabsenkungen im Verlauf der TMB zu untersuchen, wurden die Proben der beiden Bandleiter nach identischen ersten Glühungen auf verschiedene zweite Glühungen verteilt, die nach Ablauf der Temperzeit mit und ohne Temperaturabsenkung durchgeführt wurden. In **Abbildung 7.7** sind in der Mitte die Ergebnisse nach den zweiten Glühungen dargestellt. Bei keinem der beiden Bandleiter zeigt sich ein Einfluss der Temperaturabsenkung auf den nach der Glühung beobachteten 2223-Gehalt der keramischen Filamente. **MF1** erreicht unabhängig von der Temperaturabsenkung einen Umsatz von 85 %. **MF2** zeigt einen höheren Umsatz von 95 %. Die Temperaturabsenkung zeigt aber bei beiden Leitern deutlichen Einfluss auf die Stromtragfähigkeit. **MF2** mit dem modifizierten Precursor **P4** trägt nach der zweiten Glühung mit Temperaturabsenkung einen Strom von 43 A. Im Vergleich zu **MF1** (21 A) ist die Stromtragfähigkeit beinahe doppelt so groß. Auch ohne Temperaturabsenkung ist sie mit 34 A zu 17 A um 100 % größer.

Auch die dritten Temperschnitte wurden mit und ohne Temperaturabsenkung durchgeführt. Die Dauer des Glühschritts betrug 40 h. Die Dauer der eventuellen Absenkung wurde ebenso lang gewählt. Von **MF1** und **MF2** wurden jeweils die Proben, die bereits in der zweiten Glühung ohne Absenkung prozessiert wurden, erneut ohne Temperaturabsenkung getempert. Die schon zuvor mit Absenkung präparierten Proben wurden mit einer zweistufigen dritten Glühung präpariert. Bei allen Proben wird am Ende der TMB ein nahezu vollständiger Reaktionsumsatz beobachtet. Die geringen Unterschiede liegen im Fehlerbereich der durch Pulverdiffraktometrie erzielbaren Genauigkeit. In allen Diffraktogrammen konnten

geringste Mengen 2212-Phase erkannt werden. Große Unterschiede zeigen sich jedoch erneut bei den kritischen Strömen der Bandleiter. Die ohne Temperaturabsenkung präparierten Proben von **MF1** erreichten Ströme von 38 A. **MF2** mit dem modifizierten Pulver **P4** ist in der Lage nach einer identischen TMB mit 57 A knapp 40 % mehr Strom zu transportieren. Wird mit Temperaturabsenkung am Ende des zweiten und dritten Tempervorgangs gearbeitet, erhöhen sich bei beiden 55-Filamentleitern die kritischen Ströme. Sie liegen bei 66 A für **MF2** und 48 A für **MF1**. Damit erreicht **MF2** erneut um 30 % bessere Werte.

7.2.3 Variation der TMB des Bandleiters MF2

Die Versuche, in denen die Bandleiter **MF1** und **MF2** miteinander verglichen wurden, haben einen deutlichen Einfluss der TMB auf die erreichten kritischen Ströme gezeigt. Positiv wirkte sich das Einführen einer Temperaturabsenkung bereits am Ende der zweiten Glühung aus. Durch Variation bestimmter Parameter der TMB soll in der folgenden Versuchsreihe Einfluss auf die Phasenbildung und Entwicklung der Stromtragfähigkeit genommen werden.

Von besonderem Interesse ist dabei der erste Tempersschritt der TMB. Der Bandleiter mit dem modifizierten Precursor **P4** zeigt eine höhere Reaktivität als der Standardprecursor **P3**. Die hohe Reaktivität des Bandleiters wirkt sich bevorzugt in den frühen Reaktionsstadien aus. Deshalb wurden mit dem 55-Filamentleiter **MF2** vier verschiedene erste Glühungen durchgeführt. Ausgangspunkt war eine Standardglühung bei 818 °C. Die Dauer dieser Glühung betrug 15 h. Variiert wurden die Aufheizraten. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 1200 °C h⁻¹, 300 °C h⁻¹ und 75 °C h⁻¹ auf die Zieltemperatur erhitzt. Als vierte Variante wurde nach schnellem Aufheizen (1200 °C h⁻¹) und 15 h Halten bei 818 °C eine Temperaturabsenkung auf 798 °C für weitere 15 h Dauer durchgeführt.

Die aus diesen Glühungen hervorgegangenen Bandleiterproben wurden nach einem Pressschritt (1,2 GPa) jeweils auf zwei verschiedene zweite Glühungen verteilt. In beiden Fällen betrug die Temperatur dieser zweiten Glühungen 822 °C. Die Dauer dieses Temperschritts war 25 h. Nach Ablauf dieser Zeitspanne wurde der Ofen entweder abgeschaltet oder eine Temperaturabsenkung auf 798 °C an die Glühung angefügt und erst nach weiteren 25 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Aufheizrate betrug in beiden Fällen 1200 °C h⁻¹. Sie wurde nicht variiert, da die Reaktivität der

Proben bei der zweiten Glühung bereits merklich zurückgegangen sein sollte. Die nach der ersten Glühung gebildete 2223-Menge setzt die Reaktivität herab.

Die aus diesen acht verschiedenen Prozessen hervorgehenden Proben wurden nach einem zweiten Pressschritt (1,2 GPa) auf zwei unterschiedliche dritte Glühungen verteilt, so dass am Ende der TMB 16 verschieden behandelte Proben untersucht werden konnten. Bei der dritten Glühung wurde mit 1200 °C h^{-1} auf 822 °C aufgeheizt. Nach Ablauf von 40 h wurde in der ersten Variante der Glühung eine Temperaturabsenkung auf 798 °C von 40 h Dauer an die Glühung angehängt. Im Vergleich dazu wurde als zweite Variante langsam linear mit einer Abkühlrate von 10 °C h^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt.

Ein in der ersten Glühung mit 1200 °C h^{-1} aufgeheizter und in der ersten, zweiten und dritten Glühung ohne Temperaturabsenkung prozessierter Leiter wurde als zusätzlicher Vergleich hergestellt.

In **Abbildung 7.8** sind die 2223-Gehalte der Proben und die nach den jeweiligen Temperschritten erzielten kritischen Ströme der Bandleiter aufgetragen. Offene Balken zeigen darin den Umsatz, die ausgefüllten Balken die Ströme an. Die Pfeile deuten an, wie die Proben nach den ersten und zweiten Glühungen auf die folgenden verteilt wurden.

Die Proben erzielten nach den ersten Glühungen Ströme zwischen 4 A und 7 A. Von jeder Tempervariante wurden drei Proben gemessen. Bei allen vier Tempervarianten waren die Schwankungen zwischen den Einzelmessungen groß. Die in **Abbildung 7.8** oben dargestellten Ströme zeigen daher eher tendenziell den Einfluss der TMB-Varianten: So steigt die Stromtragfähigkeit mit Abnahme der Aufheizrate leicht an. Ursache dafür dürfte sein, dass durch niedrige Aufheizraten ein längeres Verweilen in dem Temperaturbereich, in dem die Voraussetzungen für einen Stromtransport geschaffen werden, erreicht wird. Dieser Temperaturbereich ist, wie die dargestellten 2223-Gehalte zeigen, nicht unbedingt identisch mit einem für die 2223-Bildung günstigen Bereich. Die Umsätze der drei mit verschiedenen Aufheizraten präparierten Proben schwanken zwischen 30 % und 40 %. Im Vergleich zur schnell aufgeheizten und dann mit der natürlichen Abkühlrate hergestellten Probe zeigt die mit einer 15 stündigen Temperaturabsenkung präparierte Probe eindeutig höheren Umsatz und bessere elektrische Transporteigenschaften.

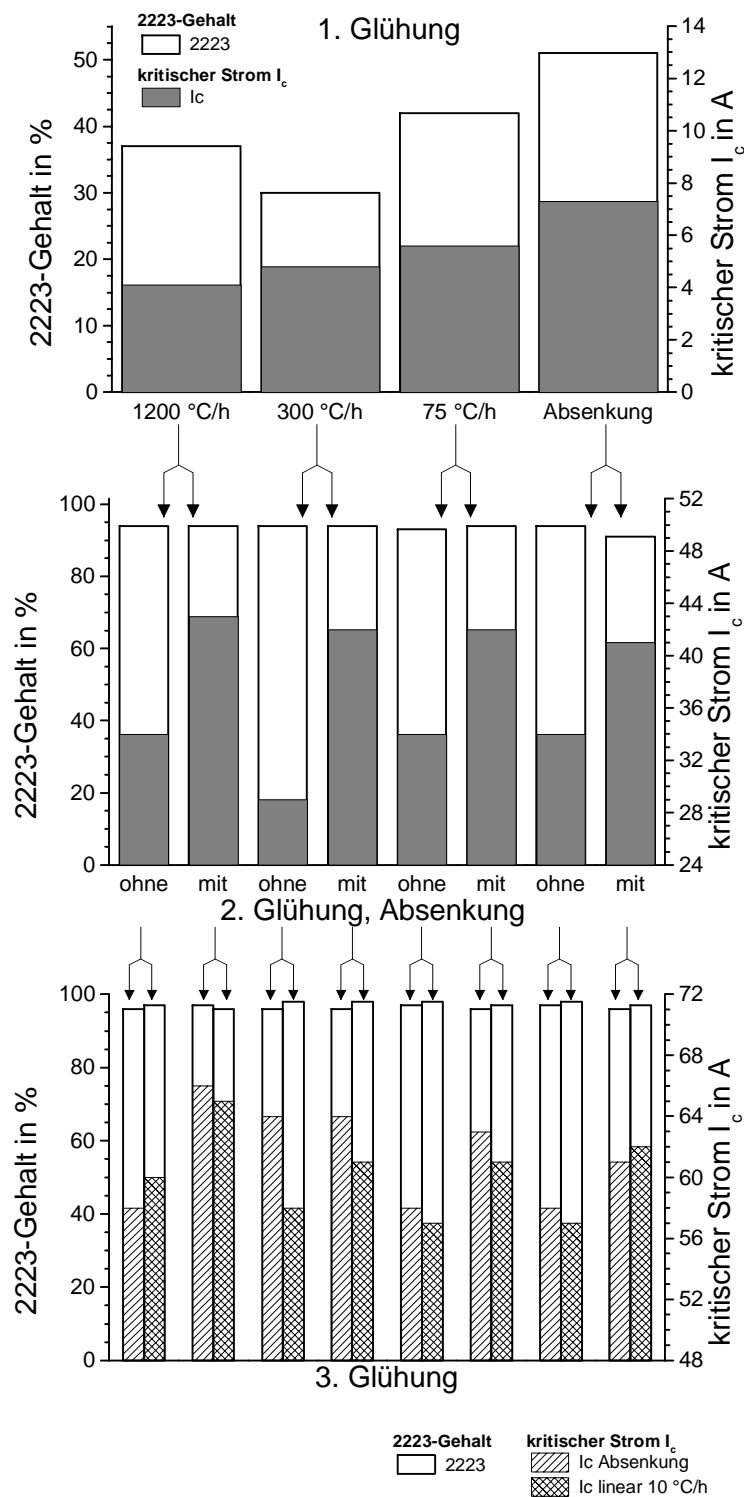


Abbildung 7.8: TMB des 55-Filamentleiters **MF2**. 1. Glühung bei 818 °C, 15 h. Variation der Aufheizrate zwischen 75 °C h⁻¹ und 1200 °C h⁻¹. Zusätzlich dazu wurde eine Temperaturabsenkung am Ende der Glühung durchgeführt. Zweite Glühung 822 °C, 25 h. Untersucht wurde der Einfluss einer Temperaturabsenkung am Ende der Glühung. Dritte Glühung 822 °C, 40 h. Am Ende der Glühung wurde eine Temperaturabsenkung angehängt oder langsam mit 10 °C h⁻¹ abgekühlt.

Nach den zweiten Glühungen erreichen alle Proben unabhängig von ihrer Präparation einen Umsatz von ca. 95 % (**Abbildung 7.8**, Mitte). Die erzielten Ströme variieren stark in Abhängigkeit von den Parametern der zweiten Glühung. Sie liegen in einem Bereich von $29 \text{ A} < I_c < 43 \text{ A}$. Alle Proben, die mit einer Temperaturabsenkung am Ende der zweiten Glühung hergestellt wurden zeigen im Vergleich zu den ohne Absenkung behandelten Proben 20 % bis 30 % größere Ströme. Eine eindeutige Abhängigkeit von den zuvor durchgeführten ersten Glühungen kann nicht gefunden werden.

Am Ende der TMB war der 2223-Gehalt bei allen Proben größer als 95 %. Die erzielten kritischen Ströme sind neben den Umsätzen in **Abbildung 7.8** unten dargestellt. Nach Abschluss der dritten Glühung zeigen sich Unterschiede in den Stromtragfähigkeiten. Der Vergleich zwischen einem langsamen Abkühlvorgang mit 10 °C h^{-1} und einer am Ende der Glühung durchgeführten Temperaturabsenkung zeigt, dass der langsame Abkühlvorgang meist geringfügig niedrigere Stromtragfähigkeiten bewirkt. Der zuvor erwähnte Vergleichsleiter, der am Ende der zweiten und dritten Glühung schnell auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, erreichte eine Stromtragfähigkeit von 57 A. Alle in **Abbildung 7.8** dargestellten Ergebnisse zeigen nach der dritten Glühung höhere Werte. Das zeigt, wie wichtig ein langsamer Abkühlvorgang oder eine Temperaturabsenkung für die elektrischen Transporteigenschaften der supraleitenden Bandleiter ist.

Vergleicht man die in der zweiten Glühung jeweils mit und ohne Temperaturabsenkung hergestellten Proben, zeigt sich, dass die Temperaturabsenkung am Ende der zweiten Glühung zu verbesserten Stromtragfähigkeiten nach der dritten Glühung führt. In keinem Fall hat sich durch die Hinzunahme des „Tieftemperaturschrittes“ in der zweiten Glühung die nach der dritten Glühung erzielte Stromtragfähigkeit verschlechtert. Im Gegensatz zur zweiten Glühung, nach deren Abschluss kein Effekt der ersten Glühung auf die kritischen Ströme festzustellen war, zeigen sich nach Abschluss der TMB auf Variation der ersten Glühung zurückzuführende Schwankungen: Voraussetzung dafür scheint zu sein, dass die zweite Glühung mit Absenkung durchgeführt wird. Die erzielten Ströme nehmen mit einer Verringerung der Aufheizrate der ersten Glühung eindeutig ab. Auch die bereits in der ersten Glühung mit einer Temperaturabsenkung prozessierten Proben zeigen eher schlechtere Stromtragfähigkeiten. Wird die Temperaturabsenkung in der zweiten

Glühung weggelassen, zeigt sich keine eindeutige Korrelation mit den Variationen der ersten Glühung.

7.2.4 Einfluss der TMB auf die magnetischen Eigenschaften des Leiters MF2

Das vorangegangene Kapitel 7.2.3 hat gezeigt, wie mit Hilfe von Variationen der TMB die kritische Stromstärke des Bandleiters **MF2** gesteigert werden kann. Für die gesteigerte Stromtragfähigkeit kann, wie im Folgenden gezeigt wird, eine durch die Variation der TMB bedingte Verbesserung der Kontakte zwischen den einzelnen supraleitenden Kristalliten verantwortlich gemacht werden. Ob die Verbesserung der Kornkontakte auf das in der Literatur [79, 80] beschriebene Verschwinden von an 2223-Korngrenzen vorhandenen 2201-Ausscheidungen zurückzuführen ist, kann mit den magnetischen Messungen nicht geklärt werden. In diesem Experiment wurden zwei verschieden behandelte Bandleiter miteinander verglichen. Die als Referenz-Glühung bezeichnete TMB beinhaltete folgende Prozessschritte:

- Aufheizen mit 1200 °C h^{-1} auf 818 °C , Haltezeit 15 h, Abkühlen auf Raumtemperatur
- Pressen mit 1,2 GPa
- Aufheizen mit 1200 °C h^{-1} auf 822 °C , Haltezeit 25 h, Abkühlen auf Raumtemperatur
- Pressen mit 1,2 GPa
- Aufheizen mit 1200 °C h^{-1} auf 822 °C , Haltezeit 40 h, Abkühlen auf Raumtemperatur

Die Abkühlvorgänge fanden mit der natürlichen Abkühlrate des Ofens statt. Ein solcher Abkühlvorgang dauert ca. sieben Stunden. Nach dieser TMB erreichte der Bandleiter einen kritischen Strom $I_c = 57\text{ A}$.

Im Vergleich dazu wurde ein Bandleiter mit folgender „optimierter“ TMB untersucht.

- Aufheizen mit 1200 °C h^{-1} auf 818 °C , Haltezeit 15 h, Abkühlen auf Raumtemperatur
- Pressen mit 1,2 GPa
- Aufheizen mit 1200 °C h^{-1} auf 822 °C , Haltezeit 25 h, Temperaturabsenkung auf 798 °C , Haltezeit 25 h, Abkühlen auf Raumtemperatur
- Pressen mit 1,2 GPa
- Aufheizen mit 1200 °C h^{-1} auf 822 °C , Haltezeit 40 h, Temperaturabsenkung auf 798 °C , Haltezeit 40 h, Abkühlen auf Raumtemperatur

Der Bandleiter erzielte nach dieser TMB eine um 9 A höhere Stromtragfähigkeit. Die Messung der remanenten Magnetisierung der verschieden behandelten Bandleiter zeigt **Abbildung 7.9**, oben. Die in Kapitel 4.3 beschriebene Separation der inter- und intragranularen Anteile der Magnetisierung ist in **Abbildung 7.9** unten durchgeführt. Die Peaklagen der durch die Sättigung der inter- und intragranularen Magnetisierung hervorgerufenen Peaks sind in **Tabelle 7.2** aufgelistet.

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Separation der inter- und intragranularen Anteile der remanenten Magnetisierung zweier verschieden behandelte Bandleiter. Die Messungen wurden bei 5 K durchgeführt und auf eine Probenmenge von 1 g normiert.

Prozessschritt	intergranularer Ringstrom			intragranularer Ringstrom			krit. Strom in A
	$\log(\mu_0 H)$	$\mu_0 H$ in mT	m_{rem} in 10^{-3} Am^2	$\log(\mu_0 H)$	$\mu_0 H$ in mT	m_{rem} in 10^{-3} Am^2	
Referenz							
1. Glühung	0,61	4,07	0,57	1,92	83,2	2,50	4
2. Glühung	1,17	14,7	1,05	1,92	83,2	5,53	34
3. Glühung	1,24	17,3	1,07	1,92	83,2	6,67	57
optimiert							
1. Glühung	0,61	4,07	0,57	1,92	83,2	2,50	4
2. Glühung	1,24	17,3	2,93	1,92	83,2	6,66	43
3. Glühung	1,30	20,0	2,87	1,92	83,2	7,04	66

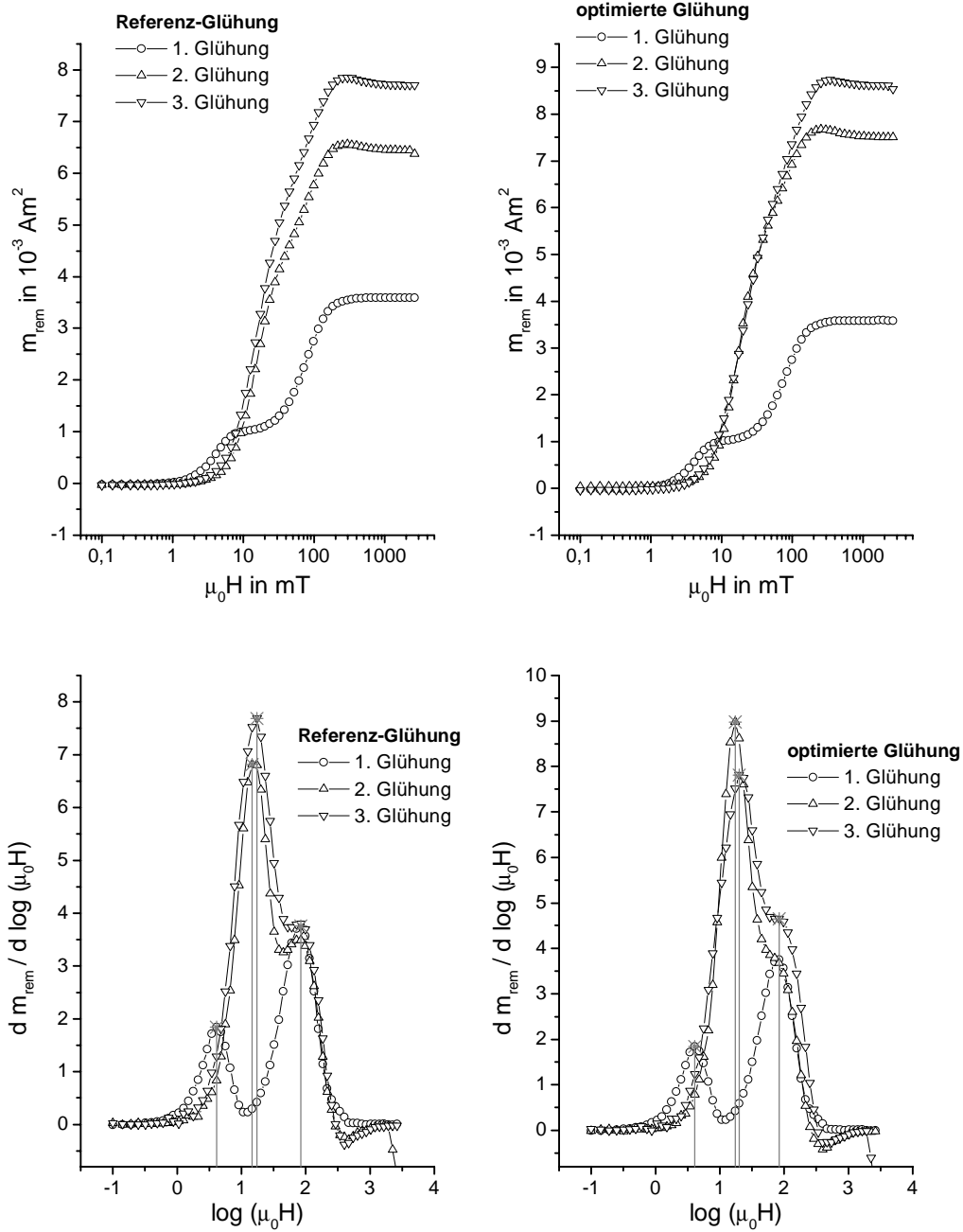


Abbildung 7.9: Messung der remanenten Magnetisierung von verschiedenen prozessierten Bandleiterproben **MF2** (oben). Zur Separation der inter- und intragranularen Anteile wurden die logarithmischen Ableitungen gebildet (unten). Die Peaklagen der inter- und intragranularen Effekte sind gekennzeichnet. Messtemperatur 5 K. Normierung auf 1 g Probenmenge.

Die Messungen zeigen im Fortgang der beiden verschiedenen TMB einen Anstieg der remanenten Magnetisierung. Nach der zweiten und dritten Glühung liegen die maximalen Magnetisierungswerte beim Bandleiter, der mit der „optimierten“ TMB hergestellt wurde, höher als bei der mit der Referenz-TMB prozessierten Probe. Die Separation in inter- und intragranulare Anteile gelingt trotz nur schwach ausgeprägter Schulterstruktur der Messkurven in **Abbildung 7.9** oben. Die Separation zeigt, dass bei beiden Proben die Lage der den intragranularen Effekten zugeordneten Peaks unverändert bleibt. Daraus kann ein im Fortgang der beiden verschiedenen TMB unveränderter intragranularer Ringstrom angenommen werden.

Sowohl für die Referenz- als auch für die „optimierte“ TMB tritt im Verlauf der Behandlung eine Verschiebung des intergranularen Signals auf. Dabei wandert der Peak von der ersten zur zweiten Glühung zu deutlich höheren magnetischen Flussdichten. Die Steigerung von der zweiten zur dritten Glühung fällt deutlich geringer aus. Geht man von einer Korrelation der bei 5 K gemessenen Peaklagen und den bei 77 K gemessenen kritischen Strömen aus [35, 37], wird dieser Gang verständlich. Von der ersten zur zweiten Glühung nimmt der kritische Strom um nahezu eine Größenordnung zu. Diese Zunahme äußert sich in einer deutlichen Verschiebung des intergranularen Peaks. Er liegt bei einer um etwa einem Faktor vier höheren magnetischen Flussdichte. Die Steigerung des kritischen Stroms von der zweiten zur dritten Glühung liegt bei der Referenz-TMB und der „optimierten“ TMB bei 50 % bis 70 %; entsprechend kleiner fällt die Verschiebung des intergranularen Peaks aus. Vergleicht man die intergranularen Maxima der Referenz- und „optimierten“ TMB nach den zweiten und dritten Glühung miteinander, zeigt sich, dass die Peaks der mit der „optimierten“ TMB präparierten Probe im Vergleich zur Referenz-TMB immer bei höheren Flussdichten liegen. In Verbindung mit den ortsfesten intragranularen Signalen kann daraus der Schluss gezogen werden, dass die Steigerung der Stromtragfähigkeit durch die „optimierte“ TMB durch eine Verbesserung der intergranularen Eigenschaften verursacht wird. D. h. die mit der „optimierten“ TMB prozessierte Probe besitzt verbesserte Korn-Korn-Kontakte, so dass ein größerer Suprastrom fließen kann.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigen für die Proben praktisch identisches Verhalten hinsichtlich der Übergangstemperaturen T_c . Auch nahezu deckungsgleiche Kurvenverläufe werden beobachtet. Die bei verschiedenen magnetischen Flussdichten gemessenen Irreversibilitätstemperaturen T_{irr} stimmen

praktisch überein. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Eigenschaften der mit verschiedenen TMB in den Bandleitern erzeugten 2223-Kristalle identisch sind.

7.2.5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die Nachbehandlung des kommerziell erhältlichen Precursorpulvers **P3** zeigt eindeutig positiven Einfluss auf die Reaktivität und vor allem auf die Stromtragfähigkeit der aus den Precursoren hergestellten Multifilamentleitern. Durch die Nachkalzinierung des Precursors wurde mit dem Multifilamentleiter **MF2** eine Stromsteigerung von 30 % bis 40 % realisiert. Diese Stromsteigerung ist von der durchgeführten TMB abhängig. Hohe Ströme werden wie in den Versuchen in Kapitel 7.1.2 mit Temperaturabsenkungen am Ende der Glühungen erzielt. Die durchgeführten Versuche zeigen, dass eine Temperaturabsenkung bereits nach Ablauf der Glühdauer des zweiten von den drei Tempervorgängen der TMB zu guten Ergebnissen führt. Bezieht man die maximal erreichten kritischen Ströme der 55-Filamentleiter **MF1** und **MF2** auf die durch lichtmikroskopisch bestimmten Keramikquerschnittsflächen werden Stromdichten von 29 kA cm^{-2} bei **MF2** und 20 kA cm^{-2} bei **MF1** erreicht.

Der reaktivere Bandleiter **MF2** zeigt eine charakteristische Abhängigkeit seiner Stromtragfähigkeit von den Prozessbedingungen. Neben der Einführung von Temperaturabsenkungen am Ende der zweiten und dritten Glühung wirken sich hohe Aufheizraten zu Beginn des ersten Temperschritts positiv auf die erzielbaren kritischen Ströme aus. Wird die Temperaturabsenkung am Ende der dritten Glühung durch einen langsamen Abkühlvorgang mit einer Abkühlrate von 10 °C h^{-1} ersetzt, werden meist niedrigere kritische Ströme gemessen. Ungünstig wirken sich schnelle Abkühlvorgänge ohne vorhergehende Temperaturabsenkung aus. Die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von Proben des 55-Filamentleiters **MF2**, die in der zweiten und dritten Glühung jeweils mit und ohne Temperaturabsenkung prozessiert wurden, zeigen, dass sich die Temperaturabsenkungen in einer Verbesserung der intergranularen Eigenschaften bemerkbar machen. Die intragranularen magnetischen Eigenschaften der 2223-Phase ändern sich dabei nicht. Die Ursache für die verbesserte Stromtragfähigkeit scheint somit eine Verbesserung der Kornkontakte zwischen den 2223-Kristallen durch die Einführung der beiden Temperaturabsenkungen zu sein.

7.3 Einkernleiter mit verschieden nachbehandelten Precursoren

Im vorangegangenen Kapitel 7.2 konnte durch eine geeignete Nachbehandlung eines industriell hergestellten Precursorpulvers die Stromtragfähigkeit des daraus gefertigten Multifilamentleiters im Vergleich zu einem identisch hergestellten Leiter mit dem Ausgangspulver deutlich gesteigert werden. Der durchgeführte Tempersschritt veränderte den Phasenbestand des Precursors in Richtung der 2223-Bildung. Er wurde in einem Zustand zum Bandleiter verarbeitet, in dem bereits eine geringe Menge 2223 auftrat. Die 2223-Bildung erfolgte im Bandleiter verglichen mit dem Leiter mit dem Ausgangsmaterial schneller. In der folgenden Versuchsreihe wurde ein weiterer von der Firma Merck bezogener Precursor nachbehandelt. Die eine Nachbehandlung führte zu einem dem modifizierten Precursor **P4** aus dem vorangegangenen Kapitel vergleichbaren Pulver. Die Parameter der zweiten Nachbehandlung lagen im Bereich der in den Kapiteln 6.2.2 und 6.2.3 ermittelten schnellen Bildung von 2223. Dementsprechend enthielt dieser Precursor höhere 2223-Anteile. Hauptphase war dennoch 2212. Die beiden nachbehandelten Pulver wurden ebenso wie das Ausgangsmaterial zu Einkernleitern verarbeitet.

Durch nachfolgende TMB wird der Einfluss der Nachbehandlung auf die Reaktivität und die Entwicklung der kritischen Ströme untersucht. Die TMB beinhaltete vier Stufen, wobei die erste Stufe bei vergleichsweise tiefen Temperaturen in Atmosphären mit verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt wurde. Durch diesen zusätzlichen Prozessschritt kann untersucht werden, ob sich der Phasenbestand der keramischen Filamente im Bandleiter genauso beeinflussen lässt wie im Precursorpulver. Dass der Sauerstoffpartialdruck deutlich Einfluss auf die Phasenbildung und die Entwicklung der Stromtragfähigkeit haben kann, zeigen beispielsweise die Untersuchungen von J. Müller et al. [82] und D. Göhring [83]. In diesen Untersuchungen werden Bandleiter in unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken getempert und die Phasenbildung und/oder Stromentwicklung dokumentiert. Die folgende Versuchsreihe unterscheidet sich von den genannten Untersuchungen insofern, als hier durch die unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücke nur der Phasenbestand verändert werden soll, ohne dass 2223 entsteht. Damit sollen für die 2223-Bildung unterschiedliche Voraussetzungen geschaffen werden. Welche Auswirkungen diese Variationen haben, zeigen die folgenden Experimente.

7.3.1 Charakterisierung der Precursoren

Als Ausgangsmaterial fand ein von der Firma Merck KGaA hergestellter (Bi,Pb)-2223-Precursor Verwendung. Dieser Precursor wurde in zwei Tempervorgängen in seinem Phasenbestand verändert. Die Eigenschaften des Ausgangsmaterials **NB0**, sowie der nachbehandelten Precursoren **NB1** und **NB2** sind in **Tabelle 7.3** zusammengefasst. Details zur Herstellung der nachbehandelten Precursoren sind von A. Trautner [84] ausführlich beschrieben worden.

Tabelle 7.3: Phasenbestand und Sauerstoffgehalt der nachbehandelten Precursoren und des Ausgangsmaterials. Die Präparationsbedingungen der Nachbehandlungen sind ebenfalls aufgeführt.

	Ausgangsmaterial NB0	Nachbehandlung 1 NB1	Nachbehandlung 2 NB2
Herstellungsparameter	—	815 °C, 5 h, $p(\text{O}_2) = 2 \%$	845 °C, 2 h, $p(\text{O}_2) = 8 \%$
Überschuss-Sauerstoffgehalt z	0,55	0,35	0,30
Phasenbestand	2212, 14-24, Ca_2PbO_4 , 3321	2212, 14-24, wenig Ca_2PbO_4 , 2223 ?	2212, 14-24, 2223
daraus hergestellter Einkernleiter	EK3	EK4	EK5

Die Zusammensetzung der Precursoren war $\text{Bi}_{1,80}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00}\text{Ca}_{2,10}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10,2+z}$. Das Ausgangsmaterial wies trotz abweichender Zusammensetzung einen dem Precursor **P3** aus Kapitel 7.2.1 vergleichbaren Phasenbestand auf. Beide Nachbehandlungen fanden unter reduzierenden Bedingungen statt. Der Überschuss-Sauerstoffgehalt z der Pulver sinkt nach den Nachbehandlungen **NB1** und **NB2** von einem Ausgangswert von $z = 0,55$ auf $z = 0,35$ bzw. $z = 0,30$ ab. Parallel dazu steigt der in den Diffraktogrammen der Precursoren **NB1** und **NB2** erkennbare Anteil 2223. Die in **NB1** auftretende Menge 2223 ist der in **P4** (Kapitel 7.2.1) vergleichbar. Auch im Hinblick auf den weiteren Phasenbestand und den Überschuss-Sauerstoffgehalt ähneln sich **NB1** und **P4** stark. Das Pulver **NB2** beinhaltet im Vergleich zu **NB1** mehr 2223 und keine Pb^{4+} -Phasen. Der Sauerstoffgehalt liegt mit $z = 0,30$ niedriger.

Mit diesen Precursoren wurden die Einkernleiter **EK3**, **EK4** und **EK5** hergestellt. Die drei Leiter wurden mit denselben Prozess-Parametern gefertigt, so dass sie vergleichbare keramische Querschnittsflächen besitzen und damit die von ihnen erreichten kritischen Ströme unmittelbar miteinander verglichen werden können.

7.3.2 TMB der Einkernleiter mit verschiedenen nachbehandelten Precursoren

Die identisch gefertigten Bandleiter **EK3**, **EK4** und **EK5** wurden mit einer vierstufigen TMB prozessiert. Der erste Tempersschritt wurde bei 800 °C in verschiedenen Atmosphären durchgeführt. Er diente dazu, den Phasenbestand der Keramik während der TMB zu verändern. Die Bandleiter **EK3**, **EK4** und **EK5** bieten wegen ihrer unterschiedlichen Precursoren beste Voraussetzungen um den Einfluss solcher Variationen zu überprüfen. Insbesondere die Tatsache, dass sie bei gleicher Zusammensetzung in der Reaktion 2212 + Nebenphasen → 2223 unterschiedlich weit fortgeschritten sind, erlaubt Aussagen darüber zu machen, ob Bandleiter mit Precursoren in verschiedenen Reaktionsstadien durch geeignete TMB vergleichbare kritische Ströme erzielen können.

Die drei Bandleiter wurden in $p(\text{O}_2) = 100\%$, $p(\text{O}_2) = 8\%$ und $p(\text{O}_2) = 2\%$ bei 800 °C 10 h getempert. Die Diffraktogramme der keramischen Filamente der Leiter nach der Glühung in $p(\text{O}_2) = 100\%$ sind in **Abbildung 7.10** dargestellt. In allen drei Bandleitern treten neben der 2212 als Hauptphase, 14-24 und 3321 als wichtige Nebenphasen auf. Dabei nimmt die Menge 3321 von **EK3** zu **EK5** hin zu. Die vor dem Tempervorgang in **EK5** enthaltene Menge 2223 ist nach der Glühung nicht mehr im

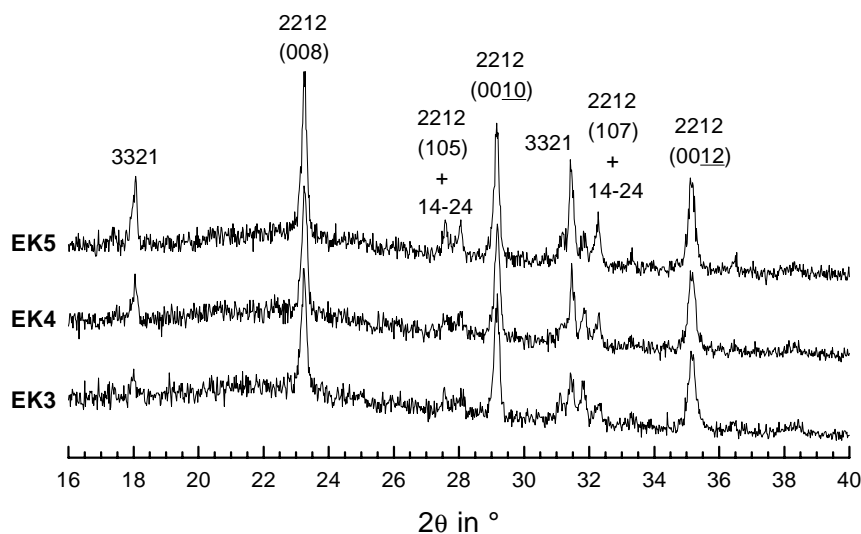


Abbildung 7.10: Diffraktogramme der Bandleiter EK3, EK4 und EK5 nach dem Tempersschritt bei 800 °C, 10 h in $p(\text{O}_2) = 100\%$. Intensive Reflexe von 2212 und den auftretenden Nebenphasen sind gekennzeichnet.

Diffraktogramm zu erkennen. Sie muss durch den Tempervorgang zersetzt worden sein. Als mögliche Zersetzungsprodukte kommen 3321 und 14-24 in Frage. Die starke Überhöhung der $(00l)$ -Reflexe von 2212 im Vergleich zu den mit $(h0l)$ indizierten Reflexen zeigt, dass an der Oberfläche der Keramik eine Ausrichtung der Kristalle stattfindet.

Der Temperschnitt bei 800 °C, 10 h in $p(\text{O}_2) = 8\%$ verändert den Phasenbestand im Vergleich zu der Glühung in reinem Sauerstoff (**Abbildung 7.11**). Neben der ebenfalls als Hauptphase auftretenden 2212-Phase tritt jetzt Ca_2PbO_4 als Pb^{4+} -haltige Nebenphase in Erscheinung. Dabei weisen die drei Bandleiter vergleichbare Mengen

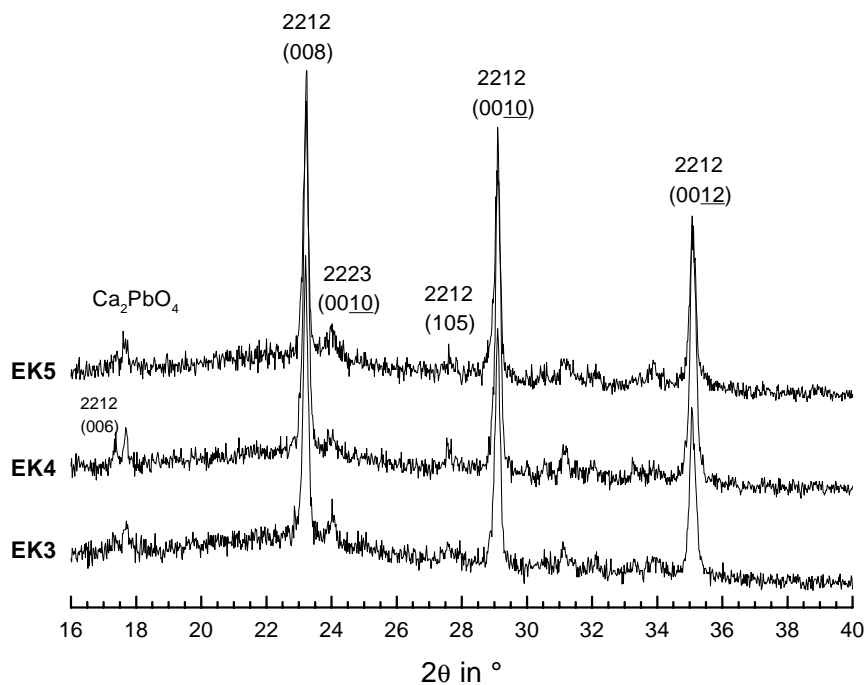


Abbildung 7.11: Diffraktogramme der Bandleiter **EK3**, **EK4** und **EK5** nach dem Temperschnitt bei 800 °C, 10 h in $p(\text{O}_2) = 8\%$. Intensive Reflexe von 2212 und den auftretenden Nebenphasen sind gekennzeichnet.

Ca_2PbO_4 auf. In allen drei Bandleitern ist nach diesem Temperschnitt das Auftreten von 2223 zu beobachten. Der intensive (0010) -Reflex ist bei $2\theta = 23,9^\circ$ zu erkennen. Auch nach der Glühung in $p(\text{O}_2) = 8\%$ ist eine starke Texturierung erkennbar. $h0l$ -Reflexe von 2212 bzw. 2223 erscheinen nicht oder nur mit geringer Intensität. Im Falle von **EK4** ist sogar der sehr intensitätsschwache (006) -Reflex von 2212 zu erkennen.

Werden die Bandleiter in $p(\text{O}_2) = 2\%$ bei 800 °C 10 h getempert, tritt beim Bandleiter **EK5** eine starke 2223-Entwicklung ein (**Abbildung 7.12**). Nach diesem Schritt ist bei **EK5** 2223 Hauptphase; 2212 ist zu ca. 40 % enthalten. Andere Nebenphasen können im Diffraktogramm von **EK5** nach der Glühung in $p(\text{O}_2) = 2\%$ nicht erkannt werden. Bei den beiden anderen Leitern läuft die 2223-Bildung bei weitem nicht so schnell ab. Zwar kann sowohl in **EK3** als auch in **EK4** eine gewisse Menge 2223 detektiert werden, aber 2212 bleibt die Hauptphase. Im Vergleich der drei Leiter ist die Textur beim Leiter **EK3** am schlechtesten entwickelt.

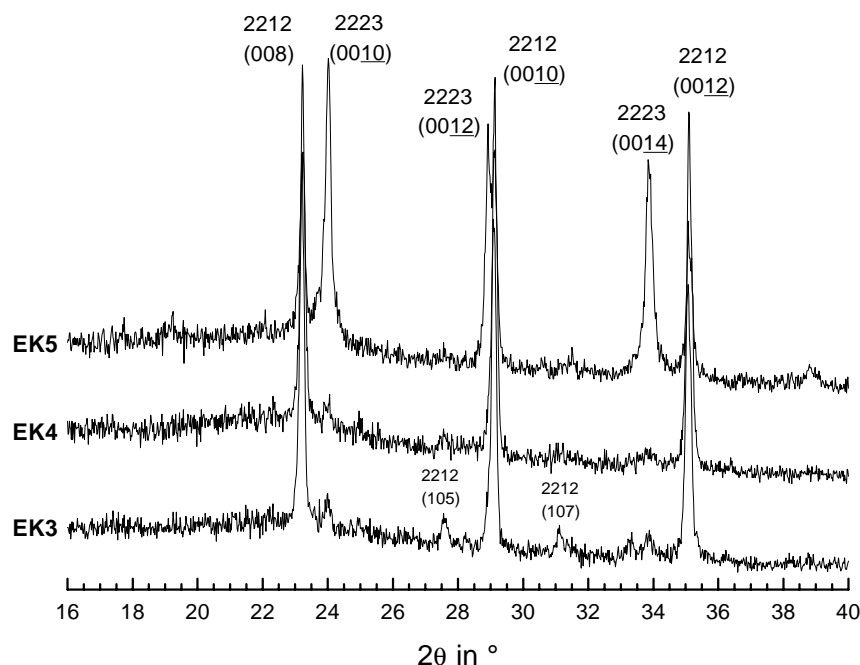


Abbildung 7.12: Diffraktogramme der Bandleiter **EK3**, **EK4** und **EK5** nach dem Tempersschritt bei 800 °C , 10 h in $p(\text{O}_2) = 2\%$. Intensive Reflexe von 2212 und den auftretenden Nebenphasen sind gekennzeichnet.

Die nach dem ersten Schritt der vierstufigen TMB erhaltenen Phasenbestände werden offenbar durch den Sauerstoffpartialdruck der Prozessatmosphäre qualitativ gesteuert. Dabei führt Tempern in einer bestimmten Atmosphäre unabhängig vom Phasenbestand vor der Behandlung immer zu einem definierten qualitativen Phasenbestand. Reiner Sauerstoff führt zu einem Gemisch aus 2212, 3321 und 14-24, $p(\text{O}_2) = 8\%$ zu Ca_2PbO_4 , 2212 und wenig 2223. Wird $p(\text{O}_2) = 2\%$ gewählt, entstehen Pb^{4+} -freie Phasenbestände mit 2212 und 2223. Wie nach den qualitativen

Phasenbeständen zu erwarten ist, resultieren nach den verschiedenen ersten Glühungen für die einzelnen Atmosphären sehr ähnliche Überschuss-Sauerstoffgehalte (**Tabelle 7.4**).

Tabelle 7.4: Überschuss-Sauerstoffgehalte z gemäß $\text{Bi}_{1,80}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00}\text{Ca}_{2,10}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10,2+z}$ nach den in verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführten ersten Glühungen der vierstufigen TMB.

Leiter	vor Glühung	Tempern bei 800 °C für 10 h in $p(\text{O}_2) =$		
		2 % O_2	8 % O_2	100 % O_2
EK3	0,55	0,37	0,48	0,88
EK4	0,35	0,37	0,41	0,86
EK5	0,30	0,37	0,45	0,83

Die folgenden Schritte der TMB sollen nun zeigen, ob es durch die erste Glühung in verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken gelungen ist, die Bandleiter auf vergleichbare Ausgangsbedingungen zu bringen. Alle folgenden Glühungen wurden in $p(\text{O}_2) = 8\%$ durchgeführt. Nach einem Pressschritt bei 1,2 GPa wurde der zweite Tempersschritt der TMB bei 810 °C oder 816 °C durchgeführt. Die Haltezeit bei den genannten Temperaturen betrug 15 h. Nach Pressen mit 1,2 GPa wurde für 25 h erneut auf 810 °C oder 816 °C erhitzt. Es folgte der dritte Pressschritt. Die Varianten für die vierte Glühung waren entweder 50 h bei 816 °C oder 4 h bei 826 °C, dann 50 h 816 °C und schließlich 50 h 796 °C. Als zusätzlicher Vergleich wurden von jedem Bandleiter Proben ohne vorangehende Glühung bei 800 °C getempert. Die TMB dieser Leiter war nur dreistufig; sie bestand aus den Stufen zwei bis vier der aufgezählten Tempervorgänge.

Die kritischen Ströme, die die Einkernleiter **EK3**, **EK4** und **EK5** nach der letzten Glühung erzielten, sind in **Abbildung 7.13** zusammengestellt. Die Abbildung zeigt, dass die Atmosphäre, in der die erste Glühung durchgeführt wurde, die kritischen Ströme am Ende der TMB beeinflusst. Eine erste Glühung unter sauerstoffarmen Bedingungen führt zu großen Schwankungen der Stromtragfähigkeit. Variationen der TMB haben große Auswirkungen. Alle drei Einkernleiter erreichen ihre Spitzenwerte nach einer ersten Glühung in $p(\text{O}_2) = 2\%$. Die ersten Glühungen in $p(\text{O}_2) = 8\%$ und $p(\text{O}_2) = 100\%$ bewirken am Ende der TMB schlechtere Stromtragfähigkeiten. Dabei erreichen die in $p(\text{O}_2) = 8\%$ geglühten Leiter geringfügig höhere kritische Ströme. Am schlechtesten schneiden die Bandleiter ab, die „ohne erste Glühung“ prozessiert wurden.

Innerhalb aller in der ersten Glühung gleich behandelten Proben sind Unterschiede zwischen den Leitern **EK3**, **EK4** und **EK5** zu erkennen. Obwohl durch die erste Glühung qualitativ gleiche oder zumindest sehr ähnliche Phasenbestände und Überschuss-Sauerstoffgehalte eingestellt werden konnten, resultieren im Hinblick auf die Stromtragfähigkeit unterschiedliche Ergebnisse. Wird die erste Glühung in $p(\text{O}_2) = 2\%$ durchgeführt, zeigt der Leiter **EK4** die höchsten kritischen Ströme. Der Leiter **EK5**, der bereits nach der ersten Glühung beträchtliche Mengen 2223 enthielt, bleibt in seiner Stromentwicklung deutlich zurück. Der zu Beginn der TMB sauerstoffreichste Bandleiter mit nicht nachbehandeltem Ausgangsprecursor **NB0** liegt

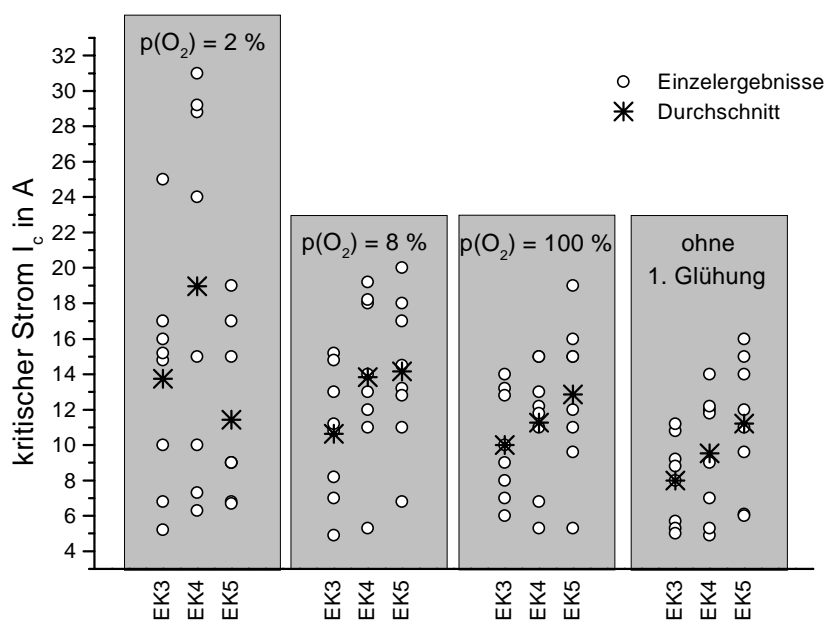


Abbildung 7.13: Kritische Ströme der Einkernleiter **EK3**, **EK4** und **EK5** nach Abschluss der TMB. Die Kreissymbole geben die nach den verschiedenen Tempervarianten erreichten Ströme an. Das Sternsymbol gibt den Durchschnitt aller in der jeweiligen Versuchsreihe erzielten Ströme an.

in seiner Stromtragfähigkeit zwischen den beiden nachbehandelten. Werden die ersten Glühungen in $p(\text{O}_2) = 8\%$ oder $p(\text{O}_2) = 100\%$ durchgeführt oder weggelassen, zeigt sich, dass die Bandleiter **EK4** und **EK5** mit den nachbehandelten Precursoren **NB1** und **NB2** höhere kritische Ströme erreichen.

Die Variation des Sauerstoffpartialdrucks in der ersten Glühung der TMB beeinflusst die mit dem Leiter **EK5** erreichte Stromtragfähigkeit wenig. Er erreicht kritische Ströme im Bereich von $6\text{ A} < I_c < 20\text{ A}$. Auch der Bereich, in dem die erzielten Werte streuen

bleibt in etwa gleich groß. Der Leiter **EK3**, der den Ausgangsprecursor enthält, zeigt mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck in der ersten Glühung eine leichte Zunahme der Stromtragfähigkeit am Ende der TMB. Diese leichte Steigerung ist aber auch mit einer Verbreiterung des Streubereiches verbunden. Die erzielten Werte liegen im Bereich von $5 \text{ A} < I_c < 25 \text{ A}$. **EK4** zeigt ähnliche Eigenschaften wie **EK3**. Allerdings wird der Streubereich, wenn die erste Glühung unter reduzierenden Bedingungen durchgeführt wird, riesig ($6 \text{ A} < I_c < 31 \text{ A}$).

7.3.3 Optimierte TMB für den Einkernleiter EK4

Da die erste Glühung in sauerstoffarmer Atmosphäre zwar zu stark schwankenden Stromtragfähigkeiten führte, darunter aber die höchsten Ströme der Versuchsreihe gemessen wurden, wurde durch Variation der Parameter der vierstufigen TMB versucht die Stromtragfähigkeit weiter zu steigern und auf einem hohen Niveau zu stabilisieren. Für weitere Experimente erschien der Leiter **EK4**, der in der vorangegangenen Versuchsreihe die beste Stromtragfähigkeit erzielte, geeignet. Variiert wurde zunächst die Temperatur des ersten Temperschnitts in $p(\text{O}_2) = 2 \%$ zwischen 800 °C und 810 °C . Die Temperaturen der zweiten bis vierten Glühung betragen 816 °C bis 830 °C . Der Sauerstoffpartialdruck dieser Glühungen war $p(\text{O}_2) = 8 \%$. Zwischen den Temperschnitten wurden die Bandleiter mit einem Druck von $1,2 \text{ GPa}$ gepresst. Als zusätzliche Referenz dienten Probenstücke des Leiters **EK4**, die nur den drei in $p(\text{O}_2) = 8 \%$ durchgeführten TMB-Stufen unterworfen wurden. Die Ergebnisse dieser Optimierungsarbeit zeigt **Abbildung 7.14**.

Der Phasenbestand nach der ersten Glühung bei 800 °C konnte problemlos reproduziert werden. Wird die erste Glühung in $p(\text{O}_2) = 2 \%$ bei 810 °C durchgeführt, entsteht 2223 in beträchtlichen Mengen. Nach 10 h Temperzeit liegen etwa 30% 2223 und 70% 2212 vor. Andere Nebenphasen konnten in den Diffraktogrammen nicht erkannt werden. Die Erhöhung der Temperatur in den Prozessschritten zwei bis vier im Vergleich zur zuvor durchgeführten Versuchsreihe führte, wenn die ersten Glühungen bei 800 °C bzw. 810 °C in $p(\text{O}_2) = 2 \%$ durchgeführt wurden, zu einer Stabilisierung der Stromtragfähigkeit. Der Streubereich der kritischen Ströme wird im Vergleich der beiden ersten Glühungen bei Temperaturerhöhung enger. Die Erhöhung der Temperatur der ersten Glühung führt aber nicht zu einer wesentlichen Erhöhung der maximalen Stromtragfähigkeit, sondern vermindert die Empfindlichkeit des Bandleiters gegen Variationen der übrigen TMB-Parameter.

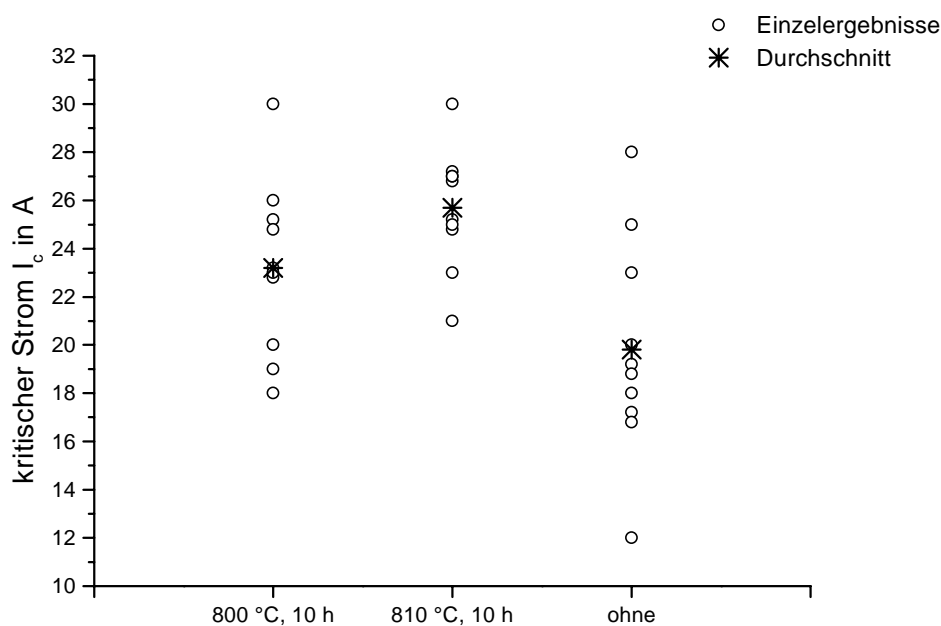


Abbildung 7.14: Kritische Ströme nach Abschluss der verbesserten TMB für den Einkernleiter **EK4**. Die Kreissymbole geben die nach den verschiedenen Tempervarianten erreichten Ströme an. Das Sternsymbol gibt den Durchschnitt aller in der jeweiligen Versuchsreihe erzielten Ströme an.

Wird die erste Glühung in $p(\text{O}_2) = 2\%$ bei 800 °C 10 h durchgeführt, werden kritische Ströme im Bereich von $18\text{ A} < I_c < 30\text{ A}$ erzielt. Bei Erhöhung der Temperatur des ersten Temperschritts liegen die erreichten Werte in einem Bereich von $21\text{ A} < I_c < 31\text{ A}$. Führt man die TMB ausschließlich in $p(\text{O}_2) = 8\%$ in drei Stufen durch, erstreckt sich der Streubereich von $12\text{ A} < I_c < 27\text{ A}$.

7.3.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Durch geeignete Temperbedingungen können die Phasenbestände der keramischen Filamente in Bandleitern genauso verändert werden, wie es bei Precursoren möglich war. Die Veränderung des Phasenbestandes im Bandleiter wirkt sich auf die mit den nachfolgenden Prozessschritten erzielbaren kritischen Ströme aus. Deutlich positiven Einfluss haben reduzierende Temperbedingungen, die die Keramik „auf den Weg zur 2223-Bildung“ bringen. Die in der optimierten TMB für den Leiter **EK4** gefundenen besten Bedingungen für die erste Glühung führen bereits zu einer deutlichen 2223-Bildung. Die Verbesserung der Stromtragfähigkeit kann in diesem Fall als ein

einfaches „Verlängern“ der TMB verstanden werden. Die reduzierenden Bedingungen unter denen die erste Glühung stattfindet, helfen bei der Zersetzung von im Precursormaterial enthaltenen restlichen Pb^{4+} -Phasen und unterstützen damit den Einbau von Pb in 2212. Damit wird die weitere Reaktion zu 2223 erleichtert. Diese Annahme wird auch vom Verhalten des Leiters **EK3**, der den nicht modifizierten Ausgangsprecursor **NB0** enthält, gestützt. Dieser Precursor enthielt zu Beginn des Prozesses größere Mengen an Pb^{4+} -Phasen. Die erste Glühung unter reduzierenden Bedingungen steigert auch bei ihm die Stromtragfähigkeit ein wenig. Enthält der Precursor wie im Fall von **NB2**, dem Precursor des Leiters **EK5**, bereits zu Beginn der TMB keine Pb^{4+} -Phasen, entwickelt sich in der ersten Glühung bereits eine große Menge 2223. Erste Glühungen, die unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt werden, zeigen keinen positiven Effekt auf die am Ende der TMB erzielbaren Ströme.

Durch die Variation der TMB, insbesondere durch Variation der Temperbedingungen in der ersten Glühung, kann großen Einfluss auf die am Ende des Prozesses erzielbaren Ströme genommen werden kann. Da aber die Bandleiter **EK3**, **EK4** und **EK5** unterschiedlich stark auf diese Variation reagieren, muss weiter gefolgert werden, dass der Grundstein für eine hohe Stromtragfähigkeit im Phasenbestand des Precursors gelegt wird.

Durch Anpassung und Optimierung der TMB konnte die Stromtragfähigkeit beim Leiter **EK4** auf einem hohen Niveau stabilisiert werden. Die maximal erreichte Stromtragfähigkeit bezogen auf die keramische Querschnittsfläche des Bandleiters beträgt 26 kA cm^{-2} .

8 Alternative Verfahren zur Herstellung von Precursoren

Für die Qualität von (Bi,Pb)-2223-Bandleitern ist der eingesetzte Precursor in hohem Maße ausschlaggebend. In Bandleitern können nur dann hohe Stromtragfähigkeiten realisiert werden, wenn ein vollständiger Umsatz des eingesetzten Precursormaterials gewährleistet ist. Die Reaktion zu 2223 soll dabei möglichst schnell ablaufen, so dass durch kurze Fertigungszeiten kostengünstig Bandleiter produziert werden können. Andererseits muss die Reaktion kontrolliert ablaufen, dass ein gut ausgebildetes Gefüge von 2223-Kristallen entstehen kann. Insbesondere die Kornkontakte zwischen den einzelnen Kristallen müssen von hoher Qualität sein.

Um diesen Anforderungen gerecht werden zu können, müssen Precursoren für (Bi,Pb)-2223-Bandleiter eine Reihe von Kriterien erfüllen. Zunächst ist eine gute Homogenität auf einer möglichst kleinen Längenskala unabdingbar. Nur wenn die Diffusionswege der Ausgangsstoffe ausreichend kurz sind, kann sich die 2223-Phase schnell und homogen ausbilden. Die Bildung größerer Fremdphasenpartikel wird damit vermieden. Andere wichtige Faktoren sind die Zusammensetzung und der Phasenbestand der Pulver. Sie bestimmen im Zusammenwirken mit der Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung die Reaktivität der Pulver. Neben einer möglichst einfachen und kostengünstigen Umsetzung müssen diese Kriterien bei der Wahl des Herstellungsverfahrens beachtet werden.

Für die Realisierung werden eine Reihe von Methoden angewandt. Sie lassen sich in festkörperchemische Arbeitstechniken und auf Salzlösungen basierenden Verfahren einteilen. Neben einfachen Misch- und Mahlverfahren von Oxiden, Nitraten und Carbonaten werden als festkörperchemische Arbeitstechniken Two-Powder-Prozesse angewandt [85, 86, 87]. Homogene Pulver können häufig einfacher durch auf Lösungen basierende Prozesse synthetisiert werden. Die perfekte Homogenität einer Lösung soll dabei möglichst erhalten bleiben. Es werden dazu Gefriertrocknung [88, 89], Sprühpyrolyse oder -trocknung [88, 90], Sol-Gel-Prozesse [91, 92, 93] oder andere Fällungsverfahren [94] vorgeschlagen.

8.1 Fällungsreaktionen mit Hilfe von Oxalsäure

Eine Möglichkeit zur Herstellung homogener Precursoren für (Bi,Pb)-2223 ist die gleichzeitige Fällung der Kationen aus einer sauren Lösung in Form von Oxalaten. Prinzipiell eignet sich diese Methode zur Herstellung großer Mengen von Precursoren. Wichtig für die Homogenität der aus der Fällung erhaltenen Pulver ist die gleichzeitige Fällung der Kationen. Die Konzentration des Fällungsreagenz muss daher ausreichend hoch gewählt werden, damit durch die unterschiedlichen Löslichkeitsprodukte der Oxalate der beteiligten Kationen keine Fraktionierung auftritt. Sie darf andererseits nicht zu hoch sein, da sonst durch Komplexbildung Kationen in Lösung verbleiben. Für die vollständige Fällung aus wässriger Lösung ist die Einhaltung eines bestimmten pH-Wertes unerlässlich. Chen et al. [94] geben dafür einen Bereich von $1,2 < \text{pH} < 2,2$ an. Liegt der pH-Wert darunter, werden Sr^{2+} , Ca^{2+} und Bi^{3+} nicht mehr vollständig gefällt. Bei größerem pH-Wert wird Cu^{2+} komplexiert und bleibt in Lösung. Dieser enge Bereich vollständiger Fällung lässt sich durch die Variation der verwendeten Lösungsmittel erweitern. Günstig wirken sich Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung aus [92]. Sie setzen die Löslichkeit der Kationen herab.

8.1.1 Herstellung der Precursoren

Ausgehend von geeigneten Salzen wurde eine salpetersaure Lösung mit einem Kationenverhältnis von $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1,80 : 0,40 : 2,00 : 2,10 : 3,00$ hergestellt. Diese Lösung wurde auf drei verschiedene Methoden mit Oxalsäure zur Reaktion gebracht.

- **Präparat O1:** Die Lösung wurde zu einer Lösung von Oxalsäure-Dihydrat (1,6 facher Überschuss bzgl. der Kationensumme) in Ethanol zugetropft. Nach Abfiltrieren und Waschen mit wenig Ethanol wurde das Produkt im Umlufttrockenschrank bei 120 °C getrocknet und dann 2,5 h bei 750 °C zersetzt.
- **Präparat O2:** Die Lösung wurde zu einer Lösung von Oxalsäure-Dihydrat (1,3 facher Überschuss bzgl. der Kationensumme) und Polyvinylalkohol ($M = 49000\text{ g mol}^{-1}$, 1 g pro 10 mmol Kationen) in Wasser zugetropft. Unter starkem Rühren wurde das entstandene Gel zur Trockne eingedampft und das Produkt dann 2,5 h bei 750 °C zersetzt.

- **Präparat O3:** Oxalsäure-Dihydrat (2 facher Überschuss bzgl. Kationensumme) wurde in einem 150 °C heißen Ölbad geschmolzen. Zu dieser Schmelze wird die salpetersaure Salzlösung langsam unter starkem Rühren hinzugetropft. Nach 1 h Trocknen im 100 °C heißen Ölbad wird das Produkt 2,5 h bei 750 °C zersetzt.

Bei der Herstellung des Präparates **O1** wurde in ethanolischer Lösung gearbeitet, um die Löslichkeit der Oxalate herabzusetzen. Dennoch wurde versucht den pH-Wert innerhalb des Bereichs $1 < \text{pH} < 2$ zu halten. Die Vollständigkeit der Fällung wurde durch negative qualitative Nachweise der Kationen im Filtrat überprüft.

Durch die Fällung entstehen meist sehr feine Niederschläge, die bei der anschließenden Trocknung und Zersetzung zur Agglomeration neigen. Innerhalb dieser Agglomerate reichern sich bestimmte Kationen an. Beim Erhitzen bilden sich aus solchen Agglomeraten je nach ihrer chemischen Zusammensetzung Nebenphasenpartikel von beträchtlicher Größe. Um diesem Vorgang entgegenzuwirken, können zersetzliche organische Polymere wie z .B. Polyvinylalkohol im Fall von Präparat **O2** zugegeben werden. Mao et al. [91] zeigen, dass durch den Zusatz organischer Komponenten agglomeratfreie homogene Precursoren hergestellt werden können. Das bei der Fällung entstehende Gel enthält Partikel, die aus Oxalaten und dem organischen Zusatzstoff bestehen. Dabei umhüllt das Polymer die Oxalatpartikel. Anreicherungsvorgänge durch Agglomeration können so vermieden werden. Wird dieses Gel getrocknet und anschließend zersetzt, wirkt die Polymerschicht zunächst als eine Art Trennwand, die eine Agglomeration und Reaktion von Partikeln verhindert. Bei höheren Temperaturen „verbrennt“ der Polyvinylalkohol zu Kohlendioxid und Wasser. Die Oxalate, die sich unter Entwicklung von Kohlendioxid zersetzen, kommen langsam und damit kontrollierter miteinander in Kontakt. Eine übermäßige Nebenphasenbildung kann so vermieden werden.

Die Präparation von **O3** mittels einer Schmelze von Oxalsäure sollte eine schnelle Bildung der Oxalate unter gleichzeitigem raschen Verdampfen des Wasser bewirken. Auf ein Abfiltrieren kann bei dieser Präparationsweise verzichtet werden.

8.1.2 Weiterpräparation zu (Bi,Pb)-2223

Die in der geschilderten Art und Weise erhaltenen Pulver wurden in Muffelöfen an Luft bei 845 °C getempert und zu 2223 umgesetzt. Dabei wurden die Temperzeiten von

Schritt zu Schritt verlängert. Dazwischen wurden die Pulver in der Achatreibschale zur Homogenisierung verrieben und zur Dokumentation des Reaktionsfortschritts jeweils röntgenographisch untersucht. Die Ansatzgröße betrug jeweils etwa 10 g. In jedem der drei Ansätze bildete sich sehr rasch 2212, das dann durch Reaktion mit den vorhandenen Nebenphasen zu 2223 reagierte. **Abbildung 8.1** dokumentiert den Umsatz der Reaktion $2212 + \text{Nebenphasen} \rightarrow 2223$.

Das reaktivste Präparat ist das durch Fällen und Abfiltrieren hergestellte Pulver **O1**. Bereits nach 7 h Temperzeit tritt 2223 auf. Nach 63 h Erhitzen ist die Reaktion abgeschlossen; es kann röntgenographisch kein 2212 detektiert werden. Zu Beginn

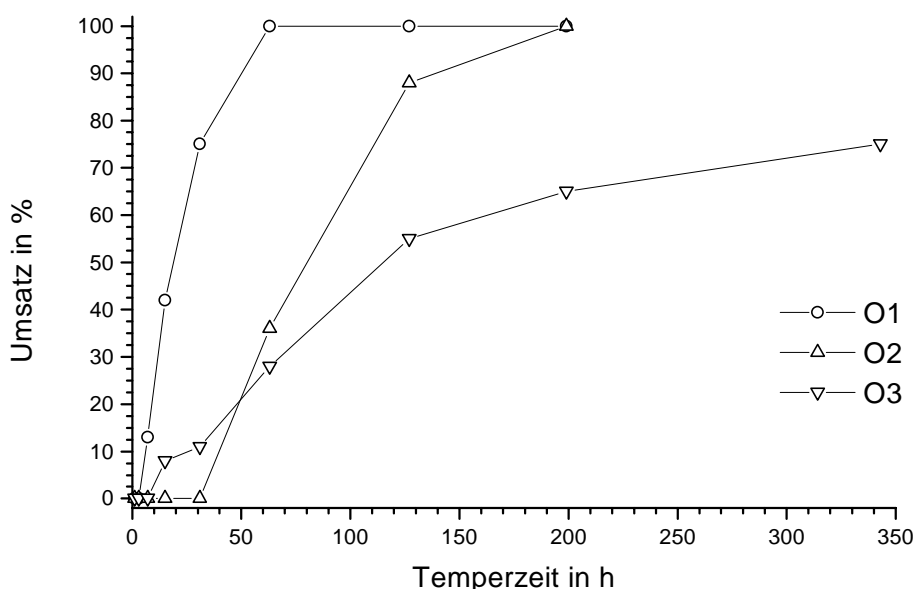


Abbildung 8.1: Reaktionsumsatz zu 2223 in Abhängigkeit von der Präparationszeit. Der Umsatz der Reaktion $2212 + \text{Nebenphasen} \rightarrow 2223$ wurde aus der Intensität der (105)-Reflexen von 2212 und 2223 bestimmt. Dazu wurde die Intensität des (105)-Reflexes von 2223 durch die Summe der (105)-Reflexe von 2212 und 2223 dividiert. Die Angabe erfolgt in Prozent.

der Umsetzung zeigt sich das Pulver **O2** deutlich weniger reaktiv. Erst nach 63 h Tempern treten 35 % 2223 auf. Nach 199 h Glühen wird bei Präparat **O2** vollständiger Umsatz beobachtet. Die Zumischung von Polyvinylalkohol hemmt die Reaktion $2212 + \text{Nebenphasen} \rightarrow 2223$ zunächst. Bei Pulver **O3**, das über die Oxalsäure-Schmelze synthetisiert wurde, setzt die 2223 Bildung im Vergleich zu **O2** früher ein. Bereits nach 15 h kann 2223 im Diffraktogramm nachgewiesen werden. Die Reaktion

läuft im Falle von **O3** aber sehr langsam ab. Als nach 343 h Präparationsdauer erst 75 % 2223 entstanden war, wurde die Präparation abgebrochen.

Die drei Pulver **O1**, **O2** und **O3** unterscheiden sich nicht nur in der Geschwindigkeit der 2223-Bildung; im Verlauf der Präparation treten auch unterschiedliche Nebenphasen auf. **Tabelle 8.1** listet die gefundenen Nebenphasen auf und gibt eine grobe Abschätzung der Menge der jeweiligen Nebenphase wieder.

Tabelle 8.1: Während der 2223-Präparation auftretende Nebenphasen. +++ bedeutet Hauptkomponente, ++ Nebenphase in erheblicher Menge, + Nebenphase eindeutig erkennbar, ± nicht eindeutig und – nicht nachweisbar. Die Präparation erfolgte bei 845 °C an Luft.

Temperaturzeit in h	Präparat	2201	2-1	14-24	CuO	Ca ₂ PbO ₄	CaCO ₃	SrCO ₃
1	O1	++	+	-	±	-	-	-
	O2	+++	-	-	+	-	++	++
3	O1	±	++	-	±	-	-	-
	O2	++	++	±	+	-	±	+
	O3	+	+	-	+	+	-	-
7	O1	±	+	-	+	-	-	-
	O2	+	-	++	-	±	-	±
	O3	-	+	±	+	±	-	-
15	O1	±	+	-	-	-	-	-
	O2	±	-	+	-	-	-	-
	O3	-	+	±	-	-	-	-
31	O1	+	-	-	-	-	-	-
	O2	±	-	+	-	-	-	-
	O3	-	+	-	-	-	-	-
63	O1	+	-	-	-	-	-	-
	O2	+	-	+	-	-	-	-
	O3	-	+	-	-	-	-	-
127	O1	+	-	-	-	-	-	-
	O2	+	-	±	-	-	-	-
	O3	-	-	-	-	-	-	-
199	O1	±	-	-	-	-	-	-
	O2	±	-	-	-	-	-	-
	O3	-	-	-	-	-	-	-
343	O3	-	-	-	-	-	-	

Die Zersetzung der Erdalkalioxalate verläuft nach Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie [95, 96] zunächst unter Abspaltung von Kohlenmonoxid und Bildung von Carbonaten. Da die Erdalkalicarbonate CaCO₃ und SrCO₃ sehr hohe Zersetzungstemperaturen besitzen und damit unreaktiv sein sollten, ist die Abwesenheit dieser Verbindungen bei den Präparationsreihen **O1** und **O3** überraschend. Die rasche Bildung von 2212 und anderer Ca- und/oder Sr-haltiger

Verbindungen zeigt eine frühe Beteiligung der Zersetzungsprodukte der Erdalkalioxalate an den in den Ansätzen ablaufenden Reaktionen.

Die in allen drei Präparaten am häufigsten vorkommende Nebenphase ist 2201. Sie tritt in allen Ansätzen zu Beginn der Reaktion in größerer Menge auf. Bei den Präparaten **O1** und **O2** hält sie sich bis zum Ende der Präparation. Auch nach 199 h Temperzeit bleiben geringste Mengen 2201 im Pulverdiffraktogramm erkennbar. Beim reaktivsten Pulver **O1** weist das auf eine zu hohe Präparationstemperatur hin. **O1** wurde in einer zweiten Versuchsreihe bei 850 °C präpariert. Bei dieser Temperatur zeigten sich durchgängig höhere 2201-Gehalte als bei 845 °C. Eine weitere Temperaturabsenkung um 5 °C bis 10 °C könnte die Bildung von 2201 möglicherweise unterdrücken. Im unreaktivsten Präparat **O3** tritt 2201 nur kurzzeitig zu Beginn der Reaktion auf.

Das zur Reaktion 2212 + Nebenphasen → 2223 formal benötigte „CaCuO₂“ kann in Form der Erdalkalicuprate 2-1 und 14-24 oder durch CuO und calciumhaltige Verbindungen zur Verfügung gestellt werden. Die im Verlauf der 2223-Präparation in den Ansätzen **O1**, **O2** und **O3** auftretenden kupferhaltigen Nebenphasen zeigen, dass im Falle von **O1** die Reaktion über 2-1 und CuO abläuft. Der Anteil an CuO steigt in den ersten sieben Stunden der Reaktion zunächst leicht an und wird dann zunehmend verbraucht. Nach 15 h kann kein CuO beobachtet werden. In den ersten drei Stunden der Reaktion bildet sich eine beträchtliche Menge 2-1. Diese Nebenphase ist erst nach 31 h Temperzeit verbraucht. Das entspricht der in Kapitel 6.1.2 gefundenen Reaktionsfolge; demnach bildet sich 2223 zuerst unter Verbrauch von CuO und dann unter Zersetzung der etwas stabileren 2-1-Phase.

Im Fall von **O2** verläuft die Reaktion anders. Nach den ersten Präparationsstufen treten Erdalkalicarbonate in erheblicher Menge auf. Sie sind eine Folge der Zersetzung des zugesetzten organischen Polymers. Die Pyrolyse von Polyvinylalkohol setzt eine große Menge Kohlendioxid frei, die die carbonatische „Zwischenstufe“ der Zersetzung der Erdalkalioxalate zu stabilisieren vermag. Erst nach längerem Tempern zersetzen sich CaCO₃ und SrCO₃ unter dem Einfluss ebenfalls anwesender Kupferverbindungen unter Bildung von 14-24. Nach sieben Stunden erreicht der 14-24-Gehalt sein Maximum und wird anschließend zur Bildung von 2223 verbraucht. Dieser im Ansatz **O2** stattfindende Prozess dürfte der Grund für die im Vergleich zu **O1** verzögerte 2223-Bildung sein.

Die beim Präparat **O3** im Vergleich zu **O1** auftretenden Nebenphasen zeigen keine wesentlichen Unterschiede. Die geringe Reaktivität von **O3** bleibt hinsichtlich des ähnlichen Fremdphasenbestands unverändert. Auch die Erhöhung der Präparationstemperatur auf 850 °C brachte für **O3** keine wesentliche Steigerung der 2223-Bildungsgeschwindigkeit.

8.1.3 Magnetische Eigenschaften der Proben

Mit den Endprodukten der Präparationsreihen **O1** und **O2** wurden Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen gemacht. In **Abbildung 8.2** sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt.

Die Suszeptibilitätsmessungen der Proben **O1** und **O2** zeigen, dass sich die Präparate unterscheiden (**Abbildung 8.2**, oben). Bei der Probe **O2** liegt die Übergangstemperatur im Vergleich zu **O1** um 1 K höher. Darüber hinaus erreicht die Probe **O2** deutlich negativere Suszeptibilitätswerte, was – bei Annahme gleicher Teilchengrößen und Dichten – für einen höheren supraleitenden Volumenanteil der Probe **O2** sprechen würde. Beide Proben zeigen sehr scharfe Übergänge vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand. Das bedeutet, dass in beiden Fällen homogene Materialien entstanden sind. Auch die Suszeptibilitätsmessungen zeigen bei den beiden Endprodukten keine Beimengung von 2212.

Die Magnetisierungsmessungen der Proben **O1** und **O2** sind in **Abbildung 8.2** unten dargestellt. **O2** weist eine um ca. 35 % höhere remanente Magnetisierung auf. Die remanente Magnetisierung stellt nach dem Bean-Modell ein Maß für die kritische Stromdichte der in den Kristallen fließenden Abschirmströme dar [28, 29, 30]. Geht man bei den Proben **O1** und **O2** von vergleichbaren Teilchengrößen aus, besitzt das Präparat **O2** eine bessere intragranulare Stromtragfähigkeit.

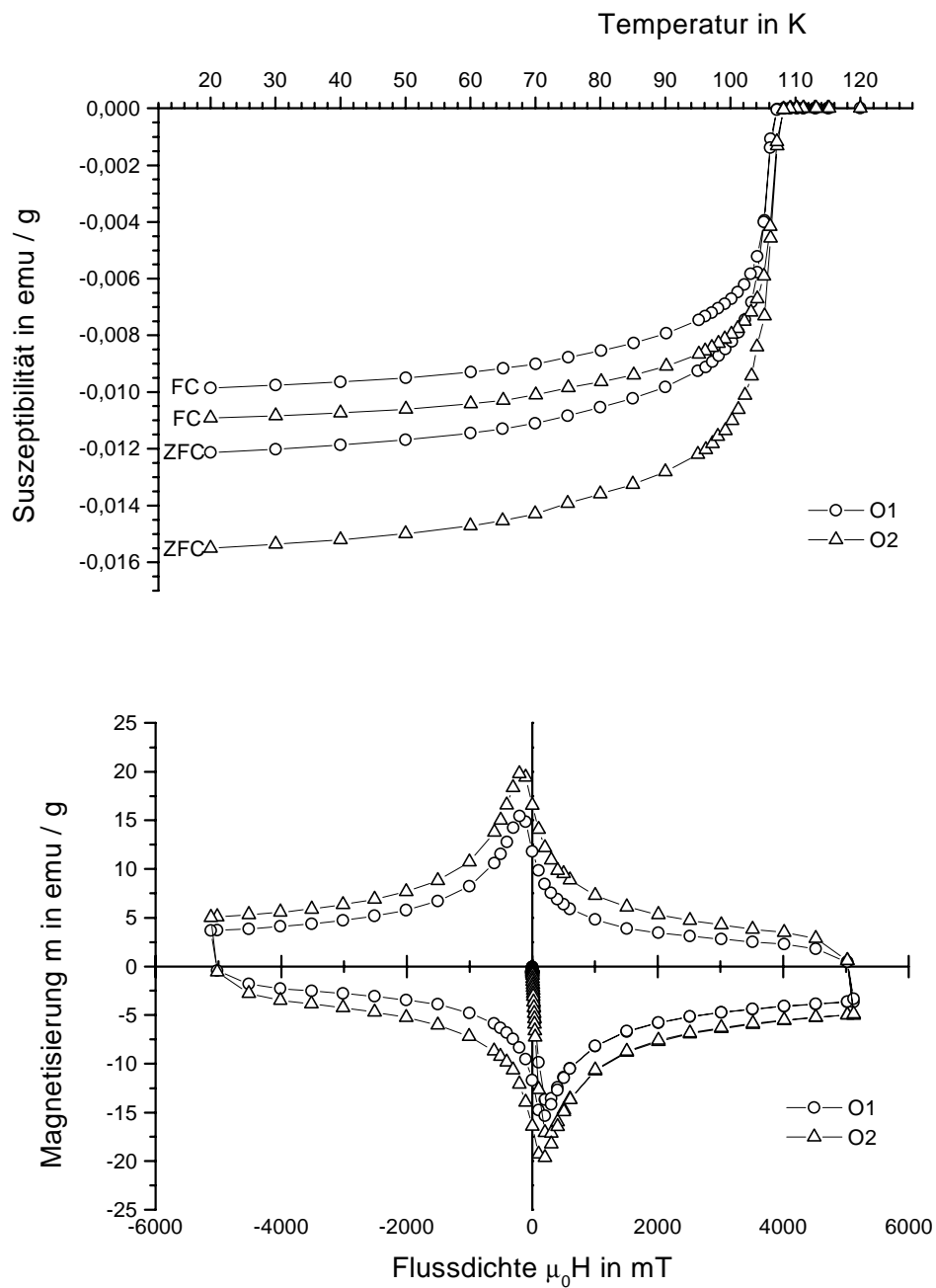


Abbildung 8.2: Magnetische Messungen der Präparate **O1** und **O2** nach 199 h Temperzeit. Die Suszeptibilitätsmessung wurde mit einer magnetischen Flussdichte von $B = 1$ mT durchgeführt, die Magnetisierungsmessung bei einer Temperatur von $T = 5$ K.

8.1.4 Bewertung der Versuche

Die durchgeführten Versuche zeigen, dass es möglich ist, durch Fällung schwerlöslicher Oxalate Precursoren zur Herstellung von 2223 herzustellen. Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen konnte mit **O1** ein sehr reaktives Pulver oder mit **O3** ein vergleichsweise unreaktives Pulver erhalten werden. Durch Zusetzen von Polyvinylalkohol konnte beim Präparat **O2** ein Pulver von mittlerer Reaktivität hergestellt werden. Dieses Material zeigte die besten magnetischen Eigenschaften. Die Herstellung von Precursoren über die Fällung schwerlöslicher Oxalate bietet im Vergleich zur Sprühpyrolyse den entscheidenden Nachteil, dass wegen der in großer Menge eingesetzten kohlenstoffhaltigen Reagenzien eine Kontamination der hergestellten Pulver mit Carbonat nicht sicher ausgeschlossen werden kann [97]. Kommt es im Bandleiter durch carbonathaltige Precursoren zum Ausgasen von Kohlendioxid aus den keramischen Filamenten, führt das zu Aufblähungen der Leiter. Diese Aufblähungen verschlechtern die Stromtragfähigkeit in hohem Maße. Deshalb erscheint diese Art der Precursor-Synthese eher zur Herstellung von supraleitenden Massivmaterialien als zur Herstellung von Precursoren für (Bi,Pb)-2223-Bandleitern geeignet.

8.2 Präparation über Salzschnmelzen

Nach beendeter TMB treten in den keramischen Filamenten von Bandleitern Poren und Hohlräume auf. Es ist unmittelbar verständlich, dass eine Verminderung von Hohlräumen zu einer Verbesserung der Stromtragfähigkeit führen sollte. Die Ursache für das Auftreten der Poren liegt in den üblichen Methoden der TMB. 2223 wird nicht unter Gleichgewichtsbedingungen, sondern in irreversiblen Reaktionen hergestellt [98]. So kann der im Fortgang der Reaktion auftretende Verbrauch von Fremdphasenpartikeln zur Bildung von Poren führen. Eine Möglichkeit zur Verringerung von Poren bietet die Verwendung homogener glasartiger Precursoren von hoher Dichte. Solche Precursoren lassen sich durch Abschrecken von Salzschnmelzen der gewünschten Zusammensetzung herstellen. Die dadurch erhaltenen Materialien sollten im Gegensatz zu durch Festkörperreaktionen hergestellten Precursormaterialien nur sehr kleine Fremdphasenpartikel enthalten.

8.2.1 Herstellung von 2223 über Salzschnelzen

Zur Herstellung von Precursoren über Salzschnelzen wurden die Ausgangsverbindungen gemäß dem Kationenverhältnis $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1,80 : 0,40 : 2,00 : 2,10 : 3,00$ eingewogen. Der Ablauf dieses Versuchs ist in Form eines Fließschemas in **Abbildung 8.3** dargestellt. Nach einem Temperschnitt von 2,5 h Dauer bei 770 °C zur Zersetzung der im Ausgangsmaterial enthaltenen Nitate und Carbonate wurde der Ansatz in zwei Hälften geteilt.

- Die eine Hälfte wurde bei 1010 °C in 0,5 h an Luft in einem mit Schmelze gesättigten Korundtiegel geschmolzen. Dazu wurde der Ansatz in den vorgeheizten Ofen gestellt, nach Ablauf von 0,5 h aus dem heißen Ofen geholt und die Schmelze ausgegossen. Sie erstarrte sofort als sie auf ein gekühltes Kupferblech geschüttet wurde. Dabei entstand eine harte aber extrem spröde glasartige Masse, die zunächst in der Achatreibschale mit Hilfe eines Mörsers zerkleinert wurde. Mit Hilfe einer Planetenkugelmühle wurde die glasartige Substanz anschließend zu einem feinen Pulver gemahlen. Der Ansatz wurde in vier Teile geteilt. Drei der vier Ansätze wurden jeweils bei 800 °C 16 h in Atmosphären mit $p(\text{O}_2) = 2\%$, $p(\text{O}_2) = 8\%$ und $p(\text{O}_2) = 21\%$ getempert. Der vierte Ansatz wurde ohne zu Tempern für die weiteren Versuche verwendet.
- Die zweite Hälfte wurde ohne zu Schmelzen in der Planetenkugelmühle gemahlen, dann in vier gleiche Teile geteilt. Drei Teile wurden wie die gemahlene glasartig erstarrte Schmelze 16 h bei 800 °C in $p(\text{O}_2) = 2\%$, $p(\text{O}_2) = 8\%$ und $p(\text{O}_2) = 21\%$ kalziniert. Die vierte Probe wurde unkalziniert weiterverwendet.

Auf diese Weise konnten acht verschiedene Precursoren synthetisiert werden. Diese acht Pulver wurden schließlich in vier Glühritten zu 2223 umgesetzt.

Der Ausgangszustand vor der 2223-Präparation war bei den acht Proben in Abhängigkeit von der Präparationsweise unterschiedlich. So zeigte das Pulverdiffraktogramm der gemahlene unkalzinierten zu glasartigem Material erstarrten Schmelze keine Reflexe. Durch das schnelle Abschrecken entstand ein röntgenamorphes Material. Wird dieses Material in den Kalzinierungsglühungen 16 h bei 800 °C in verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken getempert tritt in allen Proben 2212 als Hauptkomponente auf. Das Entstehen der Nebenphasen ist jedoch vom Sauerstoffpartialdruck der Prozessgasatmosphäre abhängig. Die ohne zu Schmelzen

präparierten Proben zeigen nach den Kalzinierungen sehr ähnliche Nebenphasenbestände. Auch die Überschuss-Sauerstoffgehalte, die stark vom Auftreten der Pb^{4+} enthaltenden Nebenphasen beeinflusst werden, stimmen bei den geschmolzenen und nicht geschmolzenen Präparaten nahezu überein.

So treten nach der Kalzinierung in synthetischer Luft ($p(\text{O}_2) = 21\%$) neben tetragonalem, also bleiarmem, Bi-2212 Ca_2PbO_4 , CuO und 14-24 auf. Der Überschuss-Sauerstoffgehalt liegt für die via Schmelze präparierte Probe bei $z = 0,53$;

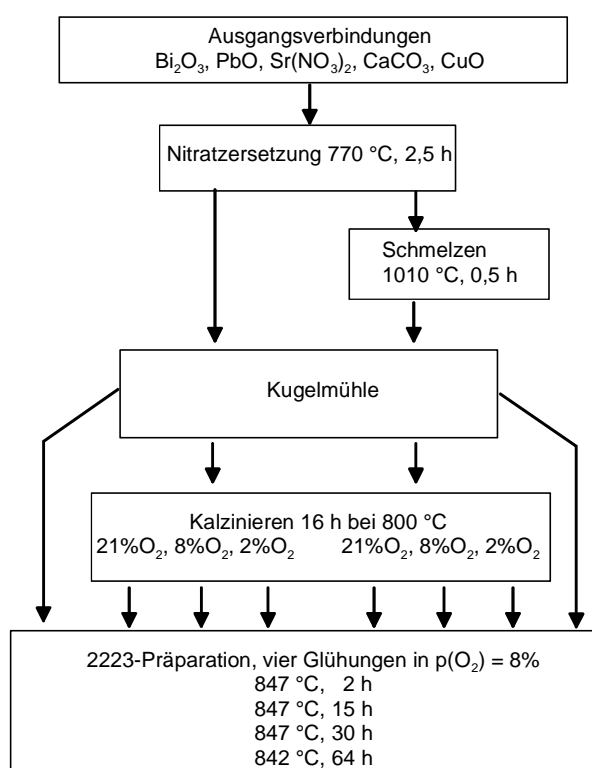


Abbildung 8.3: Ablauf des Versuchs.

die ohne zu Schmelzen getemperte Probe erreicht einen leicht höheren Sauerstoffgehalt von $z = 0,55$. Wird der Sauerstoffgehalt der Prozessgasatmosphäre auf $p(\text{O}_2) = 8\%$ erniedrigt, bleibt der qualitative Phasenbestand erhalten. Bei beiden Proben ist im Vergleich zur Präparation in $p(\text{O}_2) = 21\%$ jedoch ein Rückgang der Pb^{4+} enthaltenden Nebenphase Ca_2PbO_4 zu beobachten. Dabei enthält die über die Schmelze präparierte Probe weniger Ca_2PbO_4 als die zuvor nicht geschmolzene. Die unterschiedliche Menge an Ca_2PbO_4 in den beiden gleich kalzinierten Proben äußert

sich auch in den Überschuss-Sauerstoffgehalten. Die zuvor geschmolzene Probe enthält mit $z = 0,41$ im Vergleich zu $z = 0,47$ weniger Sauerstoff. Der niedrigere Ca_2PbO_4 -Gehalt der geschmolzenen Probe ist auf einen höheren Bleigehalt der 2212-Phase zurückzuführen. Im Diffraktogramm dieser Probe können im Gegensatz zur ungeschmolzenen keine Überstrukturreflexe von Bi-2212 erkannt werden. Die Überstruktur von Bi-2212 tritt nur bei sehr bleiarmer oder -freien 2212-Phasen auf. Bei sehr bleireichen Pb-2212-Phasen verzerrt sich die Struktur orthorhombisch [26, 78], was hier jedoch nicht zu erkennen ist. Wird in $p(\text{O}_2) = 2\%$ präpariert, treten im Vergleich zu den bei höheren Sauerstoffpartialdrücken synthetisierten Pulvern neben orthorhombischem stark bleihaltigem Pb-2212 andere Nebenphasen auf. Die Reflexe von Ca_2PbO_4 sind vollständig aus den Diffraktogrammen verschwunden. Statt 14-24 entsteht 2-1. CuO tritt in deutlich vermindertem Ausmaß auf. Die Überschuss-Sauerstoffgehalte liegen dementsprechend niedriger als bei den in sauerstoffreicheren Atmosphären hergestellten Proben. Für die geschmolzene Probe liegt er bei $z = 0,24$ während die nicht geschmolzene $z = 0,27$ erreicht.

Die Präparation von 2223 erfolgte in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2) = 8\%$. Wie **Abbildung 8.4** zeigt, treten in den acht Proben in Abhängigkeit von der Pärationsweise Unterschiede in der Bildungsgeschwindigkeit von 2223 auf. Dabei besitzen die über die Schmelze präparierten Pulver deutlich höhere Bildungsgeschwindigkeiten als die über konventionelle Festkörperreaktionen hergestellten. Bereits nach 47 h erreichen diese Proben Umsätze $> 90\%$ (**Abbildung 8.4**, rechts). Dabei entwickelt sich die 2223-Phase bei dem ohne Kalzinierungsglühung hergestellten Pulver 2223 erwartungsgemäß etwas langsamer. Die via Schmelze und Kalzinierungsglühung synthetisierten Proben besitzen einen gewissen Reaktionsvorsprung, ohne dass die unterschiedlichen Gasatmosphären, in denen die Kalzinierungsglühungen durchgeführt wurden, einen charakteristischen Einfluss bewirken.

Die ohne zu Schmelzen präparierten Proben zeigen eine langsamere 2223-Bildung. Hier zeigt sich ein Einfluss der Kalzinierungsglühung (**Abbildung 8.4**, links). Am langsamsten entwickelt sich die 2223-Phase bei der unkalzinierten Probe. Je höher der Sauerstoffpartialdruck der Kalzinierungsatmosphäre war, um so schneller läuft die 2223-Bildung ab. Nach 111 h Präparation werden aber nur maximal 80 % Umsatz beobachtet.

Die Ursache für die langsamere Phasenbildung in den ungeschmolzenen Präparaten dürfte in der schlechteren Homogenität der Materialien liegen. Beim Schmelzvorgang

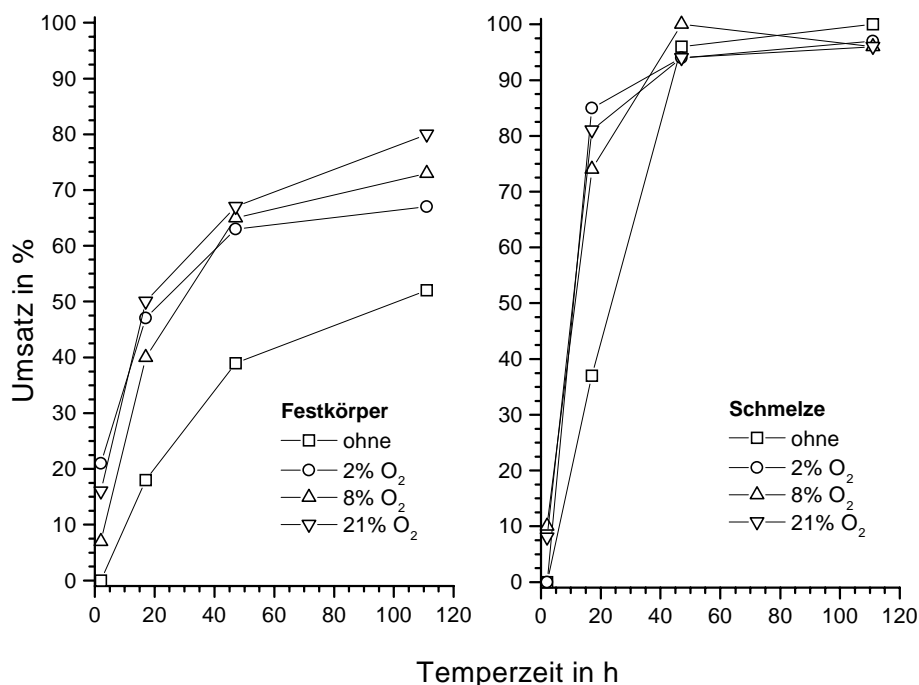


Abbildung 8.4: Reaktionsumsätze in Abhängigkeit von der Temperaturzeit. Links sind die Umsätze der ohne zu Schmelzen bei 800 °C 16 h in den angegebenen Gasatmosphären kalzinierten Proben, bzw. die unkalzinierte Probe dargestellt. Rechts sind die Ergebnisse der geschmolzenen und dann entsprechend präparierten Proben abgebildet.

wurden die einzelnen Partikel, die miteinander zur Reaktion gebracht werden müssen, besser durchmischt und in innigen Kontakt miteinander gebracht. Damit stehen alle zur Reaktion benötigten Komponenten auf einer eng begrenzten Längenskala zur Verfügung. Die Reaktion kann wegen der im Vergleich zur „klassischen“ Festkörperreaktion kürzeren Diffusionswege schneller ablaufen.

Die durchgeführten Versuchsreihen zeigen, dass eine Präparation von 2223 ausgehend von Salzschnmelzen möglich ist. Aus der Versuchsreihe mit den geschmolzenen Präparaten ist zu erkennen, dass diese Synthesemethode unabhängig von der durchgeführten Kalzinierungsglühung zu reaktiven Precursoren führt. Auch die unkalzinierte Schmelze zeigt im Vergleich zu den nicht geschmolzenen Vergleichspräparaten eine höhere Reaktivität.

8.2.2 Herstellung zweier Precursoren für Bandleiter

In der vorhergehenden Versuchsreihe wurde bewiesen, dass eine Präparation von 2223 aus Salzschnmelzen erfolgreich verlaufen kann. Zur Herstellung von Precursoren für Bandleiter wurde das Material zusätzlich zur vorhergegangenen Versuchsreihe unmittelbar vor dem Schmelzen 64 h bei 835 °C an Luft getempert. In dieser Glühung entstanden neben der Hauptkomponente 2212, Ca_2PbO_4 , 14-24, wenig CuO und 3321. Sinn dieser zusätzlichen Glühung war es, vor dem Schmelzen ein Material herzustellen, das 2212 enthält. 2212 eignet sich im Gegensatz zu 2223, das sich beim Schmelzen zersetzt, zur Schmelztexturierung, d. h. es ist möglich 2212 zu schmelzen und aus dieser Schmelze 2212 beim Abkühlen wieder auskristallisieren zu lassen. Dieser Effekt soll bei diesem Versuch ausgenutzt werden. In dem geschmolzenen und abgeschreckten Material sollte 2212 bei erneutem Erhitzen sehr schnell gebildet werden können. Es ist durch den Schmelzvorgang in sehr innigen Kontakt mit den zur 2223-Bildung benötigten Nebenphasen gekommen, so dass im Anschluss daran eine schnelle 2223-Bildung erwartet werden kann.

Um die Eigenschaften von über Schmelzen synthetisierten Precursoren zu untersuchen, wurden für die folgenden Versuche zwei Precursoren präpariert. Dazu wurden gemäß einem Kationenverhältnis von Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1,80 : 0,40 : 2,00 : 2,10 : 3,00 geeignete Salze der Kationen gemischt. In einer Zersetzungsglühung bei 750 °C 2,5 h wurden die darin enthaltenen Nitrate und Carbonate zersetzt. Nach 64 h Tempern bei 835 °C an Luft um 2212 zu erzeugen, wurde das Material bei 1010 °C 0,5 h geschmolzen und sofort auf einem gekühlten Kupferblech abgeschreckt. Nach Zerkleinern in der Achatreibschale wurde das Material in der Kugelmühle zu einem feinen Pulver gemahlen. Der Ansatz wurde im Anschluß daran in zwei Hälften geteilt. Mit der einen Hälfte wurde ein Silberbandleiter gefertigt, die andere Hälfte wurde kalziniert. Dazu wurde die Probe in $p(\text{O}_2) = 8 \%$ mit

180 °C h⁻¹ auf 820 °C für 13 h erhitzt und dann mit der natürlichen Abkühlrate des Ofens in ca. 7 h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Während des Kalzinierungsprozesses wurde ständig der Sauerstoffpartialdruck in der Ofenabluft und die Temperatur gemessen. Der Gasstrom betrug während der gesamten Glühdauer 250 ml min⁻¹. **Abbildung 8.5** zeigt, dass beim Aufheizen der gemahlene Schmelze Redox-Vorgänge stattfinden. Bei 230 °C beginnt der Sauerstoffpartialdruck im Ofenabgas stark abzusinken; die erstarrte Schmelze nimmt Sauerstoff auf. Der Sauerstoffpartialdruck erreicht bei 430 °C sein Minimum von

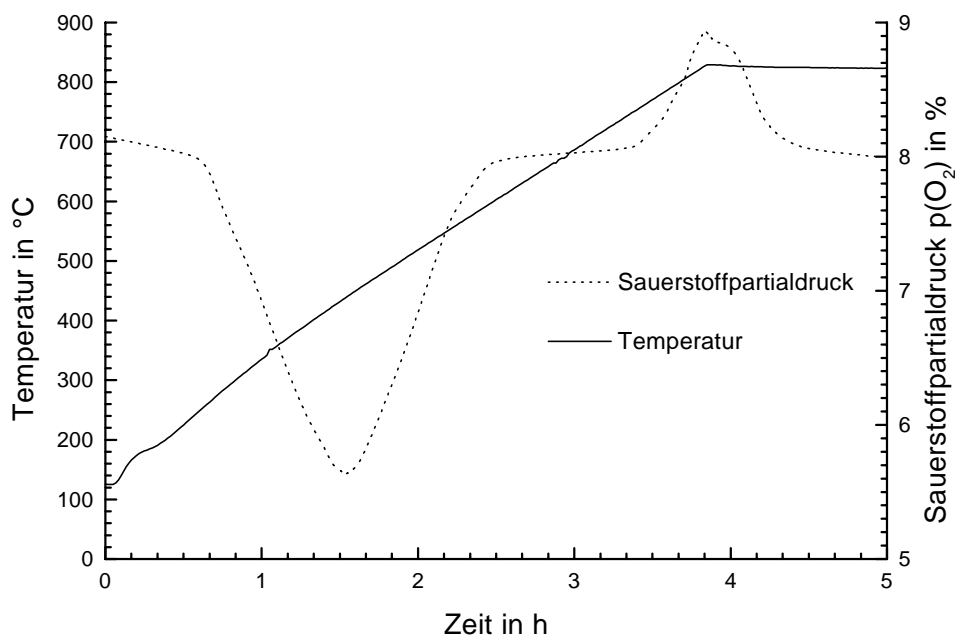


Abbildung 8.5: Temperatur und Sauerstoffpartialdruck in der Ofenabluft während der ersten Stunden der Kalzinierung.

5,6 %. Die Oxidation ist bei einer Temperatur von 620 °C abgeschlossen. Ab 750 °C tritt dann Reduktion ein. Der Sauerstoffpartialdruck im Ofenabgas steigt beim Erreichen der Zieltemperatur auf einen Wert von 9 % an. Welche Rolle diese Redox-Vorgänge für die in den Bandleitern ablaufende 2223-Bildung spielen, werden die Versuche an den Bandleitern mit der erstarrten Schmelze und der kalzinierten Schmelze zeigen.

Der nach der Kalzinierung erhaltene Phasenbestand des zur Bandleiterherstellung verwendeten Precursors zeigt das Diffraktogramm in **Abbildung 8.6**. Als Haupt-

komponente trat, wie erwartet, 2212 auf. Die 2212-Phase ist, wie die Anwesenheit der (200)- und (020)-Reflexe beweist, stark bleihaltig. Dennoch treten Reflexe der bleihaltigen Verbindung Ca_2PbO_4 auf. Als weitere Nebenphasen können 14-24, CuO und CaO identifiziert werden. Der schwach ausgeprägte Reflex bei $2\theta \approx 26,2^\circ$ könnte von in geringen Mengen anwesendem 2223 herrühren.

Das Diffraktogramm der unkalzinierten erstarrten und gemahlen Schmelze zeigt im Vergleich zum kalzinierten Präparat nur sehr schwache Reflexe. Sie könnten die Bildung von 2201 beim Schmelzen anzeigen. Eine eindeutige Zuordnung ist wegen der geringen Intensität und der Breite der Reflexe aber nur schwer möglich. Durch den

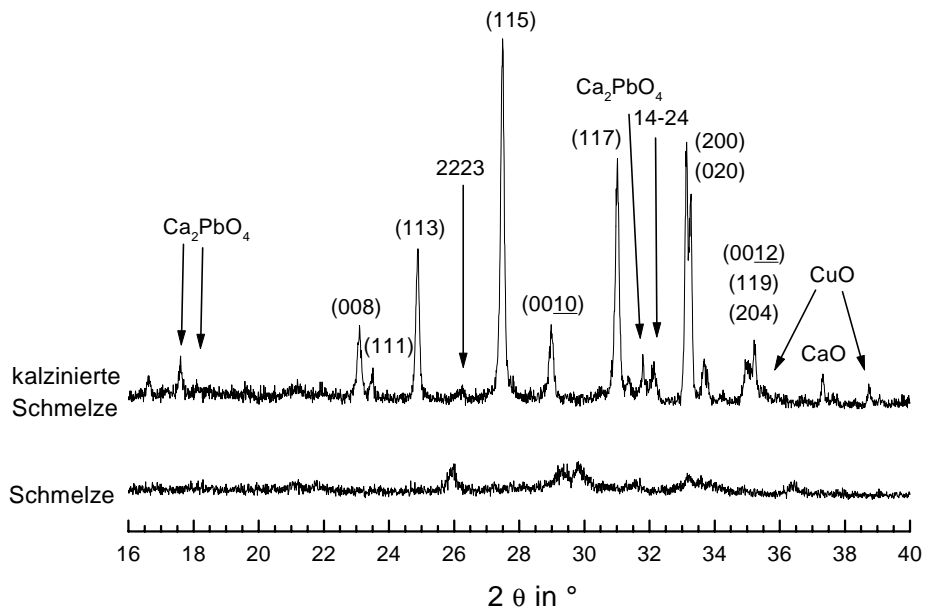


Abbildung 8.6: Pulverdiffraktogramme der erstarrten Schmelze vor und nach der Kalzinierung bei 820°C , 13h, $p(\text{O}_2) = 8\%$. Die als Hauptphase auftretende 2212-Phase ist orthorhombisch indiziert. Charakteristische Nebenphasenreflexe sind gekennzeichnet.

schnellen Abkühlvorgang ist die Schmelze zu einer glasartigen beinahe amorphen Substanz erstarrt.

Um die Dichte der Precursoren miteinander vergleichen zu können, wurden sowohl von der erstarrten Schmelze als auch von der kalzinierten Schmelze, sowie von drei kommerziell erhältlichen Precursoren der Firma Merck mit einer Presskraft von 100 kN Presslinge von 13 mm Durchmesser hergestellt. Die nach dem Wiegen und der

Messung der Dicke der Presslinge errechnete Dichte stellt ein Maß für die bei der Bandleiterherstellung erreichbare Füllichte dar. Die größte Dichte erzielte der aus der unkalzinierten Schmelze hergestellte Pressling. Sie betrug $5,4 \text{ g cm}^{-3}$. Die kalzinierte Schmelze wurde auf $5,2 \text{ g cm}^{-3}$ verdichtet. Die Merck-Precursoren erreichten Werte um durchschnittlich $4,8 \text{ g cm}^{-3}$. D. h. über Schmelzen hergestellte Precursoren erreichen bessere Füllichten, als die über ein Sprühpyrolyseverfahren synthetisierten Pulver.

Sowohl die kalzinierte als auch die ungetemperte gemahlene glasartig erstarrte Schmelze wurden zu Bandleitern verarbeitet. Der Bandleiter mit dem unkalzinierten Glas wird im Folgenden mit **GU** bezeichnet, der mit dem kalzinierten Glas **GK**.

8.2.3 Tempern der Bandleiter mit kalzinertem und unkalziniertem Glas

In Testglühungen wurden die beiden Bandleiter mit dem kalzinierten (**GK**) und unkalzinierten (**GU**) glasartigen Precursoren im Hinblick auf die 2223-Bildung und die Entwicklung der Stromtragfähigkeit untersucht. Dazu wurden die Bandleiter in $p(\text{O}_2) = 8 \%$ 15 h in einem Temperaturbereich von $818 \text{ °C} < T < 830 \text{ °C}$ getempert.

Dabei zeigte sich, dass beim Bandleiter **GU** mit dem unkalzinierten glasartigen Precursor in keiner Glühung 2223 entstanden ist. Nach den verschiedenen Temper-schritten konnte in den Röntgenaufnahmen des keramischen Filaments dieses Leiters ausschließlich 2212 beobachtet werden. Dementsprechend konnte bei 77 K auch keine Stromtragfähigkeit festgestellt werden.

Im Bandleiter **GK**, der als Precursor die kalzinierte Schmelze enthält, ist nach den durchgeführten Glühungen 2223 entstanden (**Abbildung 8.7**). Der 2223-Gehalt stieg nach 15 h Tempern bei 818 °C von 19 % auf 58 % nach der Glühung bei 830 °C an. Dabei nimmt der Umsatz bei Erhöhung der Temperatur kontinuierlich zu. Bei den höchsten Temperaturen flacht sich der Anstieg etwas ab. Parallel zur Umsatzsteigerung verbessert sich die Stromtragfähigkeit des Bandleiters. Sie erreicht nach den Glühungen bei 826 °C und 830 °C ihr Maximum mit 1,4 A. Nach der Glühung bei 818 °C wird trotz des niedrigen Umsatzes von knapp 20 % ein kritischer Strom in der Größenordnung von 0,3 A gemessen.

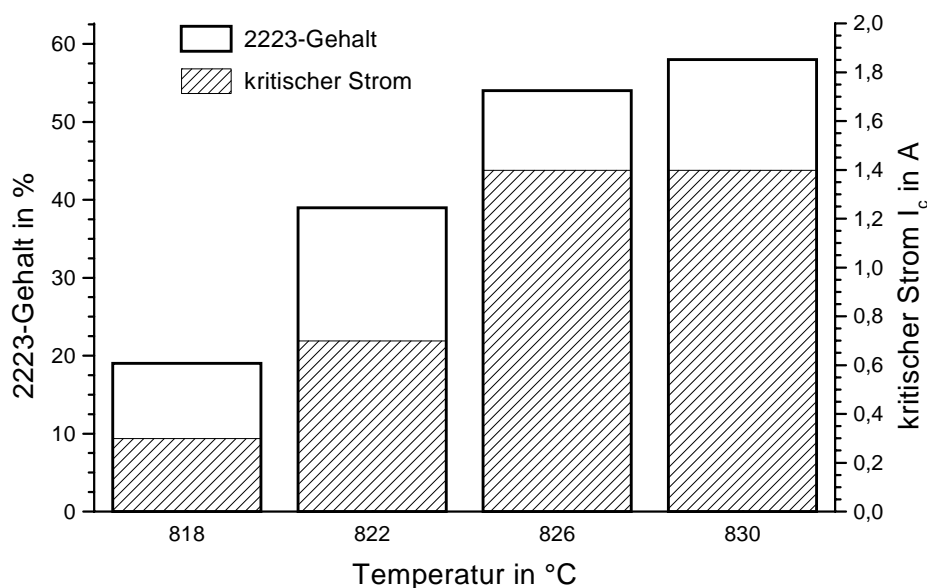


Abbildung 8.7: 2223-Gehalte und kritische Ströme des Bandleiters **GK** in Abhängigkeit von der Temperatur. Glühdauer 15 h, $p(O_2) = 8\%$.

8.2.4 Dreistufige TMB des Bandleiters GK

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein Matrixglühprogramm für diesen Bandleiter entwickelt. Die Temperzeiten für die einzelnen Schritte der dreistufigen TMB betragen 20 h für die erste Glühung und 30 h für die zweite Glühung. Die dritte Glühung wurde in mehreren Varianten durchgeführt. Ausgangspunkt war eine isotherme Glühung von 40 h Dauer. An diese Glühung wurden Temperaturabsenkungen auf 796 °C von ebenfalls 40 h Dauer angefügt. Als letzte Variante wurde die Dauer der Glühung und Temperaturabsenkung auf jeweils 60 h erhöht. Die Temperaturen wurden im Abstand von 4 °C beim ersten Tempersschritt im Bereich $822\text{ °C} < T < 830\text{ °C}$, beim zweiten Tempersschritt im Bereich $818\text{ °C} < T < 830\text{ °C}$ und beim dritten Schritt $818\text{ °C} < T < 826\text{ °C}$ variiert. Die nach den jeweiligen Glühungen erreichten kritischen Ströme zeigt **Abbildung 8.8**. Nach den ersten Glühungen werden Werte um 1,4 A erreicht. Nach der zweiten Glühung steigern sich die Stromtragfähigkeiten auf Werte zwischen $3,5\text{ A} < I_c < 7,5\text{ A}$. Die Gruppierung der Ergebnisse auf Werte um 4 A bzw. 7 A wird durch die gewählten Temperaturen verursacht. Alle Proben, die Stromtragfähigkeiten um 4 A erzielten, wurden in der zweiten Glühung bei 826 ° oder 830 °C getempert. Der beste Wert nach

der zweiten Glühung wurde nach einer Glühung bei 818 °C erreicht. Aus diesem Grund wurde für die dritten Glühungen 826 °C als maximale Temperatur gewählt und auf die Glühung bei 830 °C verzichtet. Auch nach der dritten Glühung wurden die höchsten Stromwerte nach Tempern bei niedrigen Temperaturen erzielt. Bei diesem Bandleiter ergab sich kein signifikanter Einfluss einer Temperaturabsenkung am Ende der dritten Glühung. Der maximal erzielte kritische Strom beträgt 10 A.

Nach der ersten Glühung erzielen die Proben 2223-Gehalte zwischen 50 % und 60 %. Der Umsatz steigt vom ersten zum zweiten Präparationsschritt nur wenig an. Es werden Werte zwischen 60 % und 65 % erzielt. Auch nach dem letzten TMB-Schritt

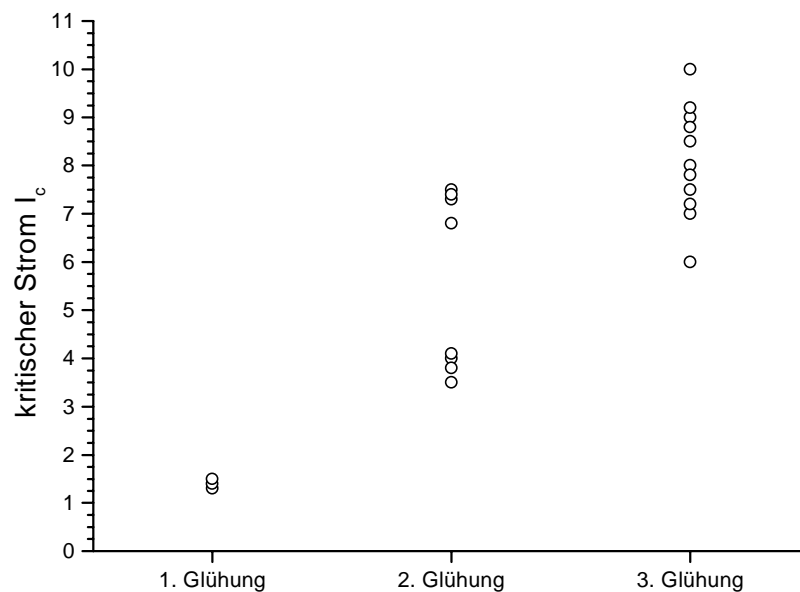


Abbildung 8.8: Im Rahmen einer dreistufigen TMB nach den jeweiligen Glühungen erreichte kritische Ströme.

stagnieren die 2223-Gehalte bei maximal 70 % an. Dieser Wert wurde nach einem Tempersschritt bei 818 °C erreicht. Dass sowohl die beste Stromtragfähigkeit als auch der höchste Umsatz bei der tiefsten Präparationstemperatur erzielt wurden, weist auf die Möglichkeit einer weiteren Verbesserung durch tiefere Glühtemperaturen hin.

8.2.5 Optimierung der TMB-Parameter für den Bandleiter GU

Der Bandleiter **GU**, der die unkalzinierte, zu einer glasartigen Masse erstarrte Schmelze enthält, zeigte nach den Testglühungen keine 2223-Entwicklung. Dies ist im Hinblick auf die bei der Kalzinierung der glasartigen amorphen Substanz beobachteten Vorgänge verständlich. Die dabei ablaufenden Oxidationsprozesse reichern die für die 2223-Bildung benötigte Menge Sauerstoff an. In Kapitel 6.2.2 wurde eine Art „Stabilitätsbereich“ für 2223 festgelegt. Demnach kann 2223 nur entstehen, wenn der Überschuss-Sauerstoffgehalt der Keramik innerhalb eines bestimmten Intervalls liegt. Der glasartige Precursor zeigt gegenüber den in der Redox Titration zur Bestimmung des Überschuss-Sauerstoffgehalts eingesetzten Lösungen reduzierendes Verhalten, was auf die Anwesenheit von Cu^+ schließen lässt und einen sehr niedrigen Sauerstoffgehalt ($z < 0$) beweist. D. h. es müssen, wenn im Bandleiter **GU** 2223 entstehen soll, zu Beginn der TMB oxidierende Bedingungen geschaffen werden.

Bei der Kalzinierung des glasartigen Materials zeigte sich, dass in $p(\text{O}_2) = 8\%$ bei 430 °C Oxidation stattfindet. Daher wurden bei dieser Temperatur die ersten Versuche unternommen, die Keramik des Bandleiters **GU** zu oxidieren. Dazu wurden Stücke dieses Leiters für drei Stunden an Luft auf 440 °C erhitzt. In den folgenden Versuchen wurde die Temperatur jeweils um ca. 100 °C erhöht. Die Diffraktogramme der Keramikoberfläche der Bandleiter zeigten nach den Behandlungen bei 440 °C , 540 °C und 630 °C weiterhin praktisch ausschließlich amorphes Material. Bei 730 °C und 830 °C traten auf Grund von Texturierungseffekten ($00l$)-Reflexe von 2201 und 2212 mit hoher Intensität hervor. Da außer ihnen keine Reflexe beobachtet werden konnten, wurden von aus den Bandleitern herausgekratzter und verriebener Keramik Pulveraufnahmen gemacht. Diese Pulverdiffraktogramme sind in **Abbildung 8.9** abgebildet.

Bei 440 °C beginnt im Bandleiter 2201 zu kristallisieren. Die zunächst sehr breiten Reflexe werden bei Temperaturerhöhung auf 540 °C etwas schmaler. Erst bei 630 °C tritt mit 3321 eine zusätzliche Phase in größerer Menge auf. Die Menge der Pb^{4+} enthaltenden Phase geht bei weiterer Erhöhung der Temperatur wieder zurück. Bei 730 °C koexistieren 2212 und 3321. 2201 kann nur noch in geringen Mengen beobachtet werden. Wird die Temperatur schließlich auf 830 °C erhöht, kristallisiert die 2212-Phase besser aus, es tritt aber wieder mehr 2201 auf.

Im Gegensatz zur Kalzinierung des pulverförmigen Glases, bei dem bereits bei 430 °C Oxidation auftrat, bildet sich im Bandleiter **GU** die sauerstoffreiche Pb^{4+} -Phase 3321 erst bei 630 °C. Wegen der Silberhülle des Bandleiters können Oxidationsvorgänge im Bandleiter erst bei höheren Temperaturen stattfinden. Je höher die Temperatur ist, um so schneller verläuft die Diffusion von Sauerstoff in Silber. Bei Temperaturen unterhalb von 630 °C ist die Diffusion zu langsam um der Keramik so viel Sauerstoff zur Verfügung stellen zu können, dass die Bildung von Nebenphasen einsetzt. Bei weiterer Temperaturerhöhung geht die Stabilität hoher Oxidationsstufen zurück, so

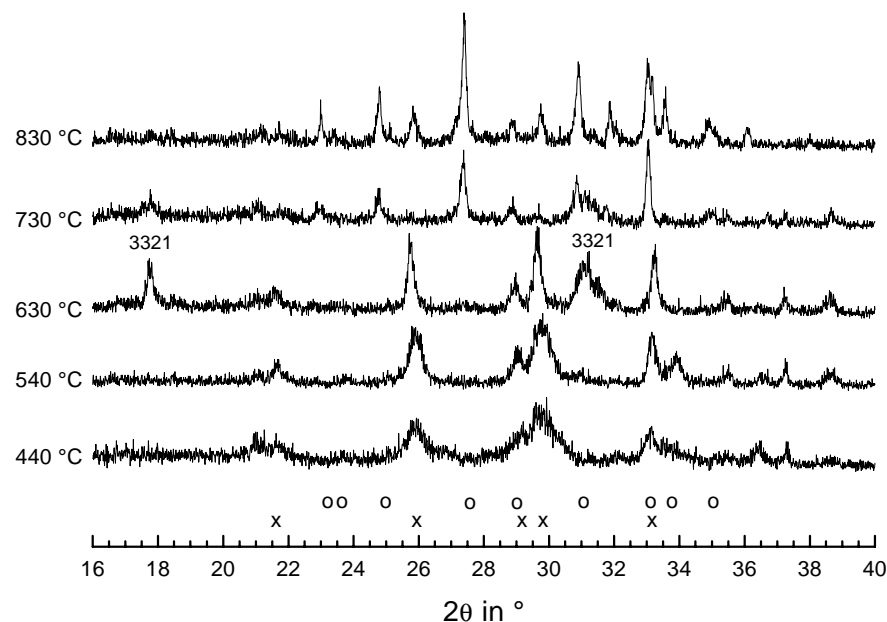


Abbildung 8.9: Pulverdiffraktogramme der aus den Bandleitern gekratzten Keramik nach 3 h Tempern an Luft bei den angegebenen Temperaturen. x markiert die Reflexlagen der intensivsten Reflexe von 2201, o die Lagen der 2212 Reflexe. Die beiden intensivsten Reflexe von 3321 sind ebenfalls gekennzeichnet.

dass trotz schnell verlaufender Diffusion die Neigung der Keramik zur Bildung sauerstoffreicher Phasen zurückgeht.

Dass die Diffusion von Sauerstoff durch die Silberhülle des Bandleiters eine entscheidende Rolle für die Phasenbildung im keramischen Filament hat, zeigt folgende bei der bei 830 °C getemperten Probe auftretende Diskrepanz: Das von der Keramikoberfläche aufgenommene Diffraktogramm zeigt ausschließlich intensive (00l)-Reflexe von 2212, während das Diffraktogramm, das von aus dem Bandleiter

herausgekratzten Material angefertigt wurde und daher die im Volumen des Filaments auftretenden Phasen repräsentiert, ein Gemisch aus 2212 und 2201 anzeigt. Dieser scheinbare Widerspruch kann wie folgt erklärt werden: Der durch die Silberhülle diffundierende Sauerstoff reagiert an der Oberfläche des keramischen Filaments mit dem nahezu amorphen glasartigen Material. Wie das Diffraktogramm der Keramikoberfläche anzeigt, entsteht dabei gut texturiertes 2212. Die intensiven und schmalen Reflexe weisen auf die gute Kristallinität dieses Materials hin. Da der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff in 2212 im Vergleich zu Silber wesentlich kleiner ist [99, 100], wirkt die Bildung von 2212 an der Grenzfläche zwischen Silber und Keramik als Barriere. Sauerstoff dringt nur sehr langsam ins Volumen des keramischen Filaments vor, so dass dort die 2212-Bildung wesentlich langsamer vonstatten geht und stattdessen 2201 kristallisiert.

Unter diesen Voraussetzungen wurde eine Probe des Bandleiters **GU** für 5 h bei 680 °C getempert. Die Temperatur wurde im Anschluss daran auf 830 °C erhöht und für 50 h gehalten. Das Diffraktogramm der Keramikoberfläche dieser Probe ergab 70 % 2223 und 30 % 2212. Im Volumen des Filaments wurde kein 2201, 20 % 2223 und 80 % 2212 gefunden. Dieser Versuch zeigt, dass die Überlegung, zuerst durch oxidierende Bedingungen die richtigen Voraussetzungen für die 2223-Bildung zu schaffen um dann bei höheren Temperaturen die gewünschte Reaktion in Gang zu bringen, richtig war. Die Reaktion vom glasartigen Ausgangsmaterial zu 2223 schreitet tatsächlich von der Grenzfläche ins Volumen des Filaments fort.

Abbildung 8.10 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen des keramischen Filaments des Einkernleiters **GU**. Die Bilder a und b zeigen, dass bei 540 °C und 630 °C kein ausgeprägtes Kristallwachstum stattfindet. Die Oberfläche des keramischen Filaments des Bandleiters erscheint als graue feinkörnige konturlose Masse. Der Querschnitt durch den Bandleiter nach einem Tempersschritt bei 540 °C, 3h (Bild e) zeigt eine dichte aus feinkörnigem Material zusammengepresste Matrix. Wird der Leiter bei 830 °C getempert (Bild c) sind bereits nach 3 h Glühzeit an der Grenzfläche zwischen Silber und Keramik plättchenförmige Kristalle mit Kantenlängen von bis zu 10 µm entstanden. Allerdings treten unter diesen Bedingungen starke Sintervorgänge auf, die, wie Bild f zeigt, zu Rissen bzw. Poren und Löchern führen. Wird wie im Falle von Bild d zuerst für 5 h auf 680 °C erhitzt und die Temperatur dann für 50 h auf 830 °C erhöht, tritt dieser Effekt nicht auf. Es entstehen Kristallplatten von bis zu 30 µm Kantenlängen. Die in Bild d abgebildete Probe enthielt ca. 70 % 2223 und 30 % 2212.

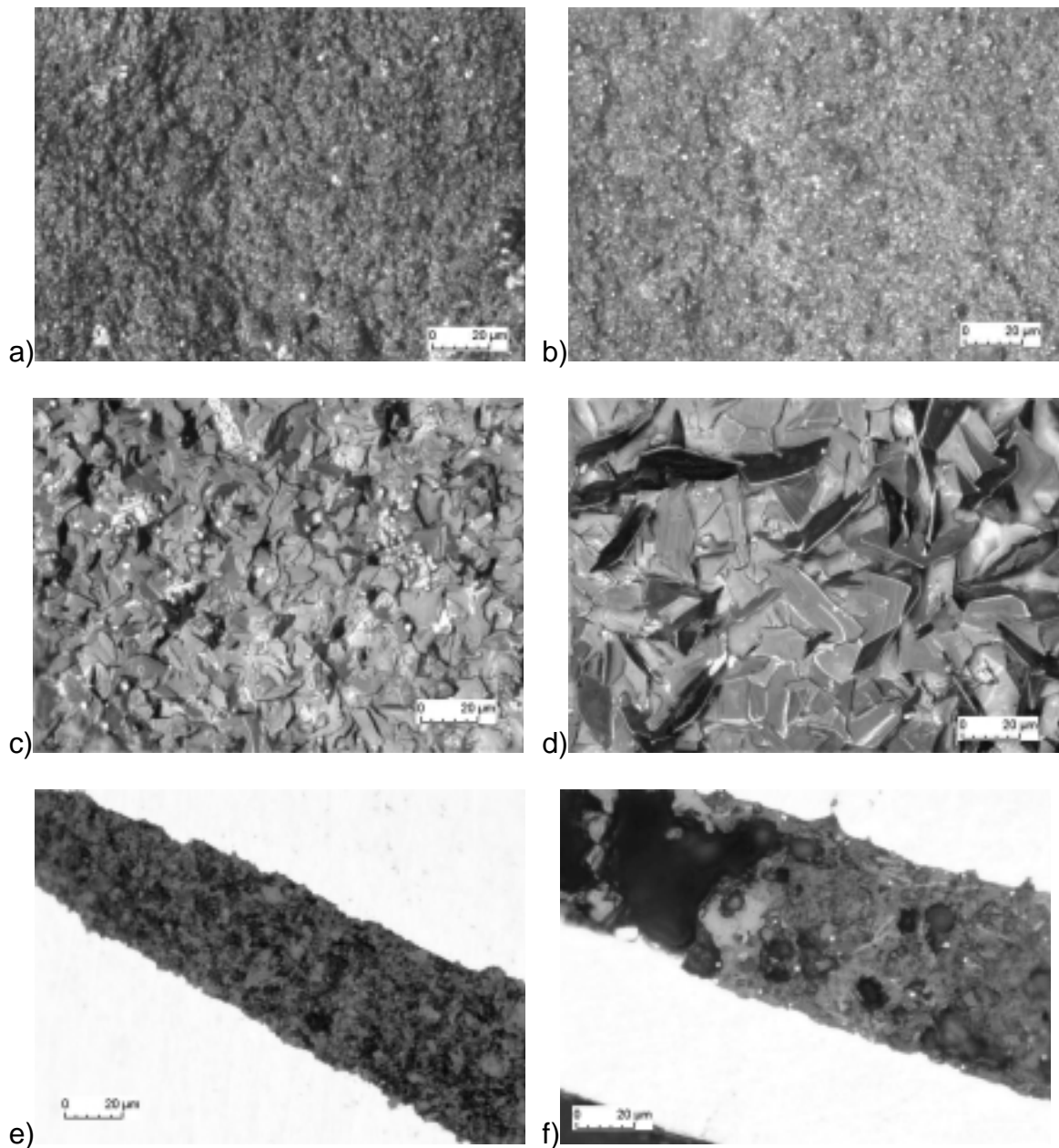


Abbildung 8.10: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Bandleiters **GU**. Bild a bis d zeigt die durch Abätzen der Silberhülle freigelegte Keramikoberfläche des Bandleiters nach verschiedenen Temperprozessen an Luft. Die Bilder e und f zeigen Querschnitte durch die Leiter:

a) 540 °C, 3h; b) 630 °C, 3h; c) 830 °C, 3 h; d) 680 °C, 5h + 830 °C, 50 h; e) 540 °C, 3 h;
f) 830 °C, 3h

Auf der Grundlage der Ergebnisse der vorangegangenen Versuche wurde eine dreistufige TMB für den Bandleiter entwickelt. Dabei wurde versucht, in vier verschiedenen ersten Tempersritten oxidierende Bedingungen zu schaffen. Dies wurde entweder durch niedrige Aufheizraten von 30 °C h^{-1} oder durch 10 h Verweilen bei 660 °C vor dem Erreichen der Prozesstemperatur von 818 °C bzw. 824 °C gewährleistet. Die Dauer des ersten Prozessschritts betrug 20 h bzw. 40 h. Nachdem die Proben mit einem Druck von 1,2 GPa gepresst worden waren, wurden sie für 40 h bzw. 60 h in den zweiten Glühungen auf 824 °C oder 828 °C erhitzt. Die dritten TMB-Schritte wurden nach erneutem Pressen bei Temperaturen im Bereich

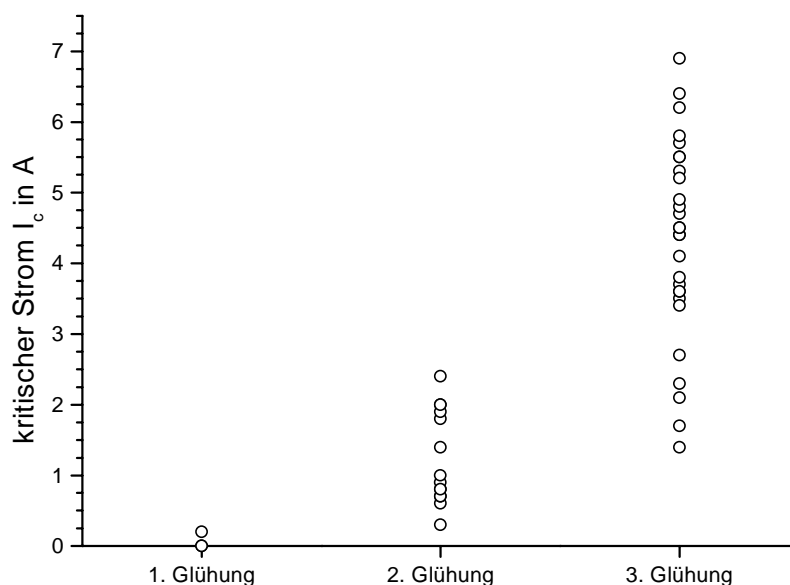


Abbildung 8.11: Kritische Ströme nach den jeweiligen Tempersritten der TMB von Bandleiter **GU**.

$824\text{ °C} < T < 828\text{ °C}$ durchgeführt. Diese Temperatur wurde 40 h gehalten. Vor und/oder nach dieser Temperphase wurden weitere Haltezeiten sowohl bei höheren als auch bei tieferen Temperaturen angefügt. Diese Varianten zeigten aber im Vergleich zu einer „einfachen“ dritten Glühung bestehend aus einem 40 h Temperschnitt bei 826 °C und einer anschließenden Temperaturabsenkung auf 798 °C für weitere 40 h keinen nennenswerten Effekt. Die nach den jeweiligen Tempersritten erreichten kritischen Ströme zeigt **Abbildung 8.11**. Nach den verschiedenen ersten Glühungen könnte bestenfalls ein kritischer Strom von $0,2\text{ A}$

gemessen werden. Die Umsätze (an der Keramikoberfläche bestimmt) lagen im Bereich zwischen 25 % und 80 %. Nach dem zweiten Temperschritt steigerte sich die Stromtragfähigkeit auf Werte zwischen $0,2 \text{ A} < I_c < 2,4 \text{ A}$. Die höchsten Ströme erreichten dabei Proben die nach der ersten Glühung die höchsten Umsätze aufwiesen. Der 2223-Gehalt betrug nach der zweiten Glühung typischerweise 85 %. Auch nach der dritten Glühung erreichten die Bandleiterproben, die in der ersten Glühung die höchsten Umsätze aufwiesen, die höchsten Ströme. Die Wahl der Prozessparameter der ersten Glühung bestimmt demnach die am Ende der TMB erreichbaren Stromtragfähigkeiten in entscheidendem Maße. Nur wenn die oxidierenden Bedingungen zu Beginn der ersten Glühung zu einem homogenen Sauerstoffgehalt im keramischen Filament führen, kann auch im Volumen es Filaments 2223 entstehen. Ansonsten bildet sich nur an den nahe der Grenzfläche liegenden Bereichen 2223. Damit wird die zum Transport des Suprastroms zur Verfügung stehende Fläche sehr klein. Die kritischen Ströme, die das Produkt aus kritischer Stromdichte und der zum Stromtransport zur Verfügung stehender Fläche darstellen, können dann nur niedrige Werte erreichen.

8.2.6 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die geschilderten Versuche zeigen, dass mit Hilfe eines Aufschmelzens von Salzen und anschließendem Abschrecken nahezu röntgenamorphe Precursoren hergestellt werden können. Pulverförmige Proben dieser Precursoren zeigen im Vergleich zur konventionellen Festkörpersynthese höhere Reaktivität und damit verbunden eine schnellere 2223-Bildung. Der Einsatz solcher Precursoren in Bandleitern ist möglich. Da aber um vollständigen Umsatz zu 2223 erreichen zu können oxidative Vorgänge ablaufen müssen, müssen die glasartigen Precursoren entweder vor der Verarbeitung in einem Kalzinierungsschritt oxidiert werden oder die Parameter der TMB müssen so gewählt werden, dass in der ersten Glühung oxidierende Bedingungen herrschen. Die mit den Bandleitern **GU** und **GK** mit dem unkalzinierten und dem kalzinierten glasartigen Precursor durchgeführten Versuche zeigen, dass durch Optimierung der TMB die Steigerung der Stromtragfähigkeit dieser Bandleiter möglich ist. Mit Hilfe weiterer Variationen der Kalzinierungsglühung und der TMB-Parameter kann eine Verbesserung erzielt werden. Da die glasartigen Precursoren im Vergleich zu den über Sprühpyrolyse und nachfolgender Kalzinierung synthetisierten Precursoren höhere Füllichten erzielen, sind weitere Bemühungen auf diesem Gebiet sinnvoll.

Die Bildung der 2223-Phase aus dem glasartigen Precursor verläuft, wie die Versuche am Bandleiter **GU** zeigen, schrittweise über die Bildung von 2201, 2212 und schließlich 2223. Dabei beginnt die Bildung an der Grenzfläche zwischen Keramik und Silberhülle. Mit steigender Präparationstemperatur und Reaktionsdauer wachsen dort plättchenförmige Kristalle der genannten Phasen. Wird zu schnell erhitzt, treten Sintervorgänge, die zu Rissen führen, auf. Diesem Effekt kann jedoch durch langsames Erhitzen begegnet werden.

9 Experimenteller Teil

9.1 Festkörperreaktionen

9.1.1 Ausgangsverbindungen

Für die Herstellung der Precursoren fanden die in **Tabelle 9.1** aufgeführten Ausgangsverbindungen Verwendung.

Tabelle 9.1: Eingesetzte Chemikalien.

Verbindung	Hersteller	Reinheit
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Merck	p. a.
Bi_2O_3	Johnson-Matthey, Alfa	99,8 %
CaCO_3	Solvay	high purity
CuO	Fluka	puriss. p. a.
PbO	Merck	p. a.
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Merck	p. a.
HNO_3 96%	Merck	p. a.
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Merck	p. a.
Polyvinylalkohol	Fluka	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	BASF	reinst

Zusätzlich dazu wurden sowohl Sprühpyrolysate als auch fertige Precursoren mit den Kationenverhältnissen $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1,80 : 0,33 : 1,87 : 2,00 : 3,00$ und $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1,80 : 0,40 : 2,00 : 2,10 : 3,00$ verwendet. Präparate beider Zusammensetzungen wurden von der Firma Merck hergestellt.

9.1.2 Durchführung der Reaktionen

Die Ausgangsverbindungen wurden auf Analysenwaagen der Firma Sauter auf 0,1 mg Genauigkeit eingewogen. Je nach Art des Versuchs wurde dann wie folgt verfahren:

Für die aus Lösungen präparierten Precursoren wurden die Ausgangsverbindungen in Salpetersäure (2 n) gelöst und in der beschriebenen Art und Weise mit Oxalsäure zur Reaktion gebracht. Die aus den Fällungen erhaltenen und getrockneten Feststoffe wurden dann in Simon-Müller Öfen (KPM Berlin) bei ca. 750 °C zersetzt.

Zur Kalzinierung der Sprühpyrolysate und bei Arbeiten unter vermindertem oder erhöhtem Sauerstoffpartialdruck wurden die Ansätze in Sinterkorundschiffen (Degussit

Al 23) in Rohröfen unter der jeweiligen Atmosphäre getempert. Kleine Ansätze wurden in einem Rohrofen der Firma Heräus (ROF 7-50), größere in einem Rohrofen der Firma Linn (FRH 100/1000/1100, Dreizonenofen, Master-Slave-Regelung) getempert. Zur Temperaturüberwachung dienten Pt/Rh(10)-Pt-Thermoelemente. Angesteuert wurden die Öfen durch Regler der Firma Eurotherm (Baureihen 902 und 903)

Die Reaktionsgasatmosphären waren von der Firma Messer-Griesheim bezogene Druckgase bzw. Gasgemische im angegebenen Verhältnis. Die Reinheit der Gase waren O₂ (4.5), N₂ (5.0) und Ar (4.8).

Die Präparation von 2223 an Luft erfolgte in Muffelöfen der Firma Heräus (TIK/R 11/12), die von Temperaturreglern der Firma Eurotherm (Baureihen 818, 902 und 903) über Thyristormodule (Eigenbau) angesteuert wurden.

Die Reproduzierbarkeit der Temperatureinstellung lag bei ± 2 °C. Die Absolutwerte der Temperatur wurden routinemäßig mit Ni/Cr-Ni-Thermoelementen gemessen. Zur Homogenisierung wurden die Substanzen nach jedem Tempersschritt in Achatreibschalen verrieben. Der Reaktionsfortschritt wurde nach jedem Tempersschritt röntgenographisch verfolgt.

9.2 Herstellung der Bandleiter

9.2.1 Herstellung von Einkernleitern

Feinsilberrohre mit 6 mm Innen- und 8 mm Außendurchmesser (Heimerle & Meule GmbH, Pforzheim) wurden auf eine Länge von 15 cm zugeschnitten und mit Hilfe eines Gebläsebrenners an einem Ende mit einem Feinsilberstopfen von 5,9 mm Durchmesser und ca. 5 mm Länge verschweißt. Etwa 15 mm entfernt vom noch offenen Ende, wurden die Rohre durch Erhitzen bis kurz unter den Schmelzpunkt an der späteren Abklemmstelle weich gegläht. Zur Entfernung möglicher oberflächlicher Verunreinigungen wurden die Rohre mit Aceton gereinigt und anschließend für 3 h bei ca. 450°C an Luft weichgegläht.

Die Befüllung der Silberrohre mit dem Precursor erfolgte in einer Glovebox (MBraun GmbH, Garching) unter Argon als Schutzgas. Beim Befüllen wurden immer Portionen von ca. 300 mg in das Rohr gefüllt und anschließend mit Hilfe eines Kupferstempels (Durchmesser 5,9 mm) auf Fülldichten von ca. 4-5 g cm⁻³ verdichtet. Nach dem

Befüllen wurde das Rohr mit einem Feinsilberstopfen verschlossen und für 24 h bei ca. 400°C in einem Rohrofen mit Hilfe einer Drehschieberölpumpe zur Entfernung von Restgasen evakuiert. Nach dem Evakuieren wurde das abgekühlte Rohr im weichgeglühten Bereich abgequetscht und so gasdicht verschlossen.

Für die weitere Umformung der Silberrohre zum Bandleiter dienten Maschinen der Siemens AG, Erlangen, oder der Vacuumschmelze GmbH, Hanau. Zuerst wurden die Silberrohre mit einer Vierbackenhämmermaschine (Heinrich Müller, Pforzheim; Typ URG2-4-2VSI) in Schrittgrößen von 0,5 mm auf einen Außendurchmesser von 6 mm gehämmt und anschließend mit einem entsprechend langen Silberrohr (Außen-Ø: 8 mm; Innen-Ø: 6 mm) überstülpt (Doppelrohrtechnik). Nach weiteren Hammerschritten (bis auf einen Außendurchmesser von 5 mm), ebenfalls in Reduktionsschritten von 0,5 mm, erfolgte die weitere Umformung mit einer Ziehmaschine bis zu einem Drahtdurchmesser von 1 mm. Die Reduktion des Durchmessers betrug pro Umformschritt etwa 15 %. Zuletzt wurde der Draht mit einer motorbetriebenen Walze (Carl Wezel, Mühlacker) in vier Schritten auf die gewünschte Enddicke gewalzt.

Nach jeweils drei Hämmer-, Zieh- oder Walzschritten mussten Zwischenglühungen von 10 min. Dauer bei 300°C durchgeführt werden, um durch das sogenannte „Weichglühen“ des Silbers die Umformeigenschaften zu verbessern.

9.2.2 Herstellung von Multifilamentleitern

Die in dieser Arbeit verwendeten 55-Multifilamentleiter wurden von der Vacuumschmelze GmbH, Hanau, angefertigt. Die für die Herstellung der Multifilamentleiter verwendeten Precursorpulver hatten die nominellen Zusammensetzungen $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,33}\text{Sr}_{1,87}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_{9,9+z}$.

9.3 Thermomechanische Behandlung der Silberbandleiter

Für die erste Glühung wurden die Bandleiter in Stücke von 9 cm Länge geschnitten und diese für den weiteren Prozess nach der Glühung in Stücke zu 3 cm Länge geteilt. Die Glühungen dieser Kurzproben erfolgten in einem gasdichten Ofen HT 1800G der Firma Linn, der von einem Eurothermregler 902P angesteuert wurde. Zur Temperaturmessung diente dem Regler ein Pt/Rh-Pt-Element des Typs S in einem Korundschutzrohr.

Während der Glühung lagen die Bandleiter auf einer Stahlplatte des Typs 1.4841. Die Stahlplatte wurde mit einem 0,6 mm dicken Keramikpapier des Typs 3000 (50 % SiO₂, 48 % Al₂O₃ und 2 % Binderanteil) der Firma Karger, Frankfurt a. M., abgedeckt. Zur Fixierung der Bänder wurden sie mit Korundschiffchen beschwert.

Als Reaktionsatmosphäre diente ein N₂-O₂-Gasgemisch mit 92 Vol.-% N₂ und 8 Vol.-% O₂ der Firma Messer.

Zur Bestimmung des kritischen Stroms wurden nach jeder Glühung zwei oder drei der Kurzproben gemessen und aus den Werten der Mittelwert gebildet. Eines der gemessenen Bandleiterstückchen diente zur röntgenographischen Ermittlung des Phasenbestandes. Die ungemessenen Bänder wurden für die nachfolgenden Glühungen verwendet und zuvor mit einem gehärteten Presswerkzeug (Spezialanfertigung P. O. Weber GmbH, Remshalden) von 30 mm Durchmesser unter einem Druck von 1,2 GPa an einer handbetriebenen hydraulischen Laborpresse (PW20, P. O. Weber) gepresst.

9.4 Anfertigung von Schlifflen der Bandleiter

Für die Bestimmung der keramischen Querschnittsflächen von Bandleitern und um REM-Aufnahmen an ebenen Proben durchführen zu können, mussten Schlifflen dieser Bandleiter hergestellt werden. Dazu wurden ca. 5 mm lange Stücke der Bandleiter durch etwas Knetmasse in Gussformen aus Kunststoff fixiert und mit einem klaren Gießharz für optische Zwecke (Maraset Hardner 558, Insulating Materials Inc. / ACME, New Haven, Connecticut, USA) eingegossen. Zur Entfernung auftretender Luftblasen wurden die Proben mit Ultraschall behandelt. Nach dem Aushärten des Harzes wurden die Formen und die Knetmasse entfernt. Die Bearbeitung der Proben erfolgte zuerst mit trockenem Schleifpapier grober Körnung (P 80 bis P 400) und nachfolgend durch Nassschleifgänge mit Schleifpapier feiner Körnung (P 400 bis P 4000). Ein mittelhartes Poliertuch (Heraeus MM 420) und Diamantspray (1 µm, monoklin, Wirtz und Bühler No. 154202) dienten zur Entfernung von Kratzern. In einem letzten Präparationsschritt wurden die Proben mit einem Poliertuch (Texmet H Ø 200 mm, Wirtz und Bühler No. 40-7681-E) und SiO₂-Poliersuspension (0,04 µm, Wirtz und Bühler, No. 151501) poliert. Sämtliche Schleif- und Poliervorgänge wurden an der Poliermaschine LaboPol-5 (Struers) durchgeführt.

Zur Anfertigung der REM-Bilder mussten die Schriffe mit Leitsilber bestrichen werden, um mögliche elektrostatische Aufladungen zu vermeiden. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen fertigte Frau D. Adam, Prof. Dr. E. Plies, Lehrstuhl für Angewandte Physik der Universität Tübingen an.

9.5 Bestimmung der Keramikanteile der Silberbandleiter

Zur Berechnung der kritischen Stromdichten j_c aus den gemessenen kritischen Strömen I_c , mussten die Querschnittsflächen der supraleitenden Keramiken im Inneren der Bandleiter bestimmt werden. Hierfür wurden Aufnahmen der Schriffe der Bandleiter mit einem Auflichtmikroskop (Olympus BX 60) und einer daran adaptierten Videokamera (Hitachi HV-C20A) angefertigt. Mit dem Bildverarbeitungsprogramm IMAGE C der Firma Imtronic GmbH, Berlin, konnten über die verschiedenen Grauwerte von Silberhülle und Keramik, die Querschnittsflächen der Keramiken in den Mono- und Multifilamentleitern ermittelt werden.

9.6 Bestimmung der kritischen Stromstärke

Die kritische Stromstärke ist als derjenige Strom definiert, bei dem an einem Leiter ein Spannungsabfall von $1 \mu\text{V} / \text{cm}$ auftritt. Zur Bestimmung wurden die 3 cm langen Bandleiter zwischen zwei Platinen geklemmt, die Anordnung in flüssigen Stickstoff getaucht und die Strom-Spannungskennlinie im Nullfeld ($B = 0 \text{ T}$) aufgenommen.

Als Platinenmaterial diente handelsübliches Glasfaserepoxidmaterial von 1,0 mm Dicke, mit einer Kupferauflage von $70 \mu\text{m}$ und einer photoempfindlichen Schicht. Die Stromkontakte wurden großflächig dimensioniert, um die Kontaktwiderstände zwischen dem Kupfer und dem Silberband möglichst gering zu halten.

Die Spannungskontakte wurden als dünne Streifen im Abstand von 1 cm ausgebildet. Von den Spannungskontakten führte ein abgeschirmtes Kabel zu einem Nanovoltmeter Keithley 181. Als Stromquelle diente ein programmierbares Netzgerät HP 6031A (Hewlett-Packard).

Zur Überwachung der an der Probe und der Halterung entstehenden Verlustwärme wurde der Spannungsabfall außerhalb der Kontaktplatine, mit Hilfe eines Digitalmultimeters Keithley 199 aufgenommen und daraus die Gesamtverlustleistung P_{ges} , die hauptsächlich an den Kontaktwiderständen zwischen Kupferkontakt und

Silberband sowie an der restlichen Zuleitung abfiel, berechnet. Als Steuerrechner diente ein HP 382 mit IEEE-488-Interface, auf dem Ansteuerprogramme in HP-Basic erstellt wurden.

9.7 Röntgenographische Untersuchungen

Die Anfertigung der Röntgenaufnahmen erfolgte mit Zählrohrgoniometern der Firma Philips, sowie Transmissions- und Reflexionsgeräten der Firma Stoe, Darmstadt mit CuK_{α} -Strahlung.

Im Fall der Philips Zählrohrgoniometer wurde die Röntgenstrahlung mit Hilfe eines Ni-Filters monochromatisiert. Für Routinemessungen betrug die Registriergeschwindigkeit $1^{\circ}/\text{min}$. Die Reflexwinkel konnten mit einer Genauigkeit von $0,01^{\circ}$ ausgemessen werden. Eine Korrektur erfolgte, falls erforderlich, durch den unmittelbar zuvor aufgenommenen (220)-Reflex ($2\vartheta = 64,58^{\circ}$ für CuK_{α_1} -Strahlung:) eines Goldpräparates (Degussa, $5\ \mu\text{m}$). Als Wellenlänge der CuK_{α} -Strahlung wurde $\lambda = 1,54178\ \text{\AA}$ eingesetzt. Sobald bei größeren Winkeln die α_1/α_2 -Aufspaltung erkennbar war, wurde die Auswertung mit $\lambda_1 = 1,54051\ \text{\AA}$ und $\lambda_2 = 1,54433\ \text{\AA}$ durchgeführt. Eine Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte durch möglichst optimale Anpassung der berechneten $\sin^2\vartheta$ -Werte an die bei höheren Beugungswinkeln gefundenen Werte. Die zu untersuchenden Proben wurden mittels verdünnten Klebstoffs dünn auf ein Glasplättchen aufgetragen. Bei den Bandleiterproben wurde auf einer Seite die Silberhülle vorsichtig entfernt und so die Supraleiterkeramik freigelegt.

Beim Transmissionsgerät (liegende Geometrie) der Firma Stoe wurde die Röntgenstrahlung mit einem Ge-Filter monochromatisiert und mit einem linearen PSD-Zähler (Öffnungswinkel: $6^{\circ} 2\vartheta$) registriert. Zur Kalibrierung diente der (111)-Reflex (100 %-Reflex) eines Si-Standards bei $2\vartheta = 28,443^{\circ}$. Bei den Standardmessungen betrug die Schrittweite $0,5^{\circ} 2\vartheta$, mit einer Messzeit von ca. 30 min. über einen Winkelbereich von $10^{\circ} < 2\vartheta < 70^{\circ}$. Die Pulverprobe war während der Messung auf einem rotierenden Probenträger befestigt. Die Ansteuerung des Diffraktometers, Datenverarbeitung und -ausgabe erfolgte über die Software WinXPow 1.47 der Firma Stoe.

Das Reflexionsgerät (stehende Geometrie) der Firma Stoe arbeitete ebenfalls mit einem Ge-Monochromator und linearen PSD-Zähler. Alle weiteren Merkmale waren bis auf die Probenanbringung gleich. Die Messungen in Reflexion dienten zur Bestimmung des Phasenbestands in Bandleiterproben. Diese wurden, entsprechend den Aufnahmen mit den Zählrohrgeometern, mit abgezogener Silberhülle auf Glasplättchen aufgeklebt und so auf der Probenhalterung angebracht. Die Ansteuerung des Diffraktometers, Datenverarbeitung und -ausgabe erfolgte, wie beim Transmissionsgerät, über die Software WinXPow 1.47 der Firma Stoe.

Bei den Bandleiterproben waren, aufgrund der relativ hohen Textur an der Grenzschicht zur Silberhülle, röntgenographisch hauptsächlich die $(00l)$ -Reflexe der supraleitenden Phasen erkennbar. Aus den Röntgenaufnahmen wurden die relativen Anteile der Phasen % 2223 und % 2212 aus den relativen Intensitäten I der $(00l)$ -Reflexe nach folgenden Formeln aus den Reflexen $(0010)_{2223}$ und $(008)_{2212}$ ermittelt:

$$\% 2223 = \frac{I(0010)_{2223}}{I(0010)_{2223} + I(008)_{2212}} \cdot 100 \%$$

$$\% 2212 = \frac{I(008)_{2212}}{I(0010)_{2223} + I(008)_{2212}} \cdot 100 \%$$

Da es sich bei dieser Bestimmung um eine halbquantitative Methode handelt, muss bei den ermittelten Werten ein Fehler von ungefähr $\pm 5 \%$ berücksichtigt werden.

9.8 Magnetische Messungen

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

Für die Messung pulverförmiger Proben wurden etwa 50 mg Substanz in eine Gelatine kapsel eingewogen und mit Hilfe einer an den Probenstab angeklebten Kapselhalterung (aus zwei Kunststoffröhrchen) im feldfreien Zustand bei 20 K in die

Messapparatur eingeschleust. Zur Messung der magnetischen Suszeptibilität von Bandleiterproben wurde ein ca. 5 mm langes Stück auf der Unterseite des äußeren Plastikröhrchens befestigt und unter den gleichen Bedingungen wie die Pulverproben in die Messapparatur eingeschleust. Für Magnetisierungsmessungen wurde das gemessene magnetische Moment auf die Masse der Probe (pulverförmige Proben) oder die Länge der Probe (Bandleiter) normiert.

Zur Bestimmung der Sprungtemperatur T_C wurde die Massensuszeptibilität der ZFC-Kurve bei $B = 1$ mT ausgewertet. T_C ist dabei als diejenige Temperatur angegeben, bei der die Suszeptibilität erstmals den Wert von -10^{-5} emu g⁻¹ unterschreitet.

9.9 Bestimmung der Überschuss-Sauerstoffgehalte

Etwa 100 mg der Probensubstanz wurden in einer geschlossenen Apparatur unter CO₂ als Schutzgas mit 5 ml einer ca. 0,12 n (NH₄)₂Fe(SO₄)₂-Lösung (schwefelsauer) und 30 ml konz. HCl p.A. versetzt. Nachdem sich die Probe vollständig in der Salzsäure gelöst hatte, wurde mit 100 ml NaHCO₃-Lösung (50 g/l) neutralisiert und das übriggebliebene Fe²⁺ mit 0,1 n Ce(SO₄)₂-Lösung voltametrisch zurück titriert. Dabei fand ein „Titriprozessor 686“ der Firma Metrohm Verwendung. Zur Berechnung des Sauerstoffgehaltes ist die Titration eines Blindwertes (ohne Probesubstanz) erforderlich. Der zusätzliche Sauerstoff z ergibt sich zu:

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

Mit: z = Anzahl des zusätzlichen Sauerstoffs

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

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

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

M_{Subst} = Molmasse der Probensubstanz

m_{Subst} = eingewogene Masse der Probe

Jede Sauerstoffgehaltsbestimmung stellt den Mittelwert aus mindestens zwei Einzelmessungen dar. Der Fehler der Einzelmessungen lag bei ca. $\Delta z = \pm 0,02$.

10 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Optimierung von Precursoren und Prozess-Parametern für die Herstellung von supraleitenden (Bi,Pb)-2223-Bandleitern. Ansatzpunkt für die Optimierung war eine Analyse der in den Bandleitern während der thermomechanischen Behandlung ablaufenden Vorgänge. Für die 2223-Bildung ist das Entstehen von Pb-2212 unabdingbar. Erst dann kann durch Reaktion von Pb-2212 mit „CaCuO₂“ (Bi,Pb)-2223 entstehen. Dabei gibt „CaCuO₂“ die Gesamtzusammensetzung der beteiligten Nebenphasen an.

In Kapitel 6.1 wird mit röntgenographischen Methoden die Bildung der 2223-Phase ausgehend von zwei verschiedenen Precursormaterialien untersucht. Dabei wird im einen Fall ein Material verwendet, das Bi-2212 und Pb⁴⁺-Phasen enthält. Im Vergleichsmaterial ist die gesamte Bleimenge bereits in Pb-2212 gespeichert. Die Untersuchungen zeigten, dass die Reaktion zu 2223 in den beiden Bandleitern unter Verbrauch unterschiedlicher Kupferquellen abläuft. Im ersten Fall verläuft die Reaktion reduktiv, im zweiten oxidativ. Eine Optimierung der TMB für Bandleiter mit Precursoren mit Pb⁴⁺-haltigem und -freiem Phasenbestand zeigt in Kapitel 7.1, dass der Phasenbestand des Precursorpulvers ein für die erzielten Stromtragfähigkeiten maßgeblicher Parameter ist. Ausgehend von einem Precursor, der bereits Pb-2212 enthält, werden um 30 % bis 40 % bessere Stromtragfähigkeiten erreicht.

Die Bedingungen, unter denen der Pb-2212 entsteht und wie dieser Vorgang mit der 2223-Bildung zusammenhängt, wurde an Hand von Kalzinierungsglühungen an pulverförmigen Proben in Kapitel 6.2 untersucht. Darüber hinaus wurden Möglichkeiten zur Steuerung des Pb⁴⁺-Phasenbestandes gefunden. Demnach besteht ein kompliziertes Wechselspiel zwischen den Prozess-Parametern der Kalzinierungsglühung und dem Auftreten von Pb⁴⁺-Phasen. Die Abkühlrate spielt dabei eine herausragende Rolle. Blei wird in 2212 nicht irreversibel eingebaut. In sauerstoffreicher Umgebung gibt die Pb-2212-Phase bei Temperaturabsenkung die in ihr gespeicherte Bleimenge ab. Durch Oxidation entstehen Ca₂PbO₄ und in sehr sauerstoffreicher Umgebung und/oder bei sehr niedrigen Abkühlraten auch 3321. Die Messung der Überschuss-Sauerstoffgehalte der Pulver zeigte, dass die 2223-Bildung in den jeweiligen Prozessgas-Atmosphären bei charakteristischen Werten einsetzt.

Dabei ist es unerheblich ob die Nebenphasen 14-24 oder 1-1 das zur 2223-Bildung benötigte Kupfer zur Verfügung stellen.

Auf der Grundlage dieser Versuche gelang es, Precursoren, die verschieden weit in der 2223-Bildung fortgeschritten waren, herzustellen und zu charakterisieren. In Kapitel 7.2 zeigt der Vergleich zweier Multifilamentleiter mit Ausgangsmaterialien, die sich in verschiedenen Reaktionsstadien befanden, dass sich ein Reaktionsvorsprung des Precursors in Richtung der 2223-Bildung günstig auf die erreichbaren Stromtragfähigkeiten auswirkt. In Kapitel 7.3 wird gezeigt, dass durch Variation der TMB mit Bandleitern, deren Precursoren sich in unterschiedlichen Reaktionsstadien hin zu 2223 befinden, keine einheitlichen Stromtragfähigkeiten erzielt werden können. Entscheidend für die Stromtragfähigkeit ist in erster Linie der Zustand des zum Bandleiter verarbeiteten Precursors. Im Anfangsstadium der TMB kann dann bei Precursoren mit weit fortgeschrittenem Bleieinbau aber geringem 2223-Anteil durch Tempern unter reduktiven Bedingungen eine Steigerung der kritischen Stromdichte erreicht werden. Oxidative Bedingungen durch sauerstoffreiche Temperatmosphären in der ersten Glühung führen zu schlechten Stromtragfähigkeiten am Ende der TMB.

Neben der Variation von Prozessgasatmosphären in der ersten Glühung der TMB wurde der Einfluss von Temperaturabsenkungen am Ende des zweiten und dritten Temperschrittes untersucht. In Kapitel 7.2.3 konnte durch Temperaturabsenkungen im Vergleich zu schnellen Abkühlvorgängen die Stromtragfähigkeit eines Multifilamentleiters deutlich gesteigert werden. Auch langsame Abkühlvorgänge wirken sich im Vergleich dazu günstig aus. Die Ursache für die Verbesserung der Stromtragfähigkeit sind, wie mit Hilfe magnetischer Messungen gezeigt werden konnte, verbesserte intergranulare Eigenschaften der gesinterten Supraleiterkeramik (Kapitel 7.2.4).

Die Bewertung von zur Sprühpyrolyse alternativen Herstellungsverfahren ergab in Kapitel 8, dass sich durch Ausfällen der Oxalate der in (Bi,Pb)-2223 enthaltenen Kationen Precursoren synthetisieren lassen, aus denen homogenes röntgenographisch einphasiges (Bi,Pb)-2223 hergestellt werden kann. Wird das beim Fällen entstehende Gel durch organische Polymere stabilisiert, vermindert sich die Reaktivität, während sich die magnetischen Eigenschaften der Materialien verbessern. Diese Synthesemethode eignet sich daher hervorragend zur Herstellung großer Mengen von (Bi,Pb)-2223-Massivmaterialien.

Durch Aufschmelzen und anschließendem Abschrecken von Salzgemischen können reaktive glasartige Precursoren hergestellt werden. Es gelang bei der Verwendung zweier auf diese Weise hergestellten Precursoren in Bandleitern, auf Anhub Stromtragfähigkeiten zu erzielen. Da die Phasenbildung in diesen Precursoren unter oxidativen Bedingungen abläuft, müssen für die TMB von Bandleitern mit solchen Precursoren neue Parametersätze erarbeitet werden. Die Oxidation des Precursors kann dabei entweder vor der Verarbeitung zu Bandleitern durch einen Kalzinierungsschritt oder im Bandleiter durch eine entsprechend modifizierte erste Glühung der TMB durchgeführt werden. Eine weitere Optimierung dieser Parameter erscheint vor allem wegen der hohen Dichte der über einen Schmelzvogang präparierten Precursoren sinnvoll. Die mit den glasartig erstarrten Schmelzen hergestellten Precursoren erreichen in Bandleitern höhere Füllichten und können damit zur Steigerung der in den Leitern erreichbaren kritischen Stromdichten beitragen.

11 Literaturverzeichnis

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **1986**, 64, 189.
- [2] M. K. Wu, J. R. Saburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 908.
- [3] C. Politis, M. Geerk, M. Dietrich, B. Obst, H. L. Luo, *Z. Phys. B* **1987**, 66, 279.
- [4] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, L209.
- [5] Internet (28.02.2001) <http://www.detroitdison.com/htscable/>
- [6] T. Ewe, *Bild der Wissenschaft* **2000**, 4, 60.
- [7] P. A. Tipler, *Physik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1995**.
- [8] H. K. Onnes, *Comm. Leiden* **1911**, 120b.
- [9] P. Dai, B. C. Chakoumakos, G. F. Sun, K. W. Wong, Y. Xin, D. F. Lu, *Physica C* **1995**, 243, 201.
- [10] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **2001**, 410, 63.
- [11] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev. B* **1957**, 108, 1175.
- [12] W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **1933**, 21, 787.
- [13] A. A. Abrikosov, *Sov. Phys. JETP* **1957**, 5, 1174.
- [14] O. Eibl, Skriptum zur Vorlesung „Hochtemperatur-Supraleitung“, Technische Universität Wien **1995**.
- [15] S. Lösch, H. Budin, O. Eibl, M. Hartmann, T. Rentschler, M. Rygula, S. Kemmler-Sack, R. P. Huebener, *Physica C* **1991**, 177, 271.
- [16] E. A. Hewat, J. J. Caponi, M. Marezio, *Physica C* **1989**, 157, 702.

-
- [17] R. J. Cava, B. Batlogg, S. A. Sunshine, T. Siegrist, R. M. Fleming, K. Rabe, D. W. Murphy, R. B. van Dorer, P. K. Gallagher, S. H. Glarum, S. Nakahara, R. C. Farrow, J. J. Krajewski, S. M. Zahurak, J. V. Waszcak, J. H. Marshall, P. Marsh, L. W. Rupp, W. F. Peck, E. A. Rietman, *Physica C* **1988**, 153-155, 325.
- [18] W. W. Zandbergen, W. A. Groen, F. C. Mijlhoff, G. van Tendelo, S. Amelinckx, *Physica C* **1988**, 156, 325.
- [19] M. Wilhelm, O. Eibl, *Solid State Comm.* **1988**, 70, 137.
- [20] H. Nobumasa, T. Arima, K. Shimizu, Y. Otsuka, Y. Murata, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, 28, L57.
- [21] N. Kijima, H. Endo, J. Tsachija, A. Sumiyama, M. Mizuno, Y. Oguri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, 28, L787.
- [22] A. Sequeira, J. V. Yakhmi, R. M. Iyer, H. Rajagopal, P. V. P. S. S. Sastry, *Physica C* **1990**, 167, 291.
- [23] G. Mieke, T. Vogt, H. Fuess, M. Wilhelm, *Physica C* **1990**, 171, 339.
- [24] S. Lösch, M. Schlichenmaier, S. Kemmler-Sack, C. Schöll, S. Döttinger, W. Forkel, D. Kölle, R. Gross, R. P. Huebener, *J. Less Common Met.* **1990**, 159, 261.
- [25] M. Rygula, T. Rentschler, M. Schlichenmaier, W. Wischert, S. Kemmler-Sack *J. Less Common Met.* **1991**, 171, 337.
- [26] O. Eibl, *Physica C* **1991**, 175, 419.
- [27] C. P. Poole, jr., *Handbook of Superconductivity*, Academic Press, San Diego **2000**.
- [28] C. P. Bean *Phys. Rev. Lett.* **1962**, 8, 250.
- [29] C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* **1964**, 36, 31.
- [30] S. Elschner, S. Gauss, *Supercond. Sci. Technol.* **1992**, 5, S 300.
- [31] P. Majewski, S. Elschner, B. Hettich, C. Lang, S. Kaeschke, F. Aldinger, *Supercond. Sci. Technol.* **1994**, 7, 514.
- [32] K. H. Müller, C. Andrikis, H. K. Liu, S. X. Dou, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 10218.

- [33] Z. R. Ren, D. J. Miller, K. C. Goretta, *Physica C* **1994**, 229, 137.
- [34] Q. Y. Hu, H. W. Weber, F. M. Sauerzopf, G. W. Schulz, R. M. Schalk, H.-W. Neumüller, S. X. Dou, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65, 3008.
- [35] C. Reimann, *Dissertation*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg **1998**.
- [36] C. Reimann, O. Waldmann, P. Müller, M. Leghissa, B. Roas, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 3287.
- [37] V. Hussennether, *Dissertation*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg **2000**.
- [38] E. H. Brandt, M. Indenbom, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 12893.
- [39] E. H. Brandt, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 4246.
- [40] T. P. Beales, C. M. Friend, L. Lay, M. Mölgg, C. Dineen, D. M. Jacobsen, S. R. Hall, M. R. Harrison, P. F. Hermann, A. Petitbon, P. Caracino, L. Gherardi, P. Metra, G. Bogner, H.-W. Neumüller, *Physica C* **1995**, 8, 909.
- [41] K. Heine, J. Tenbrink, M. Thoner, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 55, 2441.
- [42] Q. Li, K. Brodersen, H. A. Hjuler, T. Freltoft, *Physica C* **1993**, 217, 360.
- [43] Y. Yamada, B. Obstand, R. Flükiger, *Supercond. Sci. Technol.* **1991**, 4, 165.
- [44] S. X. Dou, H. K. Liu, M. H. Apperly, K. H. Song, C. C. Sorell, *Supercond. Sci. Technol.* **1990**, 3, 138.
- [45] A. P. Malozemoff, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **1999**, 9, 2449.
- [46] S. Fleshler, *ISS* **1999**, submitted.
- [47] P. Vase, R. Flükiger, M. Leghissa, B. Glowacki, *Supercond. Sci. Technol.* **2000**, 13, R71.
- [48] W. Bian, Y. Zhu, Y. L. Wang, M. Suenaga, *Physica C* **1995**, 248, 119.
- [49] J. S. Luo, S. E. Dorris, A. K. Fischer, J. S. LeBoy, V. A. Maroni, Y. Feng, D. C. Larbalestier, *Supercond. Sci. Technol.* **1996**, 9, 412.

-
- [50] J. S. Luo, N. Merchant, V. A. Maroni, D. M. Gruen, B. S. Tani, W. L. Carter, G. N. Riley, *J. Appl. Supercond.* **1993**, 1, 101.
- [51] P. E. D. Morgan, R. M. Housley, J. R. Porter, J. J. Ratto, *Physica C* **1991**, 176, 279.
- [52] Q. Y. Hu, H. K. Liu, S. X. Dou, *Physica C* **1995**, 250, 7
- [53] J. C. Grivel, R. Flükiger, *Supercond. Sci. Technol.* **1996**, 9, 555.
- [54] J. C. Grivel, D. P. Grindatto, G. Grasso, R. Flükiger, *Supercond. Sci. Technol.* **1998**, 11, 110.
- [55] J. Jiang, J. S. Abell, *Supercond. Sci. Technol.* **1998**, 11, 705.
- [56] J. L. MacManus-Driscoll, Z. Yi, *Supercond. Sci. Technol.* **1997**, 10, 970.
- [57] W. Wong-Ng, L. P. Cook, W. Greenwood, F. Jiang, *Physica C* **1997**, 279, 31
- [58] H. F. Poulsen, L. Gottschalck-Andersen, T. Frello, S. Prantontep, N. H. Andersen, S. Garbe, J. Madsen, A. Abrahamsen, M. D. Bentzon, M. von Zimmermann, *Physica C* **1999**, 315, 254.
- [59] Z. Yi, L. Law, S. Fisher, C. Beduz, Y. Yang, R. G. Scurlock, *Physica C* **1995**, 254, 193.
- [60] P. Majewski, *Supercond. Sci. Technol.* **1997**, 10, 453.
- [61] A. Trautner, D. Göhring, P. Haug, B. Sailer, A. Ehmann, W. Wischert, S. Kemmler-Sack, *Mat. Sci. Eng. B* **1999**, 58, 206.
- [62] R. J. Cava, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 5.
- [63] H. Zhang, H. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 1697.
- [64] P. Ghigna, G. Spinolo, G. Flor, N. Morgante, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 13426.
- [65] M. Karppinen, A. Fukuoka, L. Niinistö, H. Yamauchi, *Supercond. Sci. Technol.* **1996**, 9, 121.
- [66] J. C. Grivel, R. E. Gladyshevskii, E. Walker, R. Flükiger, *Physica C* **1997**, 274, 66.
- [67] Y. S. Sung, E. E. Hellstrom, *Physica C* **1995**, 253, 79.

- [68] A. Jeremie, K. Alami-Yadri, J.-C. Grivel, R. Flükiger, *Supercond. Sci. Technol.* **1993**, 6, 730.
- [69] T. Rentschler, S. Kemmler-Sack, P. Kessler, H. Lichte, *Physica C* **1994**, 219, 167.
- [70] M. Schlichenmaier, S. Kemmler-Sack, *Physica C* **1992**, 198, 175.
- [71] G. S. Grader, E. M. Gyorgy, P. K. Gallagher, H. N. O'Bryan, D. W. Johnson, S. Sunshine, S. M. Zahurak, S. Jin, R. C. Sherwood, *Phys. Rev. B* **1988**, 38, 757.
- [72] B. Sailer, F. Schwaigerer, K. Gibson, H.-J. Meyer, M. Lehmann, L. Woodall, M. Gerards, *IEEE Trans. On Appl. Supercond.*, im Druck.
- [73] C. P. Poole, H. A. Farach, R. J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press, San Diego **1995**.
- [74] A. Umezawa, Y. Feng, H. S. Edelman, Y. E. High, D. C. Larbalestier, Y. S. Sung, E. E. Hellstrom, S. Fleshler, *Physica C* **1992**, 198, 261.
- [75] W. Buckel, *Supraleitung*, 5. Auflage, VCH, Weinheim, **1993**.
- [76] J. R. Waldram, *Superconductivity Of Metals And Cuprates*, Institute of Physics Publishing, Bristol & Philadelphia **1996**.
- [77] F. Schwaigerer, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **2000**.
- [78] V. Petricek, Y. Gao, P. Lee, P. Coppens, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 387.
- [79] H. K. Liu, J. Horvat, R. Bhasale, W. G. Wang, B. Zeimetz, S. X. Dou, I. Kusevic, E. Babic, *Supercond. Sci. Technol.* **1998**, 11, 1057.
- [80] S. X. Dou, R. Zeng, T. P. Beales, H. K. Liu, *Physica C* **1998**, 303, 21.
- [81] F. Schwaigerer, B. Sailer, A. Trautner, W. Wischert, H.-J. Meyer, *Inst. Conf. Ser.* **2000**, 167, 563.
- [82] J. Müller, J. H. Albering, B. Fischer, S. Kautz, P. Herzog, *Supercond. Sci. Technol.* **1998**, 11, 777.
- [83] D. Göhring, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **1998**.
- [84] A. Trautner, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **1999**.

-
- [85] S. E. Dorris, B. C. Prorok, M. T. Lanagan, N. B. Browning, M. R. Hagen, J. A. Parrell, Y. Feng, A. Umezawa, D. C. Larbalestier, *Physica C* **1994**, 223, 163.
- [86] R. Cloots, H. Bourgrine, M. Houssa, S. Stassen, L. D'Urzo, A. Rulmont, M. Ausloos, *Physica C* **1994**, 223, 239.
- [87] N. V. Vo, J. E. Osterson, J. O. Willis, J. L. Smith, H. K. Liu, S. X. Dou, *Solid State Comm.* **1998**, 108, 319.
- [88] M. Yavuz, H. Maeda, L. Vance, H. K. Liu, S. X. Dou, *Supercond. Sci. Technol.* **1998**, 11, 1166.
- [89] P. Badica, G. Aldica, S. Mandache, *Supercond. Sci. Technol.* **1999**, 12, 162.
- [90] N. V. Vo, J. O. Willis, D. E. Peterson, H. K. Liu, S. X. Dou, *Physica C* **1998**, 299, 315.
- [91] C. Mao, L. Zhou, X. Sun, X. Wu, *Physica C* **1997**, 281, 35.
- [92] Z. M. Yu, C. P. Zhang, Y. Feng, W. M. Yang, X. D. Tang, J. R. Wang, L. Zhou, X. Z. Wu, *Physica C* **2000**, 337, 157.
- [93] C. Mao, L. Zhou, X. Wu, X. Sun, *Physica C* **1998**, 303, 28.
- [94] D. H. Chen, C. Y. Shei, S. R. Sheen, C. T. Chang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30, 1198.
- [95] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, *Calcium*, System Nr. 28 B, Lieferung 3, **1961**, VCH Weinheim.
- [96] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, *Strontium*, System Nr. 29, Ergänzungsband, **1960**, VCH Weinheim.
- [97] A. Jeremie, G. Grasso, R. Flükiger, *Physica C* **1995**, 225, 53.
- [98] R. Flükiger, Applied Superconductivity Conference 2000, *IEEE Trans. On Appl. Supercond.*, im Druck.
- [99] M. Vogt, *Dissertation*, Eberhard-Karls Universität Tübingen, **1998**.
- [100] J. L. Routbort, S. J. Rothman, *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 5615.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, M. Brendle, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, W. Jäger, G. Jung, S. Kemmler-Sack, B. Koppenhöfer, P. Krauß, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, H. Mayer, H.-J. Meyer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, B. Rieger, V. Schurig, E. Schweda, F. F. Seelig, H.-U. Siehl, B. Speiser, Ha. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, W. Koch, K.-P. Zeller, C. Ziegler.

Lebenslauf

Bernd Sailer

04.07.1971

Tübingen

ledig

deutsch

Schule

08/78-07/82 Grundschule Köstlinschule Tübingen, Grund- und Hauptschule Kuppelnau Ravensburg.

08/82-07/91 Albert-Einstein-Gymnasium Ravensburg.
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife.

Studium

10/91-03/97 Chemie (Diplom) an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.

10/93 Diplomvorexamen.

01/97-02/97 mündliche Diplomprüfung.

03/97-09/97 Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. S. Kemmler-Sack über das Thema „*Precursoren- und Bandleiterherstellung von (Bi,Pb)-2223-Hochtemperatur-Supraleitern*“ am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.

Promotion

10/97-05/01 Dissertation mit dem Titel „*Optimierung von Precursoren und Prozess-Parametern für die Herstellung von supraleitenden (Bi,Pb)-2223-Bandleitern*“ am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen. Bis zu ihrem Tod (02/99) unter der Betreuung von Prof. Dr. S. Kemmler-Sack, dann unter Anleitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer.

