

# Wärmeleitfähigkeit supraleitender Kompositleiter im Temperaturbereich von 4 K bis 300 K

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik der Universität (TH)  
Karlsruhe

genehmigte

DISSERTATION

von

Diplom Physiker Michael Schwarz  
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Januar 2009  
Referent: Prof. Dr. G. Weiß  
Korreferent: Prof. Dr. H. Wühl



## Kurzfassung

Supraleiter halten immer mehr Einzug in technische Anwendungen. Die Niedertemperatur-supraleiter (NTSL) dominieren hierbei immer noch den Markt, beispielsweise für Kernspinnresonanzspektroskopie (NMR) und Magnetresonanztomographie (MRT). Mit den Hochtemperatursupraleitern (HTSL) eröffnen sich jedoch neue Möglichkeiten, die aufgrund der intensiveren und kostspieligeren Kühlung der NTSL bisher noch uninteressant waren. Nichtsdestotrotz müssen auch HTSL gekühlt werden, was bedeutet, dass zwischen Umgebungs- und Anwendungsniveau stets ein Temperaturgradient vorhanden ist. Nach Fourier wird durch jede Temperaturdifferenz ein Wärmefluss erzeugt. In welchem Umfang die Wärme speziell in Festkörpern ausgetauscht wird, bestimmt die Wärmeleitfähigkeit. Solange es noch keine Supraleiter bei Raumtemperatur gibt, beeinflusst die Wärmeleitfähigkeit das Wechselspiel zwischen Supraleiter und Umgebungsmaterialien.

Um die hohe Stromtragfähigkeit der Supraleiter beispielsweise in Magneten oder in der Energieübertragungstechnik zu nutzen und die Leiter im Falle eines Quenches zu schützen, müssen die Supraleiter in Form von Kompositleitern realisiert werden. Das bedeutet, dass neben der Supraleiter-Komponente ein gut leitendes Metall angeordnet sein muss. Es stellt sich die Frage, wie groß die Wärmeleitfähigkeit dieser Kompositleiter ist. Literaturdaten sind nur bei hohen Temperaturen von Nutzen, da dort die Wärmeleitfähigkeit unabhängig von der Reinheit der Materialien ist. Bei kryogenen Temperaturen ist eine Ableitung aus Literaturdaten, sofern diese bei tiefen Temperaturen überhaupt zur Verfügung stehen, nicht mehr möglich, da aufgrund unterschiedlicher Reinheit die Wärmeleitfähigkeit um mehrere Größenordnungen variieren kann. Außerdem kann bei der Herstellung der Kompositstruktur der Reinheitsgrad einzelner Metallkomponenten signifikant verändert werden, wenn diese in direktem Kontakt mit anderen, reaktiven Komponenten sind. Nur die Messung der Wärmeleitfähigkeit an Kompositleitern selbst kann eine Aussage liefern, wie sich der Supraleiter bei thermischen Störungen oder in transienten Betriebszuständen verhält.

In der vorliegenden Arbeit wird deshalb die Wärmeleitfähigkeit supraleitender Kompositstrukturen eingehend untersucht. Eine Messapparatur wurde in Betrieb genommen, die, basierend auf der Axialen-Wärmefluss-Methode, erlaubt die Wärmeleitfähigkeit im Bereich 4 K bis 300 K zu messen. Mit den erzielten Messergebnissen lässt sich das transiente Verhalten der Komposit-Supraleiter detailliert simulieren. Es wird deutlich, dass auch HTSL nur in Form von Kompositleitern technisch relevante Ströme tragen können. Das Stabilitätsverhalten der HTS-Kompositleiter ist im Vergleich zu den NTSL-Kompositen jedoch ein anderes. HTS-Kompositleiter können aufgrund der höheren Wärmekapazität inhärent stabil betrieben werden und gehen nur für außergewöhnliche Störungen in die Normalleitung über. Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit gemeinsam mit der hohen Wärmekapazität bei Temperaturen oberhalb von 50 K sind in diesem Fall jedoch besondere Schutzvorkehrungen notwendig. Die Wärmekapazität ist unabhängig vom Herstellungsprozess, d.h. Literaturdaten können verwendet werden, wohingegen die Wärmeleitfähigkeit experimentell zu bestimmen ist.

## Abstract

Superconductors become more and more relevant for technical applications. The low-temperature superconductors (LTS) still dominate the market, e.g. in nuclear magnetic resonance (NMR) and magnetic resonance imaging (MRI). But there are new possibilities with high-temperature superconductors (HTS), which have not been attractive before, because of the intensive and expensive cooling required for LTS. Nevertheless HTS also need cooling and consequently there is a temperature gradient from the environment to the application. Fourier's law states that any temperature difference generates a heat flux. The extent of heat flowing in condensed matter is conditioned by the thermal conductivity. As long as there is no superconductivity at room-temperature, the thermal conductivity will be closely linked with the superconductors and their surrounding materials.

To profit by the high current density of superconductors, e.g. for magnets or power transmission and to protect the conductor in the case of a quench, the superconductors have to be realised in the shape of composite structures, i.e. the superconductor has to be positioned next to a well conductive metal. Thus the knowledge of the thermal conductivity of the composite is mandatory. Data from literature are only applicable for high temperature, because in this temperature range the thermal conductivity is independent of the purity of the matter. At cryogenic temperature the data are rare and a deduction from literature is no longer valid, because the thermal conductivity can vary more than one order of magnitude with varying purity. Furthermore the manufacturing process of the composite can change the purity of single components significantly by the reaction between a reactive component and an adjacent pure metal. Only the measurement of the thermal conductivity of the composite itself can provide a prediction of the behaviour of the superconductor for thermal disturbances or at transient operating states.

This thesis will examine the thermal conductivity of superconducting composites in detail. The chosen measurement system uses the axial-heat-flow method and it is able to measure the thermal conductivity from 4 K to 300 K. The measured results allow the simulation of the transient thermodynamic behaviour of the composite in detail. Obviously, HTS can only conduct current in a technical manner if they are built as composite structures, because the conductor has to be protected during a quench. The issue of stability of HTS-composites is rather different from the one of LTS-composites. HTS-composites are inherently stable, because at higher temperature the thermal capacity is higher. They only transit to the normal conducting state if there is an extreme disturbance. But if this is the case, the HTS has to be protected actively, because at temperatures above 50 K the thermal conductivity is low together with high specific heat. The specific heat is independent from the manufacturing process and therefore literature data can be used, but the thermal conductivity still has to be determined experimentally.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Bedeutung der Wärmeleitfähigkeit in Komposit-supraleitern	2
1.1.1	Elektrische Stabilität des supraleitenden Zustandes	3
1.1.2	Modell des kritischen Zustandes	7
1.1.3	Minimale Propagationszone (MPZ)	8
1.1.4	Diskussion der MPZ	10
<b>2</b>	<b>Theorie der Wärmeleitung</b>	<b>12</b>
2.1	Wiedemann-Franz-Gesetz	12
2.2	Streuprozesse	13
2.2.1	Streuung der Elektronen an Phononen	14
2.2.2	Streuung der Elektronen an Defekten	17
2.3	Temperaturverlauf des Wärmewiderstands	18
2.3.1	Elektrisches Restwiderstandsverhältnis <i>RRR</i>	19
2.4	Exemplarische Messungen	20
2.4.1	Reine Metalle	20
2.4.2	Legierungen	22
2.4.3	Supraleiter	23
2.5	Wärmeleitfähigkeit in Kompositssystemen	29
2.5.1	Parallele Wärmewiderstände (Messung in Bandrichtung)	29
2.5.2	Serielle Wärmewiderstände (Messung in zur Bandebene normalen Richtung)	30
<b>3</b>	<b>Messung der Wärmeleitfähigkeit</b>	<b>31</b>
3.1	Messmethode	31
3.1.1	Strahlungskorrekturen	32
3.1.2	Randbedingungen des Messsystems	33
3.2	Messgrößen	34
3.2.1	Kontinuierlicher Messmodus	34
3.2.2	Einzelmessmodus - Messung im thermischen Gleichgewicht	35
3.3	Fehlerbetrachtung	37
3.3.1	Geometriefehler	37
3.3.2	Temperaturfehler	39
3.3.3	Fehler der Heizleistung	40
3.3.4	Fehler aufgrund der Strahlungskorrektur	40
3.3.5	Gesamte Messunsicherheit	41
<b>4</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>43</b>
4.1	Wahl der Probengeometrie	43
4.2	Zweipunkt- und Vierpunktmessung	43
4.3	Verwendete Epoxydkleber	46
4.3.1	EPO-TEK H20E	46
4.3.2	STYCAST 2850FT	47
4.4	Gestalt der Zuführungen	48

<b>5</b>	<b>Messergebnisse und Diskussion</b>	<b>50</b>
5.1	Referenzmessungen . . . . .	50
5.1.1	Aluminium, CEA . . . . .	50
5.1.2	GF-RP, CEA . . . . .	51
5.1.3	Nickel, Quantum Design . . . . .	52
5.1.4	PMMA, PTB . . . . .	52
5.2	Wärmeleitfähigkeit der $MgB_2$ -Drähte . . . . .	54
5.2.1	ISEM-Proben . . . . .	55
5.2.2	<i>SIS</i> -Proben . . . . .	59
5.2.3	Reaktionsschicht $Cu - MgB_2$ . . . . .	63
5.3	Wärmeleitfähigkeit der YBCO-Bandleiter . . . . .	64
5.3.1	YBCO-Bänder mit zusätzlicher Stabilisierung . . . . .	65
5.3.2	YBCO-Bänder nur mit Silberdeckschicht . . . . .	67
5.4	Wärmeleitfähigkeit der BSCCO-AgAu-Kompositleiter . . . . .	70
5.4.1	BSCCO-AgAu-Einzelband . . . . .	73
5.4.2	BSCCO-Bandleiterstapel . . . . .	76
5.4.3	Wärmeleitfähigkeit normal zur Banebene . . . . .	80
<b>6</b>	<b>Simulationen</b>	<b>85</b>
6.1	Anisotrope Wärmeleitfähigkeit im BSCCO-Komposit-System . . . . .	85
6.1.1	Diskussion . . . . .	87
6.2	Quenchausbreitung in HTS - Kompositleitern . . . . .	87
6.2.1	Diskussion . . . . .	89
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>91</b>

# 1 Einleitung

Supraleitende Systeme halten immer mehr Einzug in unterschiedlichste Anwendungen. Hierbei reicht das Feld von messtechnischen Anwendungen in der Forschung (SQUIDs, Mikroelektronik) über neue Betriebsmittel für die Stromversorgungstechnik (Strombegrenzer, Transformatoren und Motoren) bis hin zum Bau von Magnetfeldspulen für Höchstfeldanwendungen (NMR, MRI), für Großexperimente (LHC-Beschleuniger, KATRIN) und Kernfusionsanlagen (ITER) [1]. Die Niedertemperatursupraleiter (NTSL), wobei mit "nieder" der Temperaturbereich unterhalb etwa 20 K gemeint ist, dominieren z.Z. weiterhin die supraleitenden Anwendungen. Die sogenannten Hochtemperatursupraleiter (HTSL) treten allmählich aus der Phase der reinen Forschung und Entwicklung in den Bereich der Anwendungen [2]. Nichtsdestotrotz erfordern auch diese "Hoch"-temperatursupraleiter, mit kritischen Temperaturen im Bereich um 100 K, eine Versorgung mit ausreichender Kühlleistung. Fragen der Stabilität supraleitender Systeme und deren Schutz vor thermischer Zerstörung im normalleitenden Zustand sind weiterhin von essentieller Bedeutung. Der Wärmetransport nimmt in Supraleitern eine zentrale Rolle ein.

Da die Wärmeleitfähigkeit direkt ein Maß für den Wärmefluss von der warmen Umgebung zumeist bei Raumtemperatur hin zur kryogenen Anwendung ist, wird ihre Bedeutung für jegliche kryogene Anwendung offensichtlich. Hierbei sind nicht nur Isolationsmaterialien von Bedeutung, um die unterschiedlichen Temperaturniveaus zu trennen, sondern gerade in Bezug auf Supraleiter sind auch gut wärmeleitende Materialien von Interesse, um den Supraleiter stabil betreiben zu können. Die Wärmeleitfähigkeit ist bekanntermaßen eine starke Funktion der Temperatur, speziell bei Temperaturen unterhalb von 100 K, weshalb es keinesfalls ausreichend ist, Literaturwerte für die Wärmeleitfähigkeit zu nutzen, da diese oftmals keine Temperaturabhängigkeit berücksichtigen bzw. die Temperatur, bei welcher der vorliegende Wert gemessen wurde, nicht mit angegeben ist. Gute wissenschaftliche Quellen wie z.B. [3, 4] geben selbstverständlich die Messtemperatur und auch die Zusammensetzung der jeweiligen Probe an. Um Literaturwerte für eine Anwendung nutzen zu können, sollte insbesondere bei Metallen die Zusammensetzung der Messprobe mit der des gewünschten Werkstoffes übereinstimmen. Dies ist meistens nicht der Fall, was die verfügbare Datenmenge an Wärmeleitfähigkeits-Temperatur Kurven weiter einschränkt.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit bei kryogenen Temperaturen ist deshalb unumgänglich. Sie stellt den Hauptteil der Arbeit dar. Anhand der gemessenen Daten und mit Hilfe von FEM-Simulationen, werden die Wärmeleitungsmechanismen in supraleitenden Kompositssystemen deutlich. Mit Fokus auf die z.T. neu entwickelten HTSL-Kompositssysteme, können somit Aussagen und Kriterien für deren stabilen Betrieb getroffen werden, was das Ziel der vorliegenden Arbeit ist.

Im weiteren Verlauf dieser Einleitung wird deshalb der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit auf die Stabilität supraleitender Systeme zunächst dargelegt. Anschließend wird in Kapitel 2 die mikroskopische Theorie der Wärmeleitfähigkeit von Metallen, Legierungen und Supraleitern skizziert und anhand exemplarischer Messungen belegt. Die Messmethode und ihre experimentelle Realisierung wird in Kapitel 3 und 4 erklärt. Die Messergebnisse an unterschiedlichen Supraleiterkompositssystemen, werden in Kapitel 5 präsentiert. Zunächst wird mittels Messungen an Magnesiumdiborid-Drähten ( $MgB_2$ ) ein einfaches Modell paralleler Wärmewiderstände demonstriert. Für die beiden folgenden Kompositssysteme, ein  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (kurz

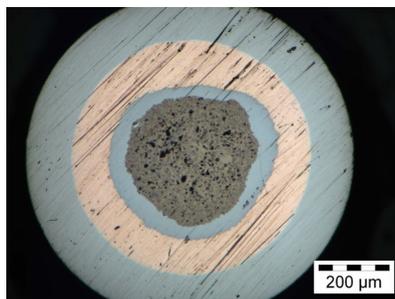


Abbildung 1: Lichtmikroskopaufnahme des Querschliffs eines Supraleiterkompositsystems: von innen nach aussen folgen  $MgB_2$ , Nb, Cu und eine Monelhülle.

YBCO)- und ein  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  (kurz BSCCO)-Bandleitersystem, wird deutlich, dass die Skalierung der einfachen, parallelen Komponenten versagt und zusätzliche Eigenheiten berücksichtigt werden müssen. Speziell für das BSCCO Bandleitersystem werden auch Wärmeleitfähigkeitsmessungen in zur Banebene normalen Richtung durchgeführt. Der anisotrope Aufbau des Bandes wird offensichtlich und der Tensorcharakter der Wärmeleitfähigkeit muss berücksichtigt werden. Diese Messungen und die zugehörigen FEM-Simulationen in Kapitel 6 erlauben die angestrebten Aussagen über die Stabilitätskriterien des Supraleitersystems.

### 1.1 Bedeutung der Wärmeleitfähigkeit in Kompositsupraleitern

Die meisten, der im oberen Abschnitt genannten Anwendungen haben gemeinsam, dass die verwendeten Supraleiter - egal ob Nieder- oder Hochtemperatursupraleiter - stabilisierte Kompositsysteme sind. Dies bedeutet, dass neben dem Supraleiter stets ein normalleitendes Metall parallel angeordnet ist. Abb. 1 zeigt zur Verdeutlichung den Querschliff eines  $MgB_2$ - Kompositdrahtes. Der Verbund wird hier aus vier Komponenten zusammengesetzt: der supraleitende Kern aus  $MgB_2$ , eine Diffusionsbarriere aus Niob, das elektrisch und thermisch stabilisierende Kupfer und eine kompaktierende Hülle aus Monel. So kann im Falle, wenn der Supraleiter in die Normalleitung übergeht, der Strom über einen niederohmigen Parallelwiderstand fließen und die Joulesche Erwärmung im Supraleiter auf ein erträgliches Maß reduziert werden. Der Grund für diese Schutzanordnung liegt in der Tatsache, dass der spezifische Widerstand - sowohl elektrisch als auch thermisch - eines Supraleiters in Normalleitung sehr viel höher ist als der eines reinen Metalls, wie z.B. Kupfer oder Silber. Eine lokale normalleitende Zone im Supraleiter würde sich ohne ausreichende Kühlung aufgrund der weiteren ohmschen Erwärmung unaufhaltsam ausbreiten; diesen Vorgang bezeichnet man als *Quenchen* des Supraleiters. Folglich ist ein Supraleiter ohne parallele, metallische Phase nur unter starken Einschränkungen anwendbar [5, 6, 7, 8, 9]. In den folgenden Abschnitten wird dieser Sachverhalt ausführlich diskutiert und der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit auf die Stabilität des Supraleiters herausgearbeitet. Zunächst werden in Abschnitt 1.1.1 die kritischen Parameter für den Phasenübergang von Supraleitung in Normalleitung erläutert. Speziell die Eigenschaft der Stromtragfähigkeit führt zum Modell des kritischen Zustandes [7, 8]. Mit der Definition der minimalen Propagationszone nach [10] in Abschnitt 1.1.3 wird der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit offensichtlich. Einschließlich der Theorie der Wärmeleitung in Supraleitern und in Metallen, wie sie in Kapi-

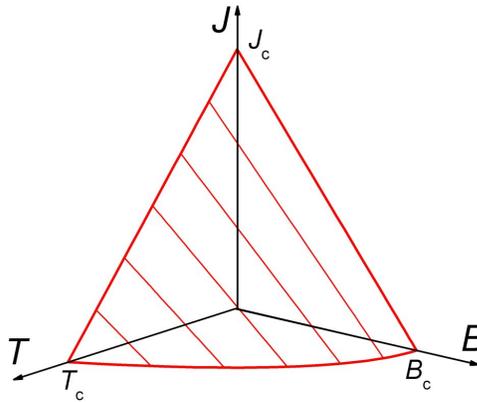


Abbildung 2: Schematische Darstellung der kritischen Grenzfläche eines Supraleiters, wobei die Krümmung (hier linear) der gezeigten Kurven  $J(T=0, B)$  und  $J(T, B=0)$ , und folglich auch die Krümmung der eingeschlossenen Fläche keinesfalls einheitlich für alle Supraleiter ist.

tel 2 gezeigt wird, wird abschließend deutlich, dass für eine zuverlässige Funktionsweise eines Supraleiters, dieser in der Regel ein Komposit, mindestens bestehend aus Supraleiter und einem sehr gut leitenden Metall, sein sollte.

### 1.1.1 Elektrische Stabilität des supraleitenden Zustandes

Der Übergang von Supraleitung in Normalleitung ist durch drei Größen bestimmt: die Temperatur  $T$ , das Magnetfeld  $B$ <sup>1</sup> und die Stromdichte  $J$ . Eine weitere Abhängigkeit speziell bei Anwendungen, nämlich der Einfluss mechanischer Spannungen, soll hier vernachlässigt werden. Ein Leiter ist genau dann supraleitend, wenn ein Satz dieser drei Variablen die jeweiligen kritischen Werte nicht überschreitet, wobei die kritischen Werte wiederum voneinander abhängen. Anschaulich kann man sich eine gekrümmte Fläche im drei-dimensionalen Phasenraum vorstellen, die die Grenze von Supraleitung zu Normalleitung markiert und deshalb auch kritische Fläche genannt wird. Abb. 2 zeigt schematisch ein solches Phasendiagramm, wobei die Schnittkurven der kritischen Fläche mit den Koordinatenebenen und die Phasengrenzen mit konstanter Temperatur gezeigt sind. Alle Punkte die unterhalb dieser Fläche im Raum liegen, stellen supraleitende Zustände dar. Die Gründe für den Übergang von Supraleitung in Normalleitung in Bezug auf die drei genannten kritischen Größen werden in den folgenden Unterabschnitten grob skizziert. Für eine detaillierte Darstellung wird auf [8, 11, 12] verwiesen.

**Kritische Temperatur** Dass die Temperatur die Supraleitung begrenzt, ist allgemein bekannt. Erst durch die Möglichkeit sehr tiefe Temperaturen durch Verflüssigung von Helium dauerhaft zu erzeugen, war Kamerlingh Onnes 1911 in der Lage die Supraleitung überhaupt zu entdecken. Ab einer gewissen Grenztemperatur kondensieren Ladungsträger zu so genannten

<sup>1</sup>Im Bereich der angewandten Supraleitung ist es üblich die magnetische Induktion  $B$  zur Beschreibung eines Magnetfeldes  $H$  zu benutzen.

Tabelle 1: Kritisches Magnetfeld  $B_{cth}(0)$  und kritische Temperatur  $T_c$  für ausgewählte Supraleiter erster Art, aus [8].

Supraleiter	kritisches Magnetfeld $B_{cth}(0)$ [mT]	kritische Temperatur $T_c$ [K]
In	28,7	3,41
Sn	30,9	3,72
Hg	41,2	4,15
Ta	82,9	4,48
Pb	80,4	7,18

Cooperpaaren, die die Vermittler der Supraleitung sind. Für Temperaturen oberhalb dieser kritischen Temperatur reicht die thermische Energie aus, diese Cooperpaare aufzubrechen.

**Kritische Magnetfelder** Um den Einfluss des Magnetfeldes als begrenzende Größe zu erfassen, müssen die supraleitenden Materialien weiter unterteilt werden. Man unterscheidet Supraleiter *erster Art*, auch *Typ I-Supraleiter* genannt und *zweiter Art*, *Typ II-Supraleiter*. Supraleiter erster Art zeigen neben der Charakteristik als idealer Leiter auch die Eigenschaft des idealen Diamagnetismus. Ein äußeres Magnetfeld wird aus dem Supraleiter verdrängt. Dieser Effekt wurde von Meissner und Ochsenfeld 1933 entdeckt. Hierfür fließt ein Abschirmstrom in der Oberflächenschicht des Supraleiters bis zu der sogenannten Eindringtiefe. Übersteigt das äußere Feld einen kritischen Wert, reichen die Abschirmströme nicht mehr aus und das Feld dringt in den Supraleiter ein, dieser geht folglich in Normalleitung über. Der funktionale Zusammenhang zwischen diesem unteren kritischen Feld  $B_c$  bei einer beliebigen Temperatur  $T$  kann durch eine Parabel angenähert werden:

$$\frac{B_c(T)}{B_{cth}(0)} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \quad (1)$$

wobei  $T_c$  die kritische Temperatur für  $B = 0$  ist und  $B_{cth}(0)$  das maximale thermodynamische kritische Feld für die hypothetische Temperatur  $T = 0$ . Aus Tabelle 1, die typische Werte für  $B_{cth}(0)$  für verschiedene Supraleiter erster Art zeigt, wird ersichtlich, dass mit diesen Materialien keine Magnete gebaut werden können, da erreichbare Felder im Bereich weniger Millitesla liegen.

Supraleiter zweiter Art zeigen nur unterhalb der kritischen Größe  $B_{c1}$  idealen Diamagnetismus. Oberhalb dieses Wertes dringen magnetische Flussschläuche in den Supraleiter ein, was zuerst theoretisch 1957 von Abrikosov [13] vorhergesagt und 1967 von Essmann und Träuble [14] experimentell gezeigt wurde. Im Bereich der Flussschläuche ist der Supraleiter normalleitend, ansonsten supraleitend, weshalb man diesen Zustand auch als *gemischten Zustand* oder *Shubnikov-Phase* bezeichnet. Ein Typ II-Supraleiter kann nur eine begrenzte Anzahl an Flussschläuchen aufnehmen. Ist die Distanz zwischen zwei Flussschläuchen geringer als die Kohärenzlänge der Cooperpaare, wird die Supraleitung zerstört. Die Grenze dieses Magnetfeldes wird oberes kritisches Feld  $B_{c2}$  bezeichnet. Sie liegt deutlich höher als die des unteren kritischen Feldes wie in Abb. 3 schematisch zu sehen ist. Es sind in diesem Phasendiagramm alle drei möglichen Zustände eines typischen Supraleiters zweiter Art gekennzeichnet. In Ta-

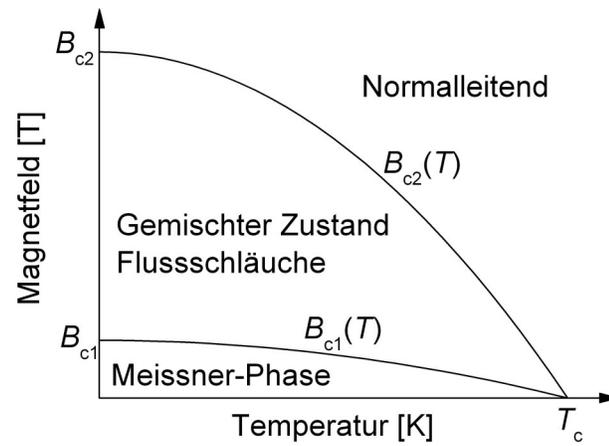


Abbildung 3: Phasendiagramm eines Typ II-Supraleiters.

Tabelle 2: Kritische Temperatur  $T_c$ , oberes kritisches Magnetfeld  $B_{c2}$  sowie Irreversibilitätsfeld  $B_{irr}$  für harte Supraleiter zweiter Art, aus [2].

Supraleiter	kritische Temp. $T_c$ [K]	oberes krit. Magnetfeld $B_{c2}$ [T] bei 4 K	Irreversibilitätsfeld $B_{irr}$ [T] bei 4 K
NbTi	9	12	10,5
Nb <sub>3</sub> Sn	18	27	24
MgB <sub>2</sub>	39	15	8
YBCO	92	>100	5-7 (bei 77 K)
BSCCO	108	>100	~0,2 (bei 77 K)

belle 2 sind beispielhaft Typ II-Supraleiter und das obere kritische Magnetfelder  $B_{c2}$  bei 4 K aufgeführt. Es ist klar zu erkennen, das Typ II-Supraleiter in deutlich höheren Magnetfeldern noch supraleitende Eigenschaften zeigen und deshalb für Magnetspulen geeignet sind. Bei Vergleich der beiden Tabellen 1 und 2 ist darauf zu achten, dass die Einheiten für  $B_{cth}$  und für  $B_{c2}$  in Millitesla bzw. in Tesla angegeben sind. Jedoch existiert eine weitere Einschränkung des Magnetfeldes in Zusammenhang mit der Stromtragfähigkeit, welche zu dem sogenannten Irreversibilitätsfeld  $B_{irr}$  führt, welches letztlich die Grenze zum resistiven Bereich markiert. Typische Werte für  $B_{irr}$  sind der letzten Spalte in Tabelle 2 zu entnehmen. Im folgenden Unterabschnitt wird darauf näher eingegangen.

**Kritische Stromdichte** Ein Supraleiter in der Meissner-Phase verdrängt den Strom aus seinem Inneren. Dementsprechend kann auch kein Magnetfeld im Inneren herrschen. Die Stromdichte ist folglich auf die gleiche dünne Oberflächenschicht beschränkt wie das Eindringen eines äußeren Magnetfeldes. Das durch einen Transportstrom erzeugte Magnetfeld und das äußere Feld können addiert werden. Übersteigt die Summe den kritischen Wert  $B_{cth}$  oder  $B_{c1}$  geht der Supraleiter in Normalleitung bzw. in den gemischten Zustand über [15]. Für einen kreisrunden Leiter mit Radius  $R$  ist das erzeugte Magnetfeld  $B_{Ob}$  an der Oberfläche dieses Drahtes proportional zum Transportstrom  $I$ :

$$B_{Ob} = \mu_0 \frac{I}{2\pi R} \quad (2)$$

Somit verhält sich der kritische Strom in seiner Temperaturabhängigkeit gleich dem kritischen Magnetfeld, wie es in Relation (1) gegeben ist. Andererseits kann mit Gl. (2) vom kritischen Feld  $B_{cth}$  bzw.  $B_{c1}$  auf den kritischen Strom in der Meissner-Phase geschlossen werden. Für die kritische Stromdichte darf jedoch nicht die gesamte Kreisfläche des Drahtes zugrunde gelegt werden, sondern nur der Hohlzylinder mit Dicke der Eindringtiefe.

In Typ II-Supraleiter kann ein Magnetfeld in Form von Flussschläuchen eindringen und somit auch ein Strom durch die gesamte Querschnittsfläche fließen. Jedoch muss für die Betrachtung des kritischen Stromes zwischen einem *idealen* und einem *harten* Typ II-Supraleiter unterschieden werden. Im idealen Supraleiter zweiter Art können sich die Flussschläuche ungehindert durch die Probe bewegen. Bereits ein geringster Transportstrom bewirkt zusammen mit dem äußeren Feld eine treibende Lorentzkraft  $F_L \propto J \times B$ , und da die Ladungsträger innerhalb der Probe eingeschlossen sind, wandern die Flussschläuche durch die Probe und erzeugen dabei Wärme. Ein idealer Typ II-Supraleiter ist oberhalb von  $B_{c1}$  resistiv und die kritische Stromdichte in diesem Bereich folglich gleich Null.

Erst durch das Festhalten der Flussschläuche an Kristalldefekten<sup>2</sup> wird die Bewegung der Flussschläuche verhindert und somit keine Energie dissipiert (Pinning). Diese *harten Supraleiter zweiter Art* sind für technische Anwendungen einsetzbar. Für Typ II-Tieftemperatursupraleiter ist die Stromtragfähigkeit durch die maximale Anzahl der Flussschläuche, die ein Supraleiter aufnehmen kann, gegeben ( $B_{c2}$ ), während für Hochtemperatursupraleiter (HTSL) die Lorentzkraft gegen die konkurrierende Festhaltekraft (pinning force) ausschlaggebend ist. Hier können, aufgrund der höheren Temperatur, thermische Fluktuationen einzelne Flussschläuche los reißen. Das obere kritische Feld  $B_{c2}$  markiert nicht mehr den Übergang in den

<sup>2</sup>Dies können sämtliche Defekte sein, wie z.B. der Einbau von Fremdatomen, Korngrenzen, Gitterfehler oder Leerstellen.

resistiven Bereich, sondern die sogenannte Irreversibilitätslinie  $B_{irr}$ . Oberhalb dieser Linie können die Flussschläuche wandern und Energie dissipieren, darunter werden sie festgehalten und der Supraleiter kann die Stromdichte  $J$  ohne Verluste tragen. Der Name Irreversibilitätsfeld gründet in der Tatsache, dass für eine Zu- bzw. Abnahme des äußeren Feldes die Magnetisierungskurve des Supraleiters unterhalb von  $B_{irr}$  nicht reversibel durchfahren wird. Eine funktionale Abhängigkeit der kritischen Stromdichte  $J_c$  dieser harten Typ II-Supraleiter ist durch die empirische Formel

$$J_c = \frac{c}{B + B_0} \quad (3)$$

näherungsweise gegeben [16], wobei die Konstante  $c$  und  $B_0$  für jedes Material variiert, da die Festhaltemechanismen zum einen sehr stark für unterschiedliche Materialien variieren und zum anderen auch vom Herstellungsprozess abhängig sind. Ebenfalls empirisch bestätigt hat sich eine mit steigender Temperatur linear abnehmende kritische Stromdichte, zumindest im Bereich um  $T_c$  (siehe [7, 8]).

Es bleibt festzuhalten, dass nur harte Typ II-Supraleiter Transportströme in technisch relevanten Magnetfeldern verlustfrei tragen können. Auf die Anisotropie, speziell der Hochtemperatursupraleiter, die folglich unterschiedliche Abhängigkeiten in unterschiedlich orientierten äußeren Magnetfeldern zeigen, wird hier nicht näher eingegangen. Ein Überblick für aktuell verwendete HTSL wird in dem Übersichtsartikel von Larbalestier gegeben [2].

Selbst wenn ein Supraleiter nicht an der Grenze zur kritischen  $T$ - $B$ - $J$  Fläche (Abb. 2) betrieben wird, kann durch kurzfristigen Wärmeeintrag, beispielsweise durch Bewegung des Leiters aufgrund der Lorentzkraft, lokal die Temperatur so weit erhöht werden, dass ein kleiner Bereich des Leiters normalleitend wird. Die Ausmaße und die weitere Ausbreitung dieser normalleitenden Zone sind entscheidend für das Quenchverhalten des Supraleiters. Die Energieerzeugung im normalleitenden Bereich und der Wärmeabfluss müssen bilanziert werden. Hierbei ist die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit zwingend notwendig. Dies wird in den folgenden Abschnitten herausgearbeitet.

### 1.1.2 Modell des kritischen Zustandes

Ein entscheidender Punkt soll hier nochmals betont werden. Durch Überschreiten der kritischen Temperatur und des oberen kritischen Magnetfeldes wechselt der Supraleiter abrupt seinen Zustand von supraleitend in normalleitend, wohingegen bei Erhöhung der Stromdichte über den kritischen Wert ein Typ II-Leiter sich weiterhin im supraleitenden Zustand befindet, jedoch durch das nun mögliche Fluss Schlauchwandern ein Widerstand existiert. Besteht der Leiter aus einem Verbund aus einem harten Typ II-Supraleiter und einem (normal-) leitfähigen Metall (Kompositleiter) kann der Strom in die Metallmatrix kommutieren. Das Modell des kritischen Zustandes [7, 8, 17, 18] nimmt hierbei an, dass im Supraleiter, entsprechend seiner Temperatur, genau die kritische Stromdichte fließt und der restliche Anteil in die Metallmatrix umverteilt wird. Diese Annahme ist gerechtfertigt, weil die Widerstand-Strom Kurve des Kompositleiters einen extrem steilen Anstieg bei  $J_c$  bzw.  $I_c$  zeigt, wie schematisch in Abb. 4 dargestellt ist. Fließt ein Strom  $I < I_c$  so trägt der Supraleiter diesen komplett. Für  $I > I_c$  wird der Strom aufgeteilt. Im Supraleiter fließt der Strom  $I_c$  und im normalleitenden Metall  $I - I_c$ . Die Spannung über der Parallelschaltung aus Supraleiter und Metall ergibt sich aus

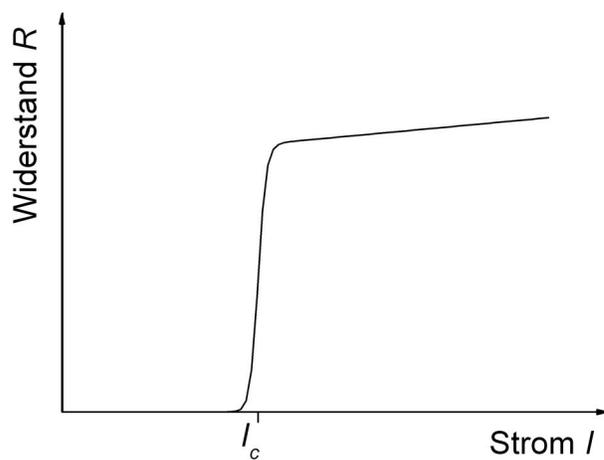


Abbildung 4: Schematischer Verlauf des Widerstandes eines harten Typ II-Supraleiters in Abhängigkeit des Stromes.

dem (spezifischen) Widerstand des Metalles  $R$  und dem dort fließenden Strom zu

$$U = R(I - I_c) \quad (4)$$

Diese Spannung liegt ebenfalls am Supraleiter an, so dass dessen Widerstand sich zu  $U/I_c$  ergibt. Wird der Strom weiter erhöht, wächst folglich die Spannung an und damit auch der Widerstand des Supraleiters. Aufgrund der steilen Flanke in der Widerstand-Strom Kurve ist dies mit einer minimalen Stromerhöhung im Supraleiter zu bewerkstelligen, bzw. wie es das Modell des kritischen Zustandes annimmt, bleibt  $I_c$  konstant im Supraleiter.

### 1.1.3 Minimale Propagationszone (MPZ)

Eine thermische Störung kann kurzfristig die Temperatur lokal anheben und folglich  $I_c$  vermindern. Hierbei spielt die Ausdehnung der entstehenden normalleitenden Zone eine wichtige Rolle. Sie wird nach [10] *minimale Propagationszone* genannt.

Zuvor allerdings gilt es die Wärmeentwicklung in der normalleitenden Zone abzuschätzen. Ist die kritische Stromdichte überschritten, so liegt ein elektrisches Feld  $E$  im betrachteten Leiterelement an und elektrische Leistung wird in Wärme pro Volumeneinheit und Zeit umgesetzt. Dies kann durch folgende Funktion  $G$  beschrieben [7] werden

$$G = fJ_A E = \frac{f^2 J_A \rho (J_A - J_c(T))}{1 - f} \quad (5)$$

wobei  $f$  der Flächenanteil des Supraleiters im Komposit ist und  $J_A$  die Stromdichte der zugrunde liegenden Anwendung. Für das elektrische Feld  $E$  wurde Beziehung (4) in spezifischer Form verwendet, wobei  $\rho$  der spezifische Widerstand der Metallmatrix ist. Für die kritische Stromdichte  $J_c(T)$  kann ein linearer Verlauf, wie er in Abb. 5 gezeigt ist, angenommen werden (siehe Abschnitt 1.1.1)

$$J_c(T) = J_{c,B} \frac{T_c - T}{T_c - T_B} \quad (6)$$

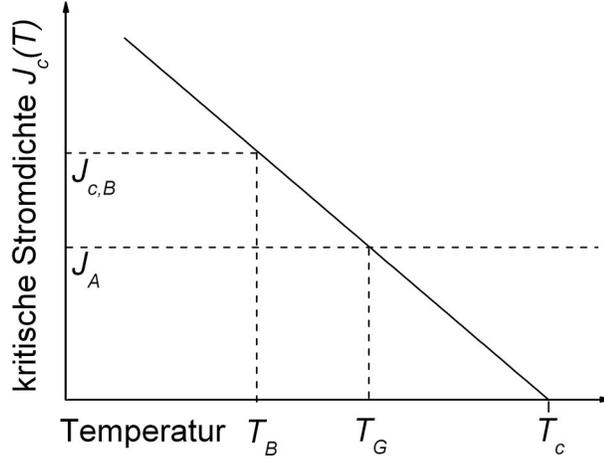


Abbildung 5: Kritische Stromdichte als Funktion der Temperatur mit eingezeichneter Badtemperatur  $T_B$  und Stromaufteilungstemperatur  $T_G$ .

Hier ist  $T_B$  und  $J_{c,B}$  die typische Betriebs- oder Badtemperatur bzw. die kritische Stromdichte bei diesem Wert. Da der Kompositsupraleiter mit der Stromdichte  $J_A$  betrieben wird, ist die zugehörige kritische Temperatur  $T_G$  zu ermitteln, bei welcher sich der Strom in das normalleitende Metall umverteilt. Mittels Strahlensatz und Gl. (6) kann die Funktion  $G$  in Abhängigkeit der Temperatur formuliert werden

$$G(T) = \frac{f^2 J_A \rho}{1-f} \left( J_A - J_A \frac{T_c - T}{T_c - T_G} \right) = \frac{f^2 J_A^2 \rho}{1-f} \cdot \frac{T - T_G}{T_c - T_G} = G_c \frac{T - T_G}{T_c - T_G} \quad (7)$$

wobei  $G_c = \frac{f^2 J_A^2 \rho}{1-f}$  gilt. Wird der Leiter durch eine thermische Störung über den Wert  $T_G$  erhitzt, setzt folglich eine ohmsche Erwärmung durch die Stromumverteilung in das normalleitende Metall ein. Die Funktion  $G(T)$  kann in drei Bereiche unterteilt werden:

1.  $T < T_G$ : Der Strom fließt komplett im Supraleiter, es findet keine ohmsche Erwärmung statt.
2.  $T_G < T < T_c$ : Der Strom wird vom Supraleiter in die Metallmatrix umverteilt, die ohmsche Wärmeleistung nimmt linear mit der Temperatur zu.
3.  $T > T_c$ : Der Supraleiter ist normalleitend, der Strom fließt ausschließlich in der Metallmatrix und die ohmsche Erwärmung ist maximal.

Der Verlauf der Funktion  $G(T)$  ist schematisch in Abb. 6 gezeigt. Wird nun eine Zone im Kompositsupraleiter durch eine thermische Störung resistiv und erzeugt joulesche Wärme nach Gl. (7), so stellt sich die Frage, ob die Wärmeentwicklung größer ist als die, durch Wärmeleitung in longitudinaler Leiterrichtung, abgeführte Wärme. Die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + G(T) \quad (8)$$

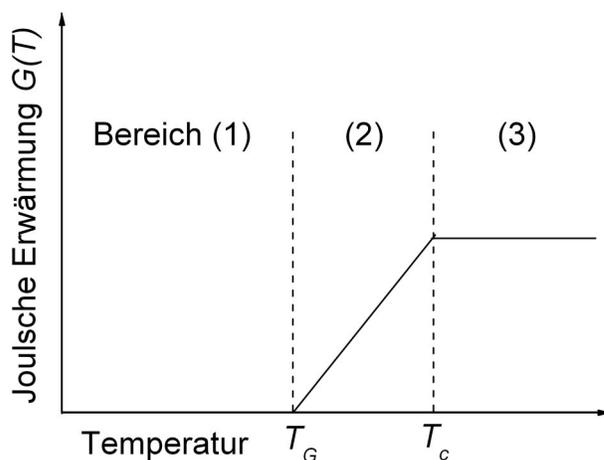


Abbildung 6: Ohmsche Wärmeleistung unterteilt in drei Bereiche, entsprechend der Stromumverteilung im Komposit-supraleiter.

ist zu lösen. Im stationären Zustand fällt der Term mit der spezifischen Wärmekapazität  $C$  pro Volumen weg. Dies bedeutet, dass sich die resistive Zone in ihrer räumlichen Ausdehnung nicht verändert, also weder wächst (*Quench* des Leiters) noch schrumpft (Rückkühlung auf  $T_B$ ). Daraus folgt die Randbedingung  $T(x_{MPZ}) = T_G$ , also der Ort  $x_{MPZ}$  an welchem der Leiter vom ersten Bereich (keine ohmsche Erwärmung) in den zweiten Bereich (lineare ohmsche Erwärmung) wechselt. Nimmt man weiter - hier der Übersichtlichkeit wegen - die Wärmeleitfähigkeit als temperaturunabhängig an, so kann Gl. (8) für den zweiten Bereich vereinfacht werden zu

$$0 = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + G_c \frac{T - T_G}{T_c - T_G} \quad (9)$$

Eine mögliche Lösung, welche symmetrisch um die resistive Stelle ist und in deren Zentrum  $x = 0$  der maximale Wert  $T(0) = T_c$  angenommen wird, ist durch

$$T(x) = (T_c - T_G) \cos \left( \sqrt{\frac{G_c}{\lambda(T_c - T_G)}} \cdot x \right) + T_G \quad (10)$$

gegeben. Die Randbedingung  $T(x_{MPZ}) = T_G$  wird erfüllt für

$$L_{MPZ} = 2 \cdot x_{MPZ} = \pi \sqrt{\frac{\lambda(T_c - T_G)}{G_c}} \quad (11)$$

wobei  $L_{MPZ}$  die minimale Propagationszone genannt wird [10].

#### 1.1.4 Diskussion der MPZ

Ungeachtet weiterer Lösungen, welche z.T. von allgemeineren Annahmen ausgehen und in [7, 8, 19] ausführlich diskutiert werden, lässt dieses Ergebnis bereits wichtige Schlüsse zu. Ist

die resistive Zone größer als diese MPZ, *quencht* der Leiter, da mehr Wärme erzeugt wird als durch Wärmeleitung abgeführt werden kann, währenddessen für eine kleinere Ausdehnung die resistive Zone bis zum vollständigen Verschwinden schrumpft. In beiden Fällen muss obiges Problem zeitabhängig gelöst werden. Je größer eine MPZ ist, desto größer darf die verursachende minimale *Quencheenergie* sein und desto größere thermische Störungen können erlaubt werden. Die Größe der minimalen Propagationszone skaliert mit der Wurzel aus dem Quotienten der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und des spezifischen Widerstandes  $\rho$ . Hier wird deutlich wie wichtig eine hohe Wärmeleitfähigkeit zusammen mit einem geringen elektrischen Widerstand ist. Ein Leiter einzig bestehend aus dem Supraleiter selbst, hat eine viel kleinere MPZ als ein Kompositleiter, der zusätzlich ein reines Metall enthält. Für einen reinen NbTi Leiter bei 4 K gibt Wilson  $\lambda_{NbTi} = 0,1 \text{ W/Km}$  an bzw. für den spezifischen Widerstand im normalleitenden Zustand  $\rho_{NbTi} = 6,5 \cdot 10^{-7} \text{ } \Omega\text{m}$  [7]. Vergleicht man dies mit einem kupferstabilisierten NbTi Kompositleiter ( $f = 0,5$ ) mit einer Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{Cu/NbTi} = 260 \text{ W/Km}$  und  $\rho_{Cu} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ } \Omega\text{m}$  bei 4 K, so ist die MPZ um einen Faktor 4000 im Kompositleiter größer, er hält bedeutend höhere thermische Störungen aus.

Für einen stabilen Betrieb eines Supraleiters ist ein gut leitendes Metall in paralleler Anordnung unumgänglich. Um Aussagen über das *Quenchverhalten* der ausgewählten Komposit-supraleitersysteme treffen zu können, muss die Wärmeleitfähigkeit bekannt sein. Hinzu kommen konkurrierende Aspekte, wie z.B. die Forderung nach einer geringen Wärmeleitung längs des Leiters für Hochstromzuführungen [20]. Es ist offensichtlich, dass eine überdimensionierte thermische Stabilisierung für dieses Anwendungsbeispiel nicht wünschenswert ist, da diese einen erhöhten Bedarf an Kälteleistung bewirkt. Die genaue Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit ist hier von doppeltem Interesse. Eine intensive Untersuchung der BSCCO-Bandleiter, welche in Stromzuführungen eingesetzt werden, ist Teil dieser Arbeit. Begleitende FEM-Simulationen erlauben schließlich detaillierte Aussagen über das Verhalten des Kompositsystems unter thermischen Störungen.

## 2 Theorie der Wärmeleitung

Ziel dieses Kapitels ist es, die mikroskopischen Wärmleitungsmechanismen in Festkörpern, speziell in Metallen, Legierungen und Supraleitern, kurz zu erläutern, um zu verdeutlichen, weshalb die Wärmeleitfähigkeit in Legierungen und in Supraleitern sehr viel geringer ist als in reinen Metallen. Theoretische Voraussagen werden durch exemplarische Messungen an ausgewählten Materialien untermauert, die in Hinblick auf supraleitende Kompositesysteme relevant sind.

Wärmeleitung in Festkörpern wird durch zwei unterschiedliche Träger vermittelt, zum einen durch Elektronen<sup>3</sup> und zum anderen durch Gitterschwingungen, auch Phononen genannt. Die gesamte Wärmeleitfähigkeit ist gegeben durch:

$$\lambda = \lambda_E + \lambda_P \quad (12)$$

Da der elektronische Anteil  $\lambda_E$  in Metallen dominiert, wird er eingehend untersucht. Der phononische Anteil  $\lambda_P$ , wie er in dielektrischen Kristallen vorliegt aber auch in Legierungen und Supraleitern große Bedeutung hat, wird nicht explizit dargestellt. Teilweise wird jedoch auf Analogien zur elektronischen Wärmeleitung hingewiesen. Für eine ausführliche Betrachtung wird auf [21, 22] verwiesen.

Die Tatsache, dass Elektronen sowohl Ladung als auch Wärme sehr effektiv transportieren können, ist durch alltägliche Erfahrung bekannt. Bei Raumtemperatur ist die Wärmeleitfähigkeit der Metalle ungefähr um zwei Größenordnungen größer als die der Isolatoren.

Das von Drude um 1900 entwickelte Modell [23] geht, in Anlehnung an die kinetische Gastheorie, von frei beweglichen Elektronen im Metallgitter aus. Es liefert nicht nur ein anschauliches Bild für die elektrische Leitfähigkeit, sondern wird auch zur Beschreibung der Wärmeübertragung in Metallen herangezogen.

Allerdings basiert Drudes Modell auf der Annahme, dass alle Elektronen an den Gitteratomen Streuprozesse erfahren, was nicht richtig ist und deshalb bei der Beschreibung weiterer Festkörpereigenschaften versagt. Die semiklassische Beschreibung des Elektronenensembles durch Sommerfeld [24] kann diese Unschlüssigkeiten beheben. Die Elektronen unterliegen dem quantenmechanischen Pauli-Prinzip, wodurch nur noch die Elektronen an der Fermikante miteinander und dem Gitter wechselwirken können, da nur hier freie Zustände vorhanden sind. Die Analogie zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit wird durch das Wiedemann-Franz-Gesetz [25] ausgedrückt, welches im folgenden Abschnitt erläutert wird.

### 2.1 Wiedemann-Franz-Gesetz

Allgemein kann die elektronische Komponente der Wärmeleitfähigkeit durch den klassischen Ansatz<sup>4</sup>

$$\lambda_E = \frac{1}{3} v_{FCV,E} l \quad (13)$$

<sup>3</sup>Der Begriff *Ladungsträger* wäre hier allgemeingültig, jedoch würde eine weitere Unterscheidung unterschiedlicher Ladungsträger den Sachverhalt in Bezug auf Wärmeleitung nur unnötig verzerren, da hauptsächlich Elektronen in Metallen die Wärme transportieren.

<sup>4</sup>Dieser Ansatz gilt auch für die phononische Komponente, mit den entsprechenden Größen: Schallgeschwindigkeit, spezifische Wärme und freie Weglänge der Phononen (Debye-Ansatz).

beschrieben werden. Die Elektronen an der Fermikante bewegen sich mit der Fermigeschwindigkeit  $v_F$  und transportieren entsprechend dem elektronischen Anteil der spezifischen Wärme  $c_{V,E}$  Energie über eine freie Wegstrecke  $l$  im Metallgitter. Die Fermigeschwindigkeit ist temperaturunabhängig. Die spezifische Wärmekapazität der Elektronen  $c_{V,E}$  skaliert linear mit der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge wird erst im nächsten Abschnitt diskutiert. Um das Wiedemann-Franz-Gesetz zu erhalten, wird hier der genaue Ausdruck für  $c_{V,E}$  angegeben. Ohne detaillierte Herleitung, ergibt sich durch Ableiten der inneren Energie nach der Temperatur und unter Verwendung der Zustandsdichte an der Fermikante sowie der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion näherungsweise nach [21]

$$c_{V,E} = \frac{\pi^2 n k_B^2 T}{m^* v_F^2} \quad (14)$$

wobei  $m^*$  die effektive Masse<sup>5</sup> der Elektronen,  $n$  die Elektronendichte und  $k_B$  die Boltzmannkonstante ist. Durch Einsetzen von Gl. (14) in (13) und Quotientenbildung mit der elektrischen Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{ne^2 l}{m^* v_F} \quad (15)$$

ergibt sich das Wiedemann-Franz-Gesetz (WFG)

$$\frac{\lambda_E}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T = L \cdot T \quad (16)$$

Die Lorenzzahl  $L$  ist eine Konstante und hat den Wert  $L = 2,44 \cdot 10^{-8} V^2 K^{-2}$ . Mit anderen Worten, die elektronische Wärmeleitfähigkeit ist proportional zum Produkt aus der elektrischen Leitfähigkeit und der absoluten Temperatur. Da der elektrische Widerstand einfach zu messen ist, wird das WFG gerne zur Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit verwendet. Jedoch kann nur der elektronische Teil der Wärmeleitfähigkeit mit der elektrischen Leitfähigkeit verglichen werden, weshalb das WFG nur für reine Metalle angewendet werden sollte, da für diese Materialien der phononische Anteil in Gl. (12) relativ gering ist.

Weiterhin beruht das WFG darauf, dass die Streumechanismen der Elektronen für Stromtransport die Gleichen sind wie für Wärmetransport. D.h., dass die mittlere freie Weglänge  $l$  in Gl. (13) und in (15) identisch ist. Für hohe und sehr niedrige Temperaturen ist dies ausreichend sichergestellt. Im Temperaturbereich von etwa 10 K bis 200 K<sup>6</sup> ist das WFG nur eingeschränkt gültig. Die Ursache gründet in der unterschiedlichen Stärke der Streuprozesse. Deshalb werden im folgenden Abschnitt ausführlich die verschiedenen Streuprozesse diskutiert. Die Abweichung vom WFG wird nochmals innerhalb der exemplarischen Messergebnisse aufgegriffen.

## 2.2 Streuprozesse

Neben der linearen Temperaturabhängigkeit der elektronischen spezifischen Wärme geht in die Wärmeleitfähigkeit (Gl. (13)) eine weitere entscheidende Temperaturabhängigkeit ein, näm-

<sup>5</sup>In der rein klassischen Theorie nach Drude wäre hier die freie Masse der Elektronen einzusetzen. Die effektive Masse der Elektronen ist jedoch noch abhängig von deren Bewegungszustand.

<sup>6</sup>Diese Werte gelten für Kupfer. Allgemein kann dieser Temperaturbereich mit der Deybetemperatur umschrieben werden.

lich die der freien Weglänge  $l$ . Diese freie Weglänge kann mit der Fermigeschwindigkeit der Elektronen als eine Stoßrate  $\tau^{-1}$  definiert werden

$$\frac{1}{\tau} = \frac{v_F}{l} \quad (17)$$

In Drudes Modell wird  $\tau$  als typische Zeit zwischen zwei Stoßprozessen interpretiert. Im Bild der Quantenmechanik wird eher der Begriff der Streuung der Elektronen und die Relaxationszeit verwendet. Dabei unterscheidet man zwischen der Streuung der Elektronen an Phononen (E-P), an Defekten (E-D) und an Elektronen (E-E) selbst. Der Vorteil in der Formulierung durch eine Streurrate liegt darin, dass sich die Einzelstreuraten addieren lassen. Das elektronische Analogon ist als *Matthiessensche Regel* wohlbekannt. So kann der Einfluss der drei Streumechanismen zusammengefasst werden

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{E-P}} + \frac{1}{\tau_{E-D}} + \frac{1}{\tau_{E-E}} \quad (18)$$

Die einzelnen Streuraten sind gleichbedeutend mit unabhängigen Wärmewiderständen

$$W_i = \frac{3}{v_F^2 c_{V,E}} \frac{1}{\tau_i} \quad (19)$$

wobei  $i$  für die unterschiedlichen Streuprozesse steht. Erst durch die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter entsteht eine endliche Wärmeleitfähigkeit. Die Summe der Wärmewiderstände ergibt folglich den reziproken Wert der elektronischen Wärmeleitfähigkeit.

$$\lambda_E^{-1} = W_E = W_{E-P} + W_{E-D} + W_{E-E} \quad (20)$$

Analog kann dieser Formalismus auch für den Wärmeleitungszeit  $\lambda_P$  angewandt werden. Die Phononen erfahren ebenfalls Streuprozesse, nämlich an Elektronen (P-E), an Defekten (P-D) und an anderen Gitterschwingungen (P-P)<sup>7</sup>. Es folgt:

$$\lambda_P^{-1} = W_P = W_{P-E} + W_{P-D} + W_{P-P} \quad (21)$$

Abb. 7 veranschaulicht dieses Modell der unterschiedlichen Wärmeleitungsmechanismen und der jeweils unabhängigen<sup>8</sup> Wärmewiderstände durch ein typisches Ersatzschaltbild. Durch die Trennung in einzelne Streumechanismen kann nun die Temperaturabhängigkeit differenziert betrachtet werden. Wobei auf die Darstellung der Elektron-Elektron-Streuung verzichtet wird, da dieser Streuprozess vernachlässigbar klein ist.

### 2.2.1 Streuung der Elektronen an Phononen

Man unterscheidet bei der Elektron-Phonon-Wechselwirkung zwei Streuprozesse, den Normal-Prozess (N-Prozess) und den Umklapp-Prozess (U-Prozess). Für jeden Streuprozess gilt Impuls- und Energieerhaltung. Bei der Betrachtung der Impulsbilanz kann ein Phonon erzeugt oder vernichtet werden. Für den Normal-Prozess gilt

$$\mathbf{k}_1 \pm \mathbf{q} = \mathbf{k}_2 \quad (22)$$

<sup>7</sup>Die Phonon-Phonon-Streuung (Umklapp-Prozess) bestimmt die Wärmeleitfähigkeit in dielektrischen Isolatoren bei hohen Temperaturen.

<sup>8</sup>Die Elektron-Phonon Streuung in Gl. (20) und die Phonon-Elektron Streuung in Gl. (21) basieren natürlich auf dem identischen Streuprozess. Da sich die Wärmeträger jedoch unterscheiden, tritt dieser Streuprozess in zwei unabhängigen Termen auf.

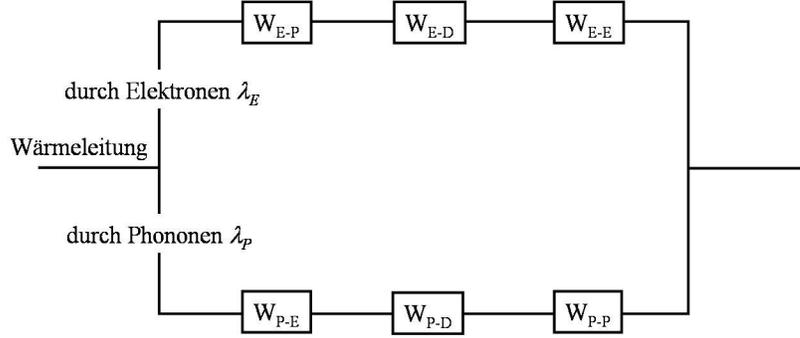


Abbildung 7: Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Wärmeleitungsmechanismen mit den jeweiligen Streuprozessen, dargestellt als thermische Widerstände  $W$ .

wobei  $\mathbf{k}_1$  und  $\mathbf{k}_2$  die Wellenvektoren des einfallenden bzw. des gestreuten Elektrons und  $\mathbf{q}$  der Impulsvektor des Phonons ist. Das positive (negative) Vorzeichen entspricht einem vernichteten (erzeugten) Phonon. Bei einem Umklapp-Prozess wird die Impulsbilanz durch einen reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  ausgeglichen

$$\mathbf{k}_1 \pm \mathbf{q} + \mathbf{G} = \mathbf{k}_2. \quad (23)$$

Der U-Prozess stirbt für tiefe Temperaturen aus, für hohe Temperaturen liefert er einen geringen Beitrag, wie es beispielsweise in [22] diskutiert wird.

Der dominierende Elektron-Phonon-Streumechanismus ist der N-Prozess [26]. Dabei wird zwischen einem horizontalen und einem vertikalen Streuereignis unterschieden [21]. In Abb. 8 ist der Unterschied zwischen beiden Prozessen schematisch herausgearbeitet.

Liegt ein Temperaturgradient an einem Metall an, so bewegen sich Elektronen von der warmen Seite mit einer höheren Geschwindigkeit in Richtung des Wärmestroms als die Elektronen von der kalten Seite entgegen. Im Impulsraum bedeutet dies, dass die Fermikante in einer Richtung stärker aufgeweicht ist als in entgegengesetzter Richtung. Durch Streuung der Elektronen an den Phononen können die überschüssigen ‐heißen‐ Elektronen zurück in die Nähe der Fermikante und die ‐zu kalten‐ Elektronen in eine breitere Verteilung gestreut werden. Ziel ist es durch Elektron-Phonon-Streuung den dynamischen Gleichgewichtszustand zu wahren. Das heißt, dass sich Auffüllung und Entleerung der Streuzustände an jedem Ort die Waage halten.

Für einen vertikalen Streuprozess ist dafür bereits ein kleiner Impulsübertrag an das beteiligte Phonon ausreichend. Dieser Prozess tritt also bei tiefen Temperaturen verstärkt auf. Bei einem horizontalen Streuprozess, wird das Elektron von der Vorderseite der Fermifläche auf die Rückseite gestreut, hierfür ist ein großer Phononimpuls notwendig. Zur Erzeugung des Wärmewiderstandes sind beide Prozesse effektiv.

Im Gegensatz hierzu ist für den elektrischen Widerstand hauptsächlich ein horizontaler Prozess wirksam, wie Abb. 9 zeigt. Um den Gleichgewichtszustand zu wahren, muss ein Elektron von der Vorderseite der Fermikugel auf die Rückseite gestreut werden, wobei der Impulsübertrag des Phonons hierbei sehr groß ist. Vertikale Prozesse sind hier ineffektiv.

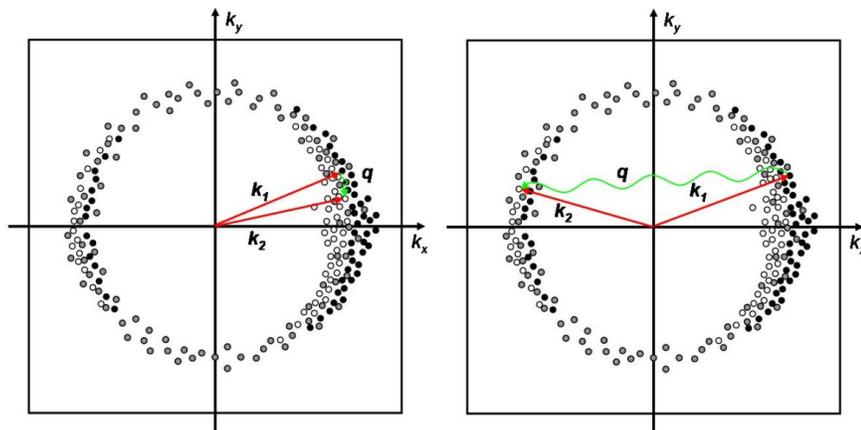


Abbildung 8: Elektron-Phonon-Streuung, N-Prozess. Links wird ein "vertikaler" Streuprozess skizziert, rechts ein "horizontaler". Die Streuzustände an der Fermikante sind qualitativ eingezeichnet. Der Zustand ohne Temperaturgradient wird durch die grauen Punkte dargestellt, wobei zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen nicht unterschieden wird. Existiert ein Temperaturgradient in x-Richtung so ist die Fermikante je nach Richtung unterschiedlich stark aufgeweicht. Die schwarzen Punkte (besetzte Zustände) und die leeren Kreise (unbesetzte Zustände) verdeutlichen diese Abweichung.

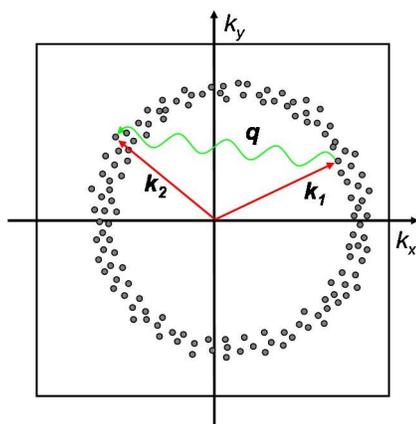


Abbildung 9: Elektron-Phonon-Streuung, N-Prozess bei äußerem elektrischen Feld. Die grauen Punkte stellen Streuzustände im Gleichgewichtszustand dar, wobei nicht zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen unterschieden wird. Die Fermikugel ist im Impulsraum aufgrund eines anliegenden elektrischen Feldes verschoben. D.h. Elektronen müssen von der "Vorderseite" der Fermikugel auf die "Rückseite" gestreut werden, um den dynamischen Gleichgewichtszustand zu wahren.

Bei tiefen Temperaturen besitzen die Phononen nur eine geringe Energie. Ihr Impulsübertrag ist daher ebenfalls sehr gering. Mit steigender Temperatur nimmt sowohl die Anzahl als auch die Energie der Phononen und somit deren Streuquerschnitt zu. Die Streurate der Elektron-Phonon-Streuung für Wärmeleitung besitzt deshalb für tiefe Temperaturen eine starke Temperaturabhängigkeit, nämlich

$$\frac{1}{\tau_{E-P}} \propto T^3 \quad T \text{ klein.} \quad (24)$$

Die Elektron-Phonon-Streurate für die elektrische Leitfähigkeit ist sogar proportional zu  $T^5$  bei tiefen Temperaturen<sup>9</sup>, was an der Ineffektivität der vertikalen N-Prozesse liegt. Dies ist die Ursache für die Abweichung des WFG bei mittleren Temperaturen. Die freie Weglänge ist nicht mehr gleich, die elektrische Leitfähigkeit nimmt stärker mit fallender Temperatur zu als die Wärmeleitfähigkeit. Folglich ist der tatsächliche Quotient in Gl. (16) kleiner als die erwartete Lorenzzahl.

Für hohe Temperaturen sind in erster Linie die Phononen mit den höchsten Energien wichtig. Ihre Dichte wächst proportional zur Temperatur und ihr Impuls ist ausreichend groß, so dass sowohl im thermischen als auch im elektrischen Fall horizontale Streuprozesse dominieren. Die Streurrate skaliert deshalb linear mit der Temperatur

$$\frac{1}{\tau_{E-P}} \propto T^1 \quad T \text{ gross} \quad (25)$$

Gäbe es nur die Elektron-Phonon Streuung, würde nach diesem Ansatz sowohl der elektrische als auch der thermische Widerstand verschwinden, wenn die Temperatur gegen Null geht. Die Streuung der Elektronen an Defekten bestimmt jedoch das Tieftemperaturverhalten. Nach Betrachtung der Defektstreuung im folgenden Abschnitt, wird der gesamte Temperaturverlauf der Leitfähigkeiten zusammengefasst.

### 2.2.2 Streuung der Elektronen an Defekten

In einem perfekt periodischen Gitter kann sich eine Elektronenwellenfunktion ungehindert ausbreiten. Erst durch Abweichungen im Gitter durch Phononen und vor allem durch Defekte entstehen Anharmonizitäten im Gitterpotential, die eine Streuung der Elektronen<sup>10</sup> ermöglichen. Die Defektstreuung ist im Gegensatz zur Phononen-Streuung ein elastischer Prozess, d.h. es wird kein Phonon erzeugt oder vernichtet bzw. die Energie des einfallenden und des gestreuten Elektrons sind gleich. Es ändert sich nur die Richtung des Impulsvektors. Somit ist der Streuprozess unabhängig von der Temperatur. Die Anzahl der Streuzentren ist ebenfalls konstant, so dass die Streurrate

$$\frac{1}{\tau_{E-D}} \propto \textit{konstant} \quad (26)$$

temperaturunabhängig ist. Entscheidend ist die Anzahl der Defekte. Beispiele hierfür sind Fremdatome, Leerstellen, Versetzungen, Korngrenzen - allgemein alle Gitterfehler. Die Reinheit eines Metalles ist ausschlaggebend. Eine Legierung, die per Definition Fremdatome im Metallgitter besitzt, wird erwartungsgemäß eine sehr hohe Defektstreurate haben.

<sup>9</sup>bekannt als Bloch-Grüneisen-Gesetz

<sup>10</sup>natürlich auch der Phononen

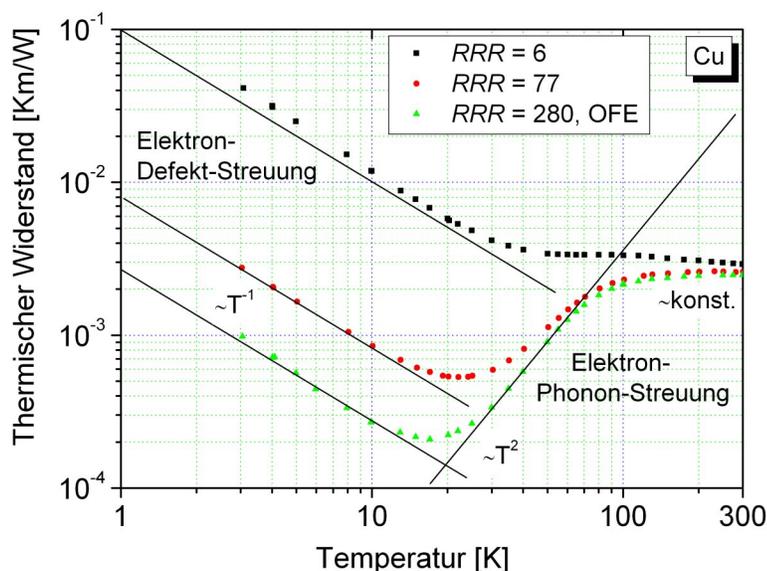


Abbildung 10: Thermischer Wärmewiderstand dreier Kupferproben mit unterschiedlichem Reinheitsgrad, charakterisiert durch den  $RRR$ -Wert (Definition folgt im Unterabschnitt 2.3.1).

### 2.3 Temperaturverlauf des Wärmewiderstands

Auf die Diskussion der Wärmeleitung durch Phononen  $\lambda_P$  und deren Streumechanismen wurde hier verzichtet, da sie in reinen Metallen nur höchstens 3% zur gesamten Wärmeleitfähigkeit beiträgt. Der Anteil steigt jedoch mit zunehmendem Grade der Verunreinigung des Metalles, da die Elektron-Defekt-Streuung den elektronischen Zweig stärker reduziert als die Phonon-Defekt-Streuung den phononischen. Für stark legierte Metalle kann der phononische Anteil sogar den elektronischen überwiegen. Im Folgenden wird nur die Temperaturabhängigkeit der diskutierten Elektronstreuprozesse betrachtet. Mit den Abhängigkeiten der Streuraten Gl. (24), (25) und (26) sowie unter Verwendung von Gl. (19) und (20) kann der spezifische Wärmewiderstand angegeben werden. In Abb. 10 ist der Wärmewiderstand dreier gemessener Kupferproben doppelt-logarithmisch aufgetragen. Die Darstellung als Wärmewiderstand lässt den additiven Charakter der einzelnen Streumechanismen besser erkennen, weshalb diese zusätzlich skizziert sind.

Für alle Wärmewiderstandskurven ist deutlich der  $T^{-1}$  Abfall bei tiefen Temperaturen sichtbar. Er gründet in der konstanten Defektstreurate und der linearen Temperaturabhängigkeit der elektronischen spezifischen Wärme (Gl. (19)). Der Teilwiderstand durch Elektron-Phonon-Streuung ist in diesem Temperaturbereich verschwindend gering. Der Unterschied zwischen den drei gezeigten Kupferproben liegt in der Parallelverschiebung der Widerstandsgerten aufgrund der stark variierenden Reinheit der Proben. Je defektbehafteter die Probe ist, um so höher liegt die Elektron-Defekt-Widerstandslinie. Nur für die beiden reinen Kupferproben bildet sich ein Widerstandsminimum (Leitfähigkeitsmaximum) aus. Der  $T^{-1}$  Abfall geht über in einen quadratischen Anstieg des Wärmewiderstandes, da die mit  $T^3$  ansteigende

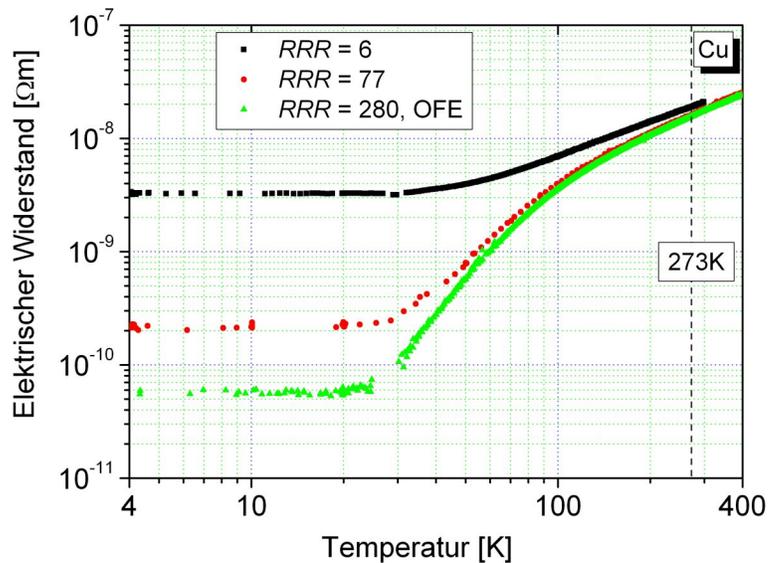


Abbildung 11: Gemessener elektrischer Widerstand der drei Kupferproben. Der Restwiderstand bei kryogenen Temperaturen ist jeweils deutlich zu erkennen.

Elektron-Phonon-Streurate (Gl. (24)) den linearen Anstieg der spezifischen Wärme überkompensiert. Im Bereich oberhalb 100 K nimmt allmählich die Anzahl der streuende Phononen nur noch linear zu. Die zugehörige Streurrate Gl. (25) kompensiert den Anstieg der elektronischen spezifischen Wärme. Der Wärmewiderstand bzw. die Leitfähigkeit wird für hohe Temperaturen konstant.

Weitere Abhängigkeiten insbesondere in Bezug auf die Supraleiter, werden in den folgenden Abschnitten anhand der exemplarischen Wärmeleitfähigkeitskurven gezeigt.

An dieser Stelle wird nochmals kurz auf die Analogie zur elektrischen Leitfähigkeit eingegangen, da durch sie eine aussagekräftige Probencharakterisierung möglich ist.

### 2.3.1 Elektrisches Restwiderstandsverhältnis $RRR$

Wie in Abb. 10 ersichtlich ist, gibt es keine einheitliche Wärmewiderstands- bzw. Wärmeleitfähigkeitskurve für das Material Kupfer. Für Raumtemperatur kann ein konstanter, nahezu probenunabhängiger Wert angegeben werden, jedoch treten im kryogenen Temperaturbereich extreme Unterschiede auf, entsprechend der Reinheit der Probe. Hierbei sind nicht nur chemische Verunreinigungen relevant, sondern auch die Materialhistorie wie z.B. die Formgebung/Bearbeitung der Probe oder etwaige Glühbehandlungen zur Ausheilung von Defekten.

Eine Angabe der chemischen Zusammensetzung und des Bearbeitungsganges wäre wünschenswert, ist jedoch in den wenigsten Fällen gegeben.

Um Metallproben trotzdem ausreichend zu charakterisieren, hat sich die Angabe des  $RRR$ -Werts etabliert. Er ist das Verhältnis des elektrischen Widerstandes  $\rho$  bei 273,15 K zum

Restwiderstand bei 4,2 K (residual resistivity ratio,  $RRR$ )

$$RRR = \frac{\rho(273, 15 \text{ K})}{\rho(4, 2 \text{ K})}. \quad (27)$$

Wie allgemein bekannt, nimmt ein Metall für tiefe Temperaturen einen endlichen, konstanten elektrischen Widerstandswert an. Dieser ist ein Maß für die Reinheit der Probe. Abb. 11 zeigt die Kurven des elektrischen Widerstandes für obige drei Kupferproben als Funktion der Temperatur. Die abgeleiteten  $RRR$ -Werte sind in den Legenden der Schaubilder stets mit angegeben. Das OFE-Kupfer<sup>11</sup> hat etwa ein  $RRR = 280$  und ist somit die reinste gemessene Kupferprobe.

## 2.4 Exemplarische Messungen

Alle hier gezeigten Messungen wurden mit der Wärmeleitfähigkeitsmessapparatur, wie sie im folgenden Kapitel 3 noch beschrieben wird, aufgenommen, um obige Theorie zu veranschaulichen und die Wärmeleitfähigkeit supraleitender Kompositematerialien größenordnungsmäßig einzuordnen.

### 2.4.1 Reine Metalle

In Abschnitt 2.3 wurden bereits die Messwerte verschiedener Kupferproben präsentiert. Allerdings in Form des spezifischen Wärmewiderstandes, weshalb hier die Daten nochmals aufgegriffen und nun die Wärmeleitfähigkeit mit linearer Skalierung als Funktion der Temperatur dargestellt wird. Bemerkenswert in Abb. 12 ist der Absolutwert des Leitfähigkeitmaximums 4800 W/Km bei etwa 17 K für die Kupfer-OFE-Probe. Mit zunehmender Verunreinigung der Probe (geringerer  $RRR$ -Wert) sinkt das Maximum und ist zu höheren Temperaturen hin verschoben. Zu Beginn steigt die Wärmeleitfähigkeit linear an, entsprechend der linearen Temperaturabhängigkeit der elektronischen spezifischen Wärme. Die freie Weglänge der Elektronen ist aufgrund der konstanten Defektstreuung temperaturunabhängig. Mit steigender Temperatur wächst die Anzahl der Phononen und die Phononenenergie, folglich wird der lineare Anstieg der elektronischen spezifischen Wärme durch die Reduzierung der freien Weglänge überkompensiert. Die Wärmeleitfähigkeit erreicht einen Maximalwert und fällt danach mit  $T^{-2}$  ab. Für etwa  $T > 150$  K wächst nur noch die Anzahl der Phononen, weshalb die lineare Temperaturabhängigkeit von  $c_{V,E}$  durch die freie Weglänge genau kompensiert wird, die Wärmeleitfähigkeit der Metalle nimmt einen konstanten Wert an.

Für die drei Kupferproben ist außerdem in Abb. 13 die Lorenzzahl, berechnet aus der Wärmeleitfähigkeit, dem elektrischen Widerstand und der absoluten Temperatur, aufgetragen. Bei Raumtemperatur wird die theoretische Lorenzzahl des WFG sehr gut erreicht. Dies bedeutet, dass hier die Streuprozesse für elektrische und thermische Leitfähigkeit gleich effektiv sind, also horizontale Streuprozesse dominieren. Mit abnehmender Temperatur tritt die erwartete Abweichung von der idealen Lorenzzahl auf. Durch die Ineffektivität der vertikalen N-Prozesse für die elektrische Leitfähigkeit, ist diese vergleichsweise größer als die thermische Leitfähigkeit, die gemessene Lorenzzahl ist folglich kleiner als die theoretisch Vorhergesagte. Erst für sehr tiefe Temperaturen besitzen die Streuprozesse, nämlich vorwiegend die Defektstreuung,

<sup>11</sup>hochreines sauerstofffreies Kupfer; Herstellung ohne Zusatz von Phosphor.

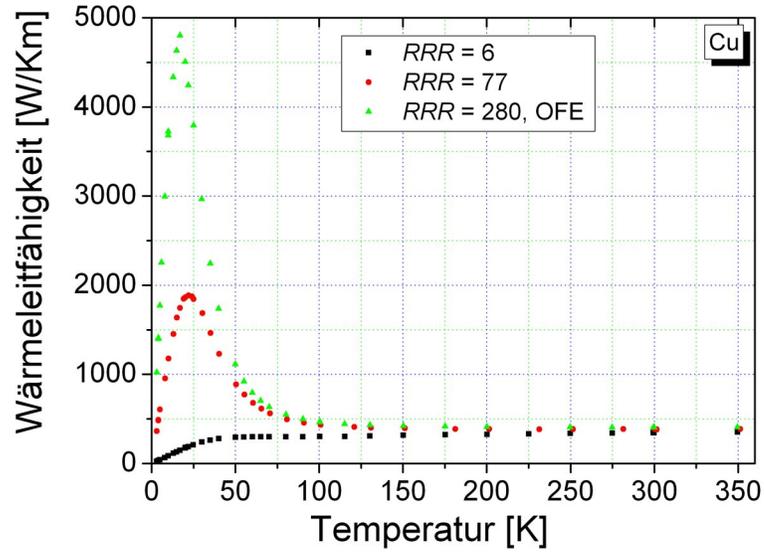


Abbildung 12: Wärmeleitfähigkeit der Kupferproben. Je reiner die Probe ist, desto höher ist das Leitfähigkeitsmaximum ausgeprägt und desto kleiner der Temperaturwert, wo das Maximum auftritt.

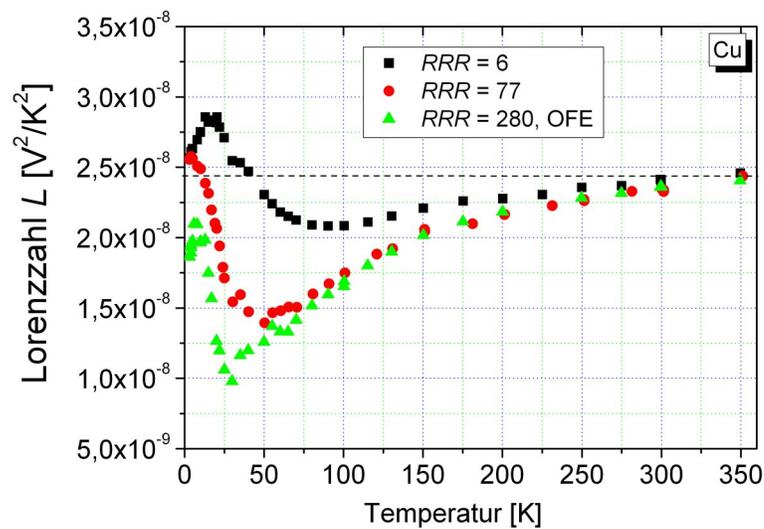


Abbildung 13: Berechnete Lorenzzahl für die drei ausgewählten Kupferproben. Für hohe und sehr niedrige Temperaturen ist das Wiedemann-Franz-Gesetz gut erfüllt, die theoretische Lorenzzahl (gestrichelte Linie) wird erreicht.

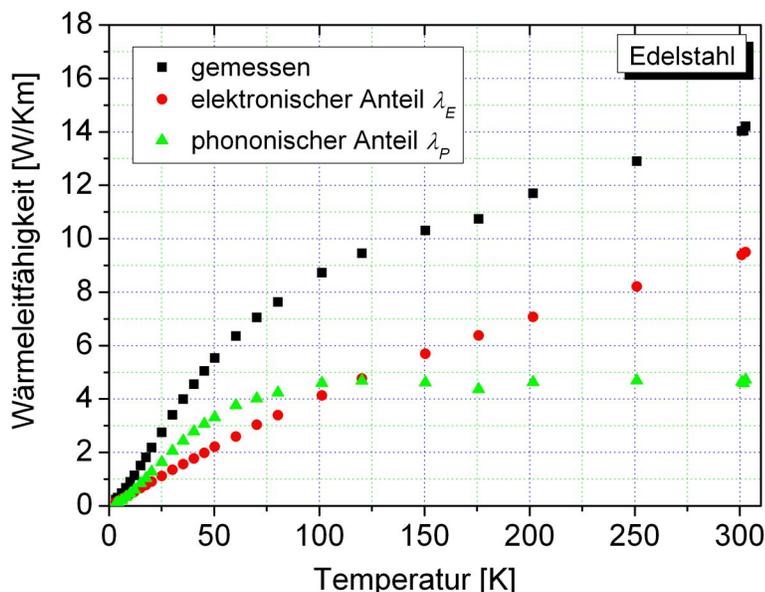


Abbildung 14: Wärmeleitfähigkeit einer Edelstahlprobe. Durch den gemessenen elektrischen Widerstand kann mit dem WFG der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden. Die Differenz zur gemessenen Wärmeleitfähigkeit entspricht dem phononischen Zweig.

wieder den gleichen Einfluss auf beide Leitfähigkeiten, die Lorenzzahl nähert sich wieder ihrem idealen Wert an. Für die stark verunreinigte Kupferprobe ( $RRR = 6$ ) wird deutlich der theoretische Wert unterhalb 40 K überschritten. Dies liegt an dem relativ hohen Beitrag des phononischen Wärmeleitungsziweiges, der in den gemessenen Daten enthalten ist.

#### 2.4.2 Legierungen

Wie bereits in Abb. 12 ersichtlich, sinkt die Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Verunreinigungsgrad. Die Reduzierung der freien Weglänge der Elektronen durch Defektstreuung dominiert die Wärmeleitfähigkeit der Legierungen bis hohe Temperaturen. Die Elektron-Phonon Streuung bewirkt nur noch eine Verringerung der Steigung der Wärmeleitfähigkeitskurve. Ein Maximum tritt nicht mehr auf. Für Legierungen wie z.B. Edelstahl, gezeigt in Abb. 14, ist die Wärmeleitfähigkeit im Raumtemperaturbereich nochmals mehr als eine Größenordnung geringer. Die substitutionellen Fremdatome sind die Ursache für eine starke Elektron-Defekt-Streuung. Da die freie Weglänge der Phononen hauptsächlich durch Phonon-Phonon Umklapp-Prozesse und durch Phonon-Elektron-Streuung bestimmt wird und die Phonon-Defekt-Streuung nur einen geringen Einfluss hat, steigt der phononische Anteil der Wärmeleitfähigkeit. Mit dem gemessenen elektrischen Widerstand kann durch das WFG und die ideale Lorenzzahl der elektronische Anteil  $\lambda_E$  der Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden, siehe Gl. (16). Eine Abschätzung der phononischen Wärmeleitfähigkeit wird durch Differenzbildung mit der gemessenen Wärmeleitfähigkeit möglich. Die beiden Wärmeleitungsziweige sind in Abb. 14 eingezeichnet. Die elektronische Wärmeleitfähigkeit steigt linear mit der Temperatur an. Die

phononische Leitfähigkeit wächst stärker, in etwa wie ein Potenzgesetz proportional zu  $T^{1,45}$  für  $T < 25$  K. Anschließend geht sie in einen fast konstanten Bereich für  $T > 100$  K über. Im Bereich  $10 \text{ K} < T < 120 \text{ K}$  ist der phononische Anteil größer als der elektronische. Da offensichtlich beide Wärmeleitungswege relevant sind, ist eine theoretische Vorhersage der Temperaturabhängigkeit der gesamten Wärmeleitfähigkeit a priori nur schwer möglich. Um Wärmeleitfähigkeitsdaten für die Modellierung supraleitender Kompositssysteme sicher verwenden zu können, wird die Messung dieser Werkstoffe unumgänglich.

### 2.4.3 Supraleiter

Die Wärmeleitfähigkeit von Supraleitern ist eine aufschlussreiche Größe, da sie neben der Wärmeleitfähigkeit als solche, auch Einblick auf die Wechselwirkung der Ladungsträger mit den Phononen geben kann [27]. In Bezug auf die konventionellen Supraleiter, bei welchen der Cooper-Paarbildungsmechanismus durch virtuelle Phononen erklärt wird, besteht deshalb ein fundamentales Interesse an der Wärmeleitfähigkeit dieser Supraleiter [28]. Eine systematische Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit von Supraleitern ist jedoch nicht Ziel der vorliegenden Arbeit. In Bezug auf supraleitende Kompositstrukturen, werden deshalb in erster Linie die Hochtemperatursupraleiter betrachtet, siehe [29, 30]. Zum Vergleich der Wärmeleitfähigkeit im supraleitenden (SL) und im normalleitenden (NL) Zustand wurden zahlreiche Messungen in einem bis zu 9 T starken Magnetfeld durchgeführt.

**Niob** Niob wurde als Beispiel für einen konventionellen Elementsupraleiter gewählt, da Niob als Diffusionsbarriere in  $MgB_2$ -Kompositdrähten eingesetzt wird und aufgrund der für Elemente hohen kritischen Temperatur von etwa 9,1 K deutlich den Einfluss der Supraleitung auf die Wärmeleitfähigkeit wiedergibt. Um die SL- mit der NL-Phase vergleichen zu können, wurde eine zweite Messreihe in einem äußeren Magnetfeld von maximal 2 T durchgeführt. Zur Charakterisierung, insbesondere zur Ermittlung der kritischen Temperatur  $T_c$ , ist in Abb. 15 der elektrische Widerstand dargestellt. Im Magnetfeld wird ein Restwiderstand von etwa  $5,8 \cdot 10^{-9} \Omega\text{m}$  erreicht, woraus  $RRR = 26$  folgt. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde ebenfalls mit bzw. ohne äußeres Magnetfeld durchgeführt, sie ist in Abb. 16 gezeigt. Niob in der normalleitenden Phase, d.h. im Magnetfeld gemessen, zeigt das typische Verhalten eines Metalls. Für tiefe Temperaturen steigt die Wärmeleitfähigkeit linear an bis zu einem Maximalwert bei etwa 25 K. In der supraleitenden Phase ist die Wärmeleitfähigkeit bedeutend geringer. An der Stelle der kritischen Temperatur geht sie stetig in den Verlauf der NL-Phase über. Für  $T < T_c$  steigt die SL-Wärmeleitfähigkeit etwa kubisch mit der Temperatur an. Dies ist die Temperaturabhängigkeit, wie sie in dielektrischen Kristallen für tiefe Temperaturen erwartet wird [21, 22]. Die, zu Cooper-Paaren kondensierten Elektronen tragen nicht mehr zur Wärmeleitfähigkeit bei, sondern allein die Phononen bestimmen den Wärmetransport.

**REBaCuO** Das Herstellen von  $REBa_2Cu_3O_x$ -Einkristallen<sup>12</sup> (REBaCuO) in ausreichender Größe für eine Wärmeleitfähigkeitsmessung ist nicht trivial. Ein  $YBa_2Cu_3O_x$ - (YBCO) Einkristall mit einer Kantenlänge von mindestens  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  stand nicht zur Verfügung. Deshalb wurde auf einen  $NdBa_2Cu_3O_x$  (Nd123) Einkristall zurückgegriffen. Die Wärmeleitfähigkeit wurde vor und nach der Sauerstoffbeladung gemessen. Zur Unterscheidung

<sup>12</sup>RE steht für ein Seltenerdelement, in den meisten Fällen jedoch Y.

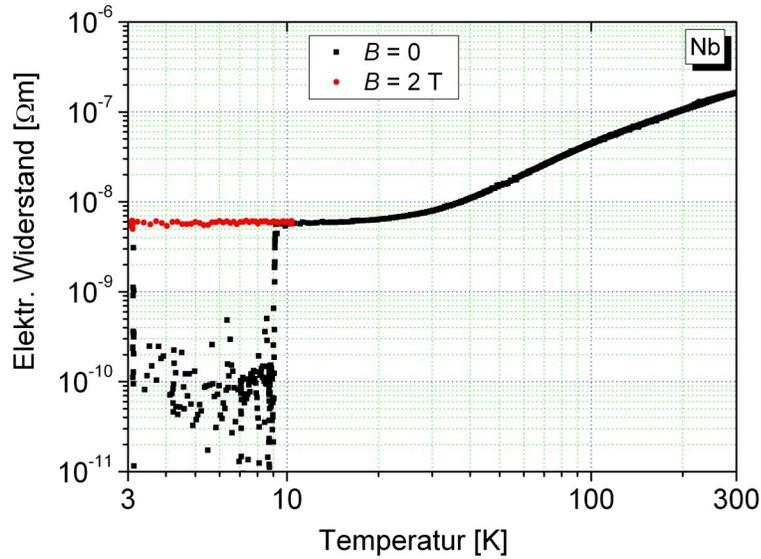


Abbildung 15: Elektrischer Widerstand von Niob. Bei  $T_c = 9,1$  K ist der Übergang in die supraleitende Phase ersichtlich. Der verschwindende Widerstand für  $T < T_c$  kann nicht mehr aufgelöst werden. Durch die Messung im Magnetfeld (2 T) wurde  $RRR = 26$  bestimmt.

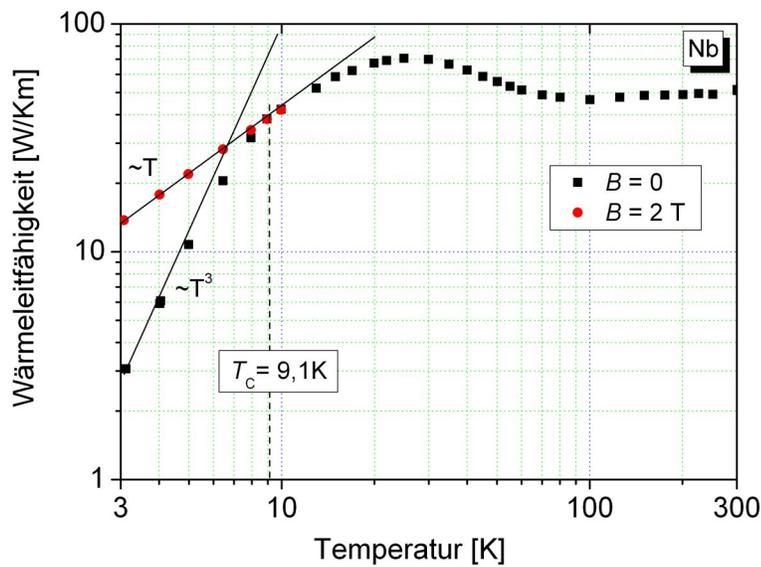


Abbildung 16: Wärmeleitfähigkeit des konventionellen Supraleiters Niob. Im supraleitenden Zustand (ohne Magnetfeld) ist die Wärmeleitfähigkeit bedeutend geringer als im normalleitenden Zustand (mit Magnetfeld).

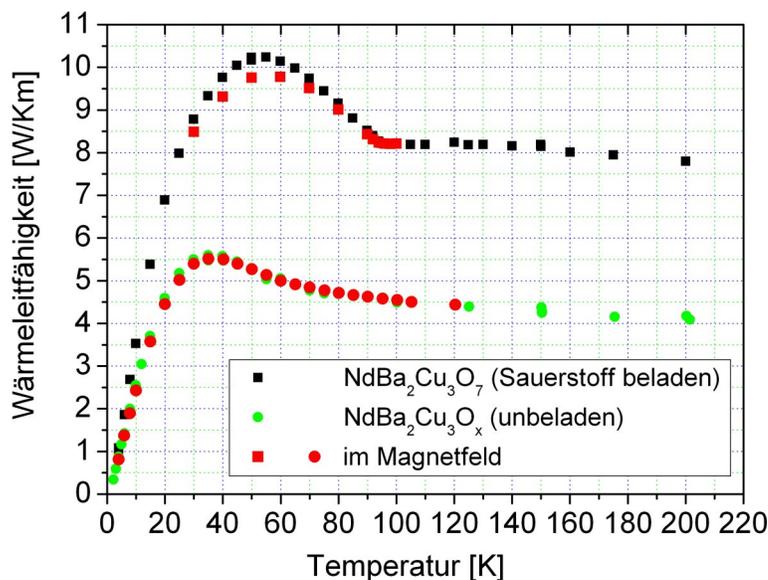


Abbildung 17: Wärmeleitfähigkeit eines  $NdBa_2Cu_3O_x$ -Einkristalls vor und nach der Sauerstoffbeladung. Die roten Symbole kennzeichnen Messwerte bei äußerem Magnetfeld (9 T).

der Proben im weiteren Verlauf, wird die Ausgangsprobe vor der Sauerstoffbeladung weiterhin mit  $NdBa_2Cu_3O_x$  und die Probe nach der Sauerstoffbeladung mit  $NdBa_2Cu_3O_7$  bezeichnet. Eine quantitative Bestimmung des Sauerstoffanteils wurde nicht durchgeführt, jedoch legen die Messungen des elektrischen Widerstandes nahe, dass ursprünglich eine schlechtleitfähige, nicht supraleitende Probe vorlag, also die Sauerstoffstöchiometrie gegen  $x \approx 6$  strebt<sup>13</sup>. Nach der Sauerstoffbeladung bei 300°C für 400 Stunden in einer reinen Sauerstoffatmosphäre (1 bar), wurde die Probe bei 95 K supraleitend. Nähere Einzelheiten zu Phasendiagrammen, Sauerstoffbeladung und Herstellung der Kristalle sind [32] zu entnehmen. Da dieser Kristall in seiner Abmessung (1,67 mm × 1,5 mm × 1,1 mm) trotzdem noch sehr klein ist, war nur eine Zweipunktmessung möglich, weshalb die Unsicherheit dieser Datenreihe vergleichsweise hoch ist, mehr hierzu in Abschnitt 3.3. Die Messrichtung, d.h. die Richtung des Wärmeflusses, ist parallel zu den a,b-Kristallebenen des Supraleiters. Wie Abb. 17 zeigt, beträgt die Wärmeleitfähigkeit ohne Sauerstoffbeladung etwas mehr als die Hälfte des Wertes derselben Probe nach der Sauerstoffbeladung. Eine mögliche Erklärung für die stark reduzierte Wärmeleitfähigkeit der  $NdBa_2Cu_3O_x$ -Probe ist, dass Sauerstoff-Leerstellen sowohl in den  $CuO$ -Ketten als auch in den  $CuO_2$ -Ebenen als starke Streuzentren für Phononen wirken [31].

Der Ursprung des ausgeprägten Leitfähigkeitsmaximums der  $NdBa_2Cu_3O_7$ -Probe und allgemein aller unkonventionellen Hochtemperatursupraleiter wurde in der Vergangenheit kontrovers diskutiert [33, 34]. Die Frage war, ob das Wärmeleitfähigkeitsmaximum allein durch den phononischen Zweig, ähnlich wie bei den konventionellen Supraleitern, erklärt werden

<sup>13</sup>Ein perfekter Kristall  $NdBa_2Cu_3O_6$  würde allerdings wieder eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit bewirken, wie in [31] gezeigt ist.

kann, oder ob die nicht verschwindende Anzahl der Ladungsträger<sup>14</sup> für  $T < T_c$  gemeinsam mit deren stark ansteigenden freien Weglänge [35] die Ursachen sind. Wie sich herausgestellt hat, müssen beide Beiträge berücksichtigt werden [36, 37]. Bei  $T_c$  ist die  $NdBa_2Cu_3O_7$ -Wärmeleitfähigkeitskurve nicht differenzierbar, wohingegen für die unbeladene  $NdBa_2Cu_3O_x$ -Probe kein Knick in der Steigung zu erkennen ist. Im Fall der supraleitenden Probe setzt bei  $T_c$  der Beitrag der Ladungsträger abrupt ein.

Die Magnetfeldabhängigkeit (9 T) ist für die  $NdBa_2Cu_3O_x$ -Probe marginal. Die  $NdBa_2Cu_3O_7$ -Probe zeigt jedoch im Magnetfeld eine geringere Wärmeleitfähigkeit als ohne Feld. Dies ist ein weiterer Unterschied zwischen den metallischen, konventionellen Typ II-Supraleitern z.B.  $Nb$  und den unkonventionellen Hochtemperatursupraleitern. Die Wärmeleitfähigkeit der metallischen, konventionellen Typ II-Supraleiter nimmt für steigendes Magnetfeld zu, da der Beitrag der Ladungsträger durch die Zunahme der Flussschläuche dominiert. In den HTSL wird die Wärme überwiegend durch Phononen aber auch zu einem endlichen Anteil von Ladungsträgern im SL-Zustand transportiert. Im Magnetfeld  $B_{c1} < B < B_{c2}$  werden beide Wärmeträger an den Ladungsträgern in den Flussschläuchen gestreut. Mit steigendem Magnetfeld nimmt die freie Weglänge der Wärmeträger stärker ab als die Anzahl der Flussschläuche und somit der Ladungsträger zunimmt. Deshalb ist die Wärmeleitfähigkeit geringer als ohne Magnetfeld [27].

**YBCO polykristallin** Neben der einkristallinen  $NdBa_2Cu_3O_x$ -Probe wurde die Wärmeleitfähigkeit auch an einer polykristallinen  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Probe mit und ohne Magnetfeld gemessen. Abb. 18 zeigt ihr Verhalten, das ähnlich wie das der sauerstoffbeladenen  $NdBa_2Cu_3O_7$ -Probe ist: an der Stelle  $T_c = 91$  K ist ein Knick zu erkennen, die Wärmeleitfähigkeit nimmt unterhalb  $T_c$  ein Maximum an, im Magnetfeld ist die Wärmeleitfähigkeit geringer. Der Unterschied zur einkristallinen Probe im Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit basiert auf dem polykristallinen Charakter der  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Probe. Mit gesintertem Material wird prinzipiell nicht die Dichte eines Einkristalls erreicht, da durch das Sintern stets Poren entstehen. Diese Poren tragen zum einen nicht zur Festkörperwärmeleitung bei und wirken zum zweiten als Streuzentren. Eine erhöhte Defektstreuung ist die Folge, auch bedingt durch eine größere Anzahl an Korngrenzen.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit dünner YBCO-Schichten ist nur schwer möglich. Der Einfluss des Substrates überdeckt jede Änderung der Wärmeleitfähigkeit, beispielsweise durch zusätzliche Streuung der Phononen an der Schichtgrenze. Theoretische Untersuchungen wie von [38] erwarten in der Tat einen Dickeneffekt für Schichtdicken unter 100 nm im Temperaturbereich unter 50 K, da die freie Weglänge der Phononen vergleichbar mit der Schichtdicke ist.

**BSCCO** Die Wärmeleitfähigkeit des Hochtemperatursupraleiters  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  (BSCCO) wurde an zwei Proben unterschiedlicher Hersteller gemessen. Eine Probe wurde nach dem Schlegelgussverfahren [39] von der Firma Nexans hergestellt. Es handelt sich um polykristallines Material, welches überwiegend aus der Phase des Zwischichters  $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$  (Bi2212) besteht, wobei die Dichte zu  $5,76$  g/cm<sup>3</sup> bestimmt wurde. Die

<sup>14</sup>Für d-Wellensymmetrie hat der Ordnungsparameter Knoten, d.h. für  $T < T_c$  können in diagonaler Richtung Ladungsträger angeregt werden.

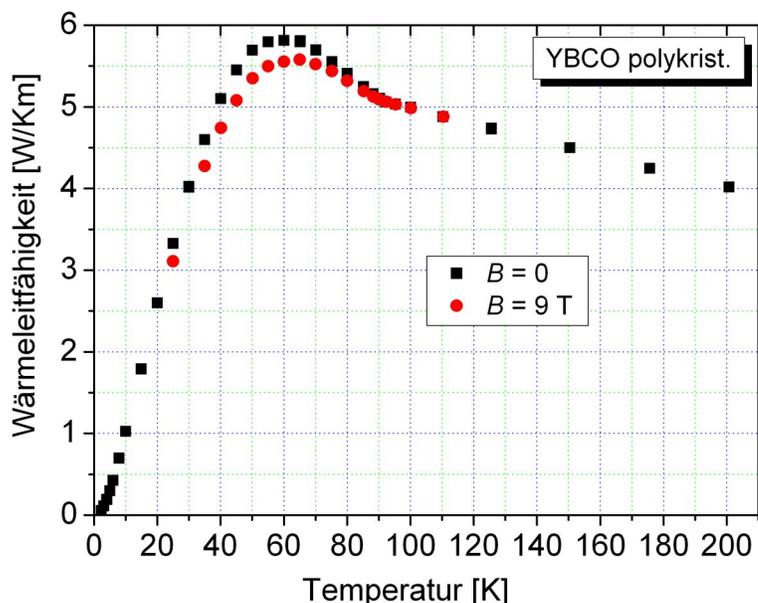


Abbildung 18: Wärmeleitfähigkeit einer polykristallinen  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Probe mit und ohne äußeres Magnetfeld.

dreifach gesinterte Probe der Firma EHTS<sup>15</sup> ist ebenfalls polykristallin, jedoch besteht sie hauptsächlich aus der  $(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  (Bi2223)-Phase, mit der Dichte  $4,93 \text{ g/cm}^3$ . Abb. 19 zeigt die Wärmeleitfähigkeit der beiden Proben. Ähnlich wie bei REBaCuO, findet auch bei BSCCO ein deutlicher Anstieg der Wärmeleitfähigkeit bei  $T_c$  statt. Das anschließende Maximum basiert, wie bei den REBaCuO-Materialien, auf der phononischen und der Ladungsträger-Wärmeleitfähigkeit [37, 40]. Für Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur nimmt die Phonon-Ladungsträger-Streurate ab, da die meisten Ladungsträger zu Cooper-Paaren kondensieren. Die freie Weglänge der Phononen steigt folglich an und somit auch die phononische Wärmeleitfähigkeit. Die freie Weglänge der verbleibenden Ladungsträger nimmt mit sinkender Temperatur ebenfalls stark zu bis sie bei tiefen Temperaturen durch Streuung an Defekten begrenzt wird [36].

Mit der elektrischen Leitfähigkeit bei 140 K und der Lorenzzahl wurde grob die elektronische Wärmeleitfähigkeit bei 140 K abgeschätzt. Für die Bi2212-Probe beträgt der elektronische Anteil etwa 15%, während er für die Bi2223-Probe bei 12% liegt. Der phononische Anteil ist in der Bi2223 Probe vergleichsweise größer. Die höhere Wärmeleitfähigkeit sowie das stärker ausgeprägte Maximum sind die Folge dieses höheren Phononenanteils. Bei etwa 35 K schneiden sich die beiden Wärmeleitfähigkeitskurven. In diesem Temperaturbereich dominiert die Streuung an Defekten. Hier muss von einer höheren Defektstreurate bei der Bi2223-Probe ausgegangen werden, was konsistent mit ihrer geringeren Dichte ist.

Ein ausführliches Modell (BRT-Theorie) zur theoretischen Erklärung der Wärmeleitfähig-

<sup>15</sup>European High-Temperature-Superconductors, Alzenau

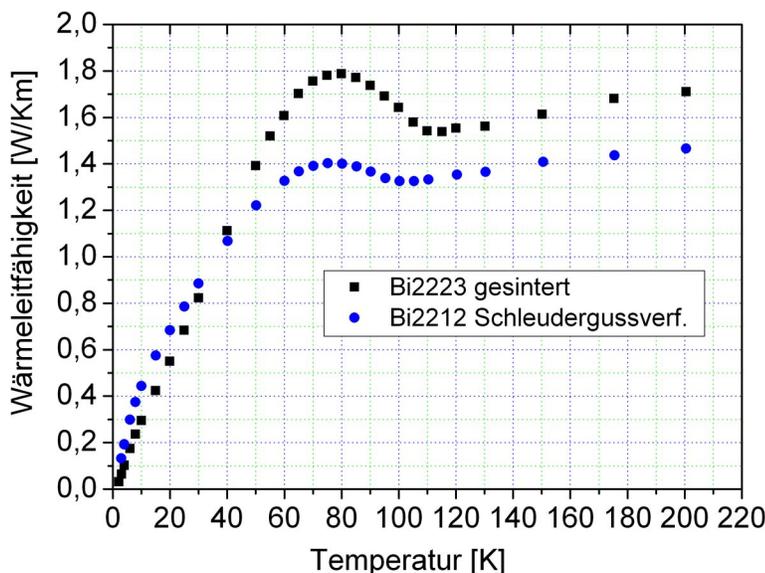


Abbildung 19: Wärmeleitfähigkeit von BSCCO: Die gesinterte Probe besteht überwiegend aus der Phase Bi2223. Die Bi2212-Probe mit höherer Dichte wurde nach dem Schleudergussverfahren hergestellt.

keit in Supraleitern, speziell auch in HTS, haben Bardeen, Rickayzen und Tewordt und später Wölkhausen entwickelt [41, 42].

Generell kann festgehalten werden, dass die Wärmeleitfähigkeit eines Kupferoxid-Hochtemperatur-Supraleiters sehr viel geringer ist als die eines reinen Metalls. Die stark reduzierte Ladungsträgerkonzentration ist als Grund zu nennen. Die Wärme wird hauptsächlich durch Phononen transportiert, wobei für  $T < T_c$  die Ladungsträger eine wichtige Rolle spielen.

**MgB<sub>2</sub>** Eine Magnesium-Diborid-Probe aus polykristallinem, heiß-gepresstem (HP) Material stand ebenfalls zur Verfügung<sup>16</sup>. Durch Laserschneiden wurde ein Probenkörper angefertigt. Die Dichte des heiß-gepressten  $MgB_2$  beträgt etwa  $2,46 \text{ g/cm}^3$ , Supraleitung setzt bei etwa 38 K ein. In Abb. 20 ist die Wärmeleitfähigkeit gezeigt. Um die Wärmeleitfähigkeit im normalleitenden Zustand zu ermitteln, wurden Messungen bei 9 Tesla durchgeführt. Ähnlich wie bei Niob, siehe Abb. 16, zeigt  $MgB_2$  einen metallischen Charakter. Die Wärmeleitfähigkeit hat zwar kein Maximum, wie das in [44] der Fall ist, jedoch nimmt die Wärmeleitfähigkeit deutlich höhere Werte an als für die HTSL-Materialien. Die Messdaten lassen im SL-Zustand einen kubischen Temperaturanstieg bei tiefen Temperaturen vermuten. Im NL-Zustand spiegelt sich das typische lineare Verhalten der Ladungsträger wieder. Der Übergang zur Supraleitung ist nicht erkennbar. Die Wärmeleitfähigkeit dieser binären Verbindung ist stark vom Reinheitsgrad abhängig, wie ein Vergleich mit weiteren Literaturwerten [28, 45, 46, 47, 48] deutlich zeigt. Der  $RRR$ -Wert, hier bezogen auf den Restwiderstand bei 40 K beträgt etwa 2.

<sup>16</sup>Herkunft: T. Prikhna [43],  $MgB_2 + 10\% Ti$ ,  $800^\circ\text{C}$ , 2 GPa, 1 Std.

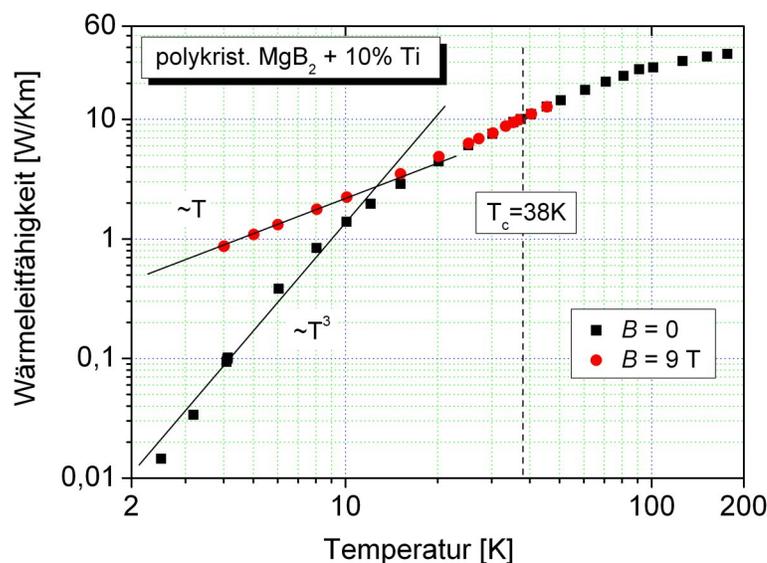


Abbildung 20: Wärmeleitfähigkeit einer heiß-gepressten  $\text{MgB}_2$ -Probe ohne bzw. mit äußerem Magnetfeld. Durch die doppeltlogarithmische Darstellung lässt sich im SL-Zustand grob eine  $T^3$  und im NL-Zustand eine lineare Temperaturabhängigkeit für tiefe Temperaturen erkennen.

An dieser Stelle soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass die gezeigten Messungen keinesfalls als Referenzmessungen für die jeweiligen Materialien zu interpretieren sind, sondern nur exemplarisch die Größenordnung und den Temperaturverlauf der relevanten Materialien reflektieren sollen.

## 2.5 Wärmeleitfähigkeit in Kompositsystemen

Wie oben ausführlich betrachtet, ist die Wärmeleitfähigkeit eines Supraleiters sehr gering, was negative Folgen für die Stabilität eines stromdurchflossenen Leiters hat, wie bereits in Kapitel 1.1 erläutert wurde. Eine parallel geschaltete Anordnung eines reinen Metalls kann den Wärmefluss und die Stromumverteilung entscheidend verbessern. Wie sich die Wärmeleitfähigkeit in Kompositsystemen ergibt und insbesondere der dadurch entstehende anisotrope Charakter wird im Folgenden kurz theoretisch dargestellt.

### 2.5.1 Parallele Wärmewiderstände (Messung in Bandrichtung)

Analog zu Schaltkreisen in der Elektrostatik können auch Wärmewiderstände parallel angeordnet werden und entsprechend den Kirchhoffschen Gesetzen ein resultierender Gesamtwiderstand bestimmt werden. Die Temperaturdifferenz tritt an die Stelle einer Spannung, der Wärmefluss entspricht dem Strom. Im Falle einer Parallelschaltung addieren sich die Beiträge der einzelnen Komponenten  $i$  zur gesamten Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda_{ges} = \sum_i f_i \lambda_i \quad (28)$$

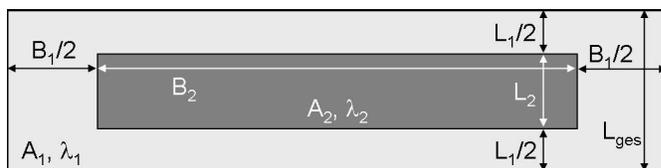


Abbildung 21: Schematischer Querschnitt durch ein Kompositband mit zwei unterschiedlichen Komponenten. Fließt die Wärme normal zur Bandebene, in der Zeichnung wäre dies von oben nach unten, sind sowohl parallele als auch serielle Wärmewiderstände zu berücksichtigen.

wobei  $f_i = \frac{A_i}{A_{ges}}$  der Füllfaktor der Komponente  $i$  und  $\lambda_i$  die zugehörige Wärmeleitfähigkeit ist. Dieses Modell paralleler Wärmewiderstände wird in Kapitel 5 zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit supraleitender Kompositstrukturen herangezogen.

### 2.5.2 Serielle Wärmewiderstände (Messung in zur Bandebene normalen Richtung)

Geht man von einer ausschließlich seriellen Anordnung von Wärmewiderständen aus, so kann eine effektive Wärmeleitfähigkeit angegeben werden

$$\lambda_{ges} = \left( \sum_i \frac{l_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \quad (29)$$

wobei  $l_i = \frac{L_i}{L_{ges}}$  der Anteil der Komponente  $i$  der Gesamtlänge ist.

Für ein Kompositssystem, wie es der BSCCO-AgAu-Bandleiter darstellt, ist die effektive Wärmeleitfähigkeit in Bandrichtung durch Formel 28 gegeben. Normal zur Bandrichtung sind sowohl Wärmewiderstände parallel als auch seriell angeordnet, der Querschnitt in Abb. 28 und die schematische Abb. 21 verdeutlichen dies. Für eine erste, grobe Abschätzung der effektiven Wärmeleitfähigkeit normal zur Bandebene ist dieses Modell geeignet, insbesondere wenn man als Randbedingung für die obere und die untere Fläche konstante Temperaturen annimmt [49]. Eine realistischere Randbedingung wäre ein gleichmäßiger Wärmefluss in bzw. aus einer Begrenzungsfläche. Im Falle unterschiedlicher Leitfähigkeiten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ , und mit der in Abb. 21 skizzierten Geometrie ist das einfache Modell der parallelen und seriellen Wärmewiderstände nicht mehr gültig, da die Wärme nicht mehr nur axial (hier von oben nach unten) fließt, sondern sich eine transversale Komponente ausbilden wird. Messungen an BSCCO-Bandleiterstapeln und FEM-Simulationen werden eine Aussage über die Normalkomponente der Wärmeleitfähigkeit ermöglichen.

### 3 Messung der Wärmeleitfähigkeit

Im folgenden Kapitel wird die Messung der Wärmeleitfähigkeit erklärt. Hierfür wurde ein spezielles Messsystem ausgewählt, das auf der Axialen-Wärmefluss-Methode im stationären Temperaturgleichgewicht beruht. Das Prinzip der Messmethode und wie es durch die verwendete Apparatur realisiert ist, wird in Abschnitt 3.1 erläutert. Die Messgrößen, insbesondere eine Rohdatenaufnahme einer Wärmeleitfähigkeitsmessung, werden in Abschnitt 3.2 dargestellt. Anschließend werden in 3.3 sämtliche Fehlerquellen untersucht. Um die Verwendbarkeit des Systems zu demonstrieren, werden später in Kapitel 5.1 Referenzmessungen an unterschiedlichen Materialien gezeigt.

#### 3.1 Messmethode

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit können mehrere Methoden angewendet werden. Für sehr schlechte Wärmeleiter, z.B. Isolationsmaterialien wie Kunststoffe oder Schaumstoffe, muss selbst bei tiefen Temperaturen auf die dominierenden Strahlungsverluste geachtet werden. Methoden, wie die Heizplattentechnik mit begleitendem Randheizer (guarded hot plate [50]) oder die Heizstreifenmethode, wobei der Heizer gleichzeitig als Temperatursensor dient (hot strip methode [51, 52, 53]), sind hier geeignet. Für Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur sind selbst für gut leitende Materialien transiente Messmethoden zu bevorzugen. Die Laserblitz-Methode (laser flash methode [54]) ist als weiteres Beispiel zu nennen, wobei der zeitliche Verlauf der Wärmestrahlung detektiert und somit die Temperaturleitfähigkeit  $a$  der Probe bestimmt wird. Mittels einer separaten Messung der spezifischen Wärmekapazität  $c_P$  und der Dichte  $\rho$  kann durch  $\lambda = c_P \rho a$  die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden.

Die Axiale-Wärmefluss-Methode eignet sich für Messungen unterhalb der Raumtemperatur, da die Strahlungsverluste mit abnehmender Temperatur zur vierten Potenz sinken, wobei für schlecht wärmeleitende Materialien dieser Temperaturbereich wiederum einzuschränken ist. Das Prinzip basiert darauf, dass eine definierte Wärmeleistung  $Q$  an einem Ende der Probe aufgeprägt wird. Da das andere Ende der Probe in Kontakt mit einem Kältebad ist und somit hier eine konstante Temperatur vorliegt, wird ein Temperaturgradient  $dT/dx$  entlang der Probe erzeugt, der einen Wärmefluss bewirkt. Abb. 22 veranschaulicht das Prinzip schematisch. Ändert sich das Temperaturprofil nicht mehr mit der Zeit, so befindet sich die Probe im statischen Gleichgewichtszustand, die Wärmeleitung kann durch den Fourierschen Ansatz beschrieben werden, in dem die Wärmestromdichte proportional zum Temperaturgradienten ist.

$$\frac{Q}{A} = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (30)$$

Um die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  zu bestimmen, muss die Querschnittsfläche  $A$ , die Heizleistung  $Q$  sowie der Temperaturgradient gemessen werden. Er ergibt sich aus dem Abstand  $\Delta x$  zweier Temperaturmesspunkte und deren Differenz  $\Delta T = T_{Warm} - T_{Kalt}$ . Durch Kontaktierung in Vierpunktkonfiguration wird sichergestellt, dass nur der Temperaturgradient innerhalb des Probenmaterials gemessen wird. Folgende Bestimmungsgleichung

$$\lambda = \frac{Q \Delta x}{A \Delta T} \quad (31)$$

gilt im idealen Fall, bei welchem keine Wärmeverluste durch Strahlung, Restgas und Kontaktzuleitungen existieren.

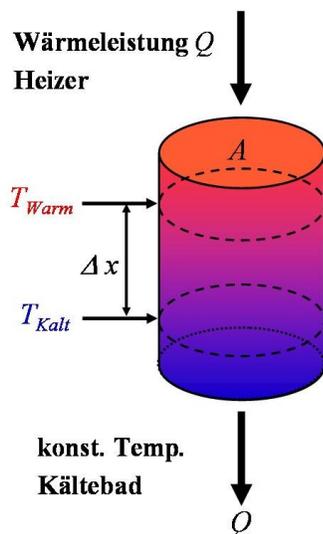


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Axialen-Wärmefluss-Methode.

### 3.1.1 Strahlungskorrekturen

Der bedeutendste Verlustkanal stellt die Wärmestrahlung  $Q_{Str}$  bei hohen Temperaturen und der Wärmeabfluss über die Kontaktdrähte  $K_{Zul}$  dar. Deshalb werden in Formel 31 Korrekturen eingeführt, so dass

$$\lambda = \left( \frac{Q - Q_{Str}}{\Delta T} - K_{Zul} \right) \frac{\Delta x}{A} \quad (32)$$

gilt. Die Strahlungsverluste können nach dem Gesetz von Stefan-Boltzmann abgeschätzt werden

$$Q_{Str} = \sigma \frac{O}{2} \varepsilon (T_{Warm}^4 - T_{Kalt}^4) \quad (33)$$

hier ist  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$  die Stefan-Boltzmann-Konstante,  $O$  die Oberfläche und  $\varepsilon$  die Emissivität der Probe. Unter der Annahme, dass in erster Näherung nur die Hälfte der Probe die hohe Temperatur  $T_{Warm}$  hat, wird die Oberfläche halbiert. Werte für das Abstrahlvermögen variieren von  $0,1 < \varepsilon < 1$  entsprechend hochpolierten, metallischen Oberflächen bis hin zu rauen, oxidierten Oberflächen, die einem perfekten *Schwarzkörper* nahe kommen. Hier ist die größte Ungewissheit enthalten, was sich in der Fehlerfortpflanzung widerspiegelt und in Abschnitt 3.3 eingehend untersucht wird. Der Wärmeabfluss über die Kontaktdrähte ist ebenfalls durch deren Wärmestrahlung bestimmt, weshalb hier eine  $T^3$  Abhängigkeit in Bezug auf die mittlere Proben temperatur als Korrekturpolynom angenommen wird.

$$K_{Zul} = aT + bT^2 + cT^3 \quad (34)$$

Die Koeffizienten werden empirisch bestimmt und haben folgende Werte  $a = 1,995 \cdot 10^{-8} \text{ WK}^{-2}$ ,  $b = 9,555 \cdot 10^{-10} \text{ WK}^{-3}$  und  $c = 1,008 \cdot 10^{-11} \text{ WK}^{-4}$ . Zur Minimierung der Wärmeleitung von der Probe über die Sensor- und Heizerezuleitungen zum Probenhalter, werden dünne, 5cm lange

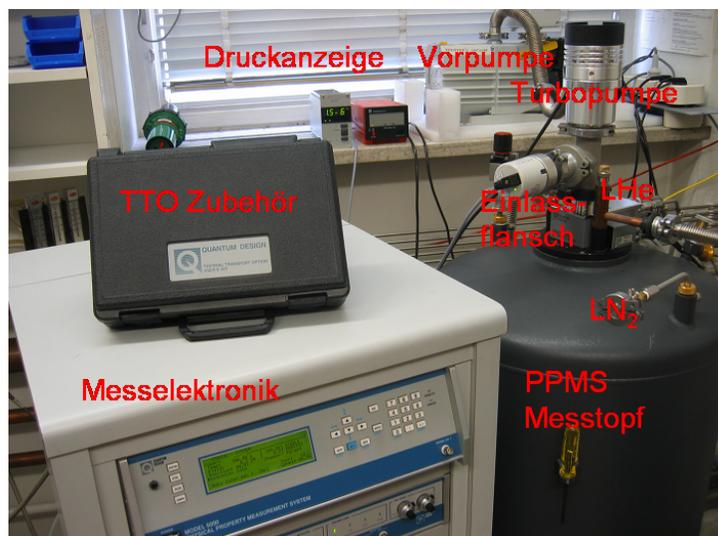


Abbildung 23: PPMS/ TTO mit Vakuumpumpen und Peripherie.

Manganin-Drähte verwendet. Der Einfluss der Korrekturen kann durch die Wahl der Geometrie der Probe minimiert werden. Für kurze Proben mit großem Querschnitt (Verhältnis  $\Delta x/A$  klein) ist die Wärmeleitung

$$K = Q/\Delta T = \lambda \frac{A}{\Delta x} \quad (35)$$

groß und obige Korrekturen werden vergleichsweise unbedeutend. Eine quantitative Analyse folgt in Abschnitt 3.3, sowie die experimentelle Realisierung durch die Probenpräparation in 4.1.

### 3.1.2 Randbedingungen des Messsystems

Abb. 23 zeigt eine Aufnahme des verwendeten Messsystems: das *Physical Property Measurement System* (PPMS, *Quantum Design*) mit der Messooption *Thermal Transport Option* (TTO). Für die thermische Isolierung der Probe sorgt ein Hochvakuum. Eine Drehschiebervorpumpe<sup>17</sup> kombiniert mit einer Turbomolekularpumpe<sup>18</sup> erzeugen einen Druck von etwa  $10^{-6}$  mbar. Dieser Druck im Probenraum ist ausreichend gering, so dass keine Wärmeleitung oder gar Konvektion durch das Restgas berücksichtigt werden muss. Zur Minimierung der Strahlungsverluste ist um die montierte Probe ein mit Gold beschichtetes Strahlungsschild auf den Probenhalter geschraubt, so dass Probe, Halter und Schild die gleiche Temperatur haben. Abb. 24 zeigt den Probenhalter zusammen mit dem Strahlungsschild. Zu erkennen ist ebenfalls, dass der Deckel des Schildes abgeschraubt werden kann. Dies ist nach jeder Montage notwendig, um sicher zu stellen, dass weder Probe noch Zuleitungen sich oder das Strahlungsschild berühren.

<sup>17</sup>Modell: DUO 010M, Pfeiffer Vacuum

<sup>18</sup>TurboVac 50, Leybold Heraeus

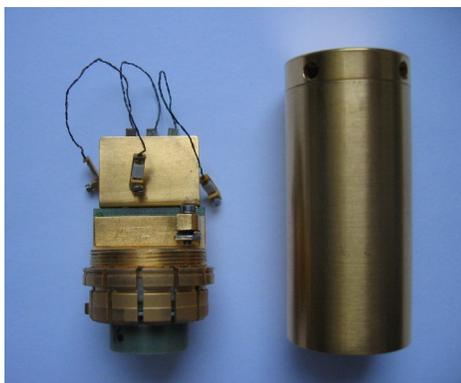


Abbildung 24: Probenhalter mit drei Kontaktschuhen und Strahlungsschild  $\varnothing = 2,2$  cm.

Somit wird die Bedingung einer adiabatischen Isolation gewährleistet und ein axialer Wärmefluss sicher gestellt.

Die Temperaturregelung mittels Helium-Verdampferkryostat erlaubt eine Messtemperatur von  $2\text{ K} < T < 400\text{ K}$ . Durch die geringe Masse des Probenaufbaus sind Temperaturänderungsraten von  $12\text{ K/min}$  möglich. Die Probe selbst ist direkt oder durch eine Kupferzuleitung mit dem Kältebad/ Probenhalter verbunden und hierüber stabilisiert (siehe Abschnitt 4.2). In dem verwendeten PPMS-Messtopf sind Messungen bei Magnetfeldern bis zu  $9\text{ T}$  möglich.

## 3.2 Messgrößen

Neben den Geometriegrößen wie Messlänge  $\Delta x$  und Querschnittsfläche  $A$  muss die Heizleistung  $Q$  und die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  bestimmt werden. Die Heizleistung berechnet sich aus dem ohmschen Widerstand des Heizers  $R$  - etwa  $2\text{ k}\Omega$  - und der konstanten Stromstärke durch diesen:  $Q = I^2 R$ . Hierfür ist eine Kalibrationskurve des Widerstandes in Abhängigkeit der Temperatur aufgenommen worden. Abb. 25 zeigt den Heizwiderstand als Funktion der Temperatur zu vier unterschiedlichen Zeitpunkten. Die Widerstandswerte zeigen über Jahre hinweg eine geringere Variation als  $0,1\%$ . Der Strom des Heizelements wird in der Heizphase konstant gehalten. Die Hardware-bedingten Stromgrenzen von  $10\text{ }\mu\text{A}$  und  $6\text{ mA}$  lassen Heizleistungen im Bereich von  $0,2\text{ }\mu\text{W} < Q < 72\text{ mW}$  zu.

In Bezug auf die Messung der Temperaturdifferenz stehen durch die TTO zwei Messmodi zur Verfügung:

### 3.2.1 Kontinuierlicher Messmodus

Quadratische Heizpulse wechseln sich kontinuierlich mit "Heizer-Aus" Phasen ab. Es wird kein thermisches Gleichgewicht erreicht. Durch Anpassung einer Exponentialfunktion an den zeitlichen Verlauf der Temperaturdifferenz-Messdaten wird  $\Delta T$  bestimmt. Eine schnelle Datenaufnahme bei gleichzeitiger Variation der Proben temperatur ist möglich, die allerdings höhere Unsicherheiten durch das Fitten einschließt. Aus diesem Grund wird auf den kontinuierlichen Messmodus verzichtet. Für eine ausführliche Beschreibung wird auf [55, 56] verwiesen.

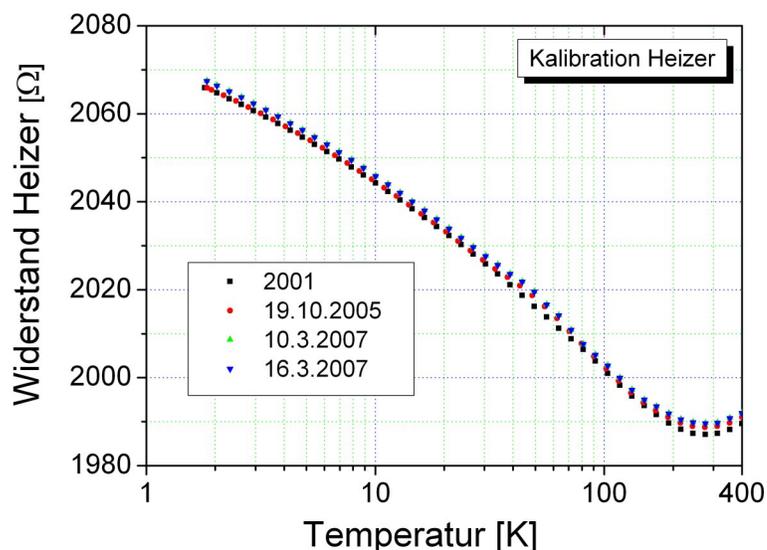


Abbildung 25: Kalibrationskurven des Heizelements.

### 3.2.2 Einzelmessmodus - Messung im thermischen Gleichgewicht

Eine Wärmeleitfähigkeitsmessung wird erst durchgeführt, wenn die Probe im thermischen Gleichgewichtszustand ist. Mit diesem Modus sind alle, in der vorliegenden Arbeit gezeigten, Daten aufgenommen worden. Im folgenden wird deshalb dieser Modus detailliert erläutert.

Nach Einstellung der gewünschten Messtemperatur mittels Verdampferkryostat, muss bei ausgeschaltetem Heizer, der Probenhalter samt Strahlungsschild zunächst thermalisieren. Entweder verharret das System für eine fest vorgegebene Zeit in Ruhe oder ein Temperaturänderungskriterium muss erreicht werden. Die Temperatur wird durch zwei Cernox<sup>19</sup> Sensoren kontinuierlich überprüft. Durch die Unterbringung der Cernox-Sensoren und des Heizers auf sogenannten Kontaktschuhen, zu sehen in Abb. 24, sind zusätzliche Zuleitungen von der Messprobe zu diesen Kontaktschuhen notwendig. Die Präparation dieser Kontakte wird ausführlich in Kapitel 4 erläutert. Durch die hohen Wärmewiderstände der Sensorzuleitung (Manganin Drähte) ist sichergestellt, dass Kontaktschuh, Sensor und Probenzuleitung, bestehend aus Kupfer, die gleiche Temperatur wie der gewünschte Messpunkt haben. Somit wird an zwei unterschiedlichen Stellen die absolute Temperatur  $T_{Warm}$  und  $T_{Kalt}$  bestimmt. Das Temperaturänderungskriterium ist dann erfüllt, wenn jeweils die relative Änderung beider Sensoren kleiner als 0,1% pro Stunde ist:

$$\frac{\dot{T}_{Warm}}{T_{Warm}} < 0,1 \frac{\%}{h} \quad \wedge \quad \frac{\dot{T}_{Kalt}}{T_{Kalt}} < 0,1 \frac{\%}{h} \quad (36)$$

Ist dies der Fall wird zunächst bei abgeschaltetem Heizer die Temperaturdifferenz als Offset bestimmt:

$$\Delta T_{aus} = T_{Warm,aus} - T_{Kalt,aus} \quad (37)$$

<sup>19</sup>Model 1050

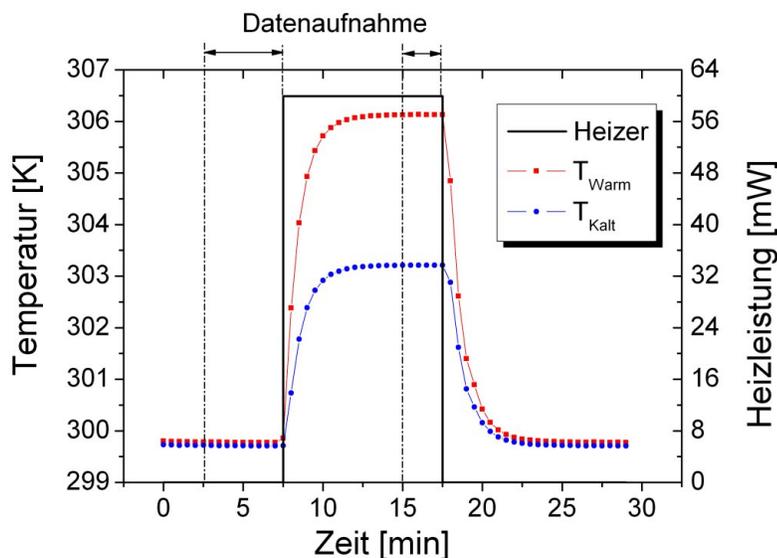


Abbildung 26: Rohdaten bei 300 K aufgenommen an einem sechsfach BSCCO-Bandstapel. Der Temperaturverlauf gemessen durch die beiden Cernox-Sensoren zusammen mit der Heizleistung ist gezeigt. Die Zeitintervalle der Datenaufnahme sind markiert.

In der Regel wird eine Mittelwertbildung über 300 Sekunden durchgeführt. Anschließend liefert der Heizer die verlangte, konstante Leistung, der Temperaturgradient bildet sich aus. Die Datenaufnahme im heizenden Zustand erfolgt wiederum erst nach Erreichen des Kriteriums 36. Aus der Temperaturdifferenz bei angeschaltetem Heizer

$$\Delta T_{an} = T_{Warm,an} - T_{Kalt,an} \quad (38)$$

und Gl. (37) wird die der Messlänge  $\Delta x$  entsprechende Temperaturdifferenz errechnet:

$$\Delta T = \Delta T_{an} - \Delta T_{aus} \quad (39)$$

Abb. 26 zeigt eine typische Rohdatenaufnahme der beiden Cernox-Temperatursensoren. Für kleine Temperaturdifferenzen, wirken sich Ungenauigkeiten der Temperaturmessung stark aus. Deshalb wird versucht, sofern es die maximal zulässige Heizleistung von 72 mW erlaubt, eine zwei bis drei prozentige Temperaturerhöhung am warmen Messpunkt  $T_{Warm}$  zu erzeugen.

Die Messtemperatur selbst, wird aus Mittelwertbildung der vier Temperaturwerte  $T_{Warm,aus}$ ,  $T_{Kalt,aus}$ ,  $T_{Warm,an}$  und  $T_{Kalt,an}$  bestimmt. Der, durch die Linearisierung<sup>20</sup> entstehende Fehler ist nach [22] verschwindend gering ( $\approx 0,023\%$ ). Um die Güte der Wärmeleitfähigkeitsmessung durch die Axiale-Wärmefluss-Methode im Gesamten abzuschätzen, werden im folgenden Abschnitt die unterschiedlichen Fehlerquellen quantitativ betrachtet.

<sup>20</sup> Annahme:  $T$ -Variation sei tatsächlich proportional zu  $T^3$  und  $\Delta T/T = 3\%$ .

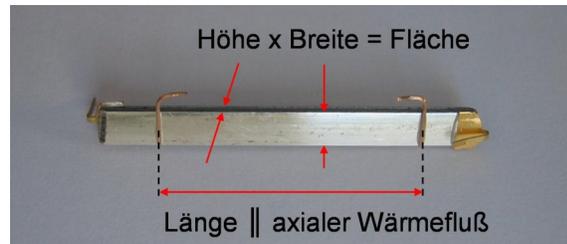


Abbildung 27: Probe des sechsfach BSCCO-Bandstapels. Die Geometriegrößen sind eingezeichnet.

### 3.3 Fehlerbetrachtung

Jede noch so präzise Messung ist fehlerbehaftet, insbesondere die Messung thermischer Größen, wie die Wärmeleitfähigkeit, beinhaltet unterschiedliche Quellen der Messunsicherheit. Typische Unsicherheiten von 3% bis 5% sind für gute Messungen in der Literatur charakteristisch [3]. Für das Messsystem wird eine minimale, typische Genauigkeit der gemessenen Wärmeleitung von 5% bzw. gestaffelte Wärmeleitwertfehler für unterschiedliche Temperaturbereiche angegeben [57]. Da die Fehlerquellen für unterschiedliche Proben stark in ihrer Relevanz variieren können, werden im Folgenden sämtliche Messungenauigkeiten identifiziert. Eine separate Bestimmung des Fehlers für jede Messprobe ist notwendig.

#### 3.3.1 Geometriefehler

Um von der gemessenen Wärmeleitung  $K = Q/\Delta T$  auf die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  schließen zu können, muss die Geometrie der Probe gemessen werden, siehe Formel 32. Prinzipiell handelt es sich bei den Messproben stets um senkrechte Prismen, meistens um Quader oder Zylinder. Um die Begriffe Länge, Breite und Höhe einheitlich zu nutzen, ist in Abb. 27 eine prismatische Probe mit den genannten Maßen beschriftet. Abweichungen von einem senkrechten Prisma können beispielsweise bei den Mehrfachstapeln der BSCCO-Bänder, bei gegossenen Proben oder bei schwer zu bearbeitenden Materialien, wie Supraleiter-Einkristalle, auftreten. In den beiden erst genannten Fällen kann durch Mittelwertbildung die Querschnittsfläche (Höhe mal Breite) ausreichend genau bestimmt werden. Für die  $NdBa_2Cu_3O_x$  (Nd123) Probe muss ein Fehler in der Flächenbestimmung von  $\Delta A/A = 10\%$  angenommen werden, da hier sowohl die Höhe (etwa 1,1 mm) als auch die Breite (etwa 1,5 mm) des Kristalls keinesfalls eben ist.

Für Proben, welche eine geringere Höhe als 0,5 mm haben und mittels zerspanendem Werkzeug geformt wurden, ist ab einer Oberflächenrauigkeit von  $20 \mu\text{m}$ , diese zu berücksichtigen.

Die in Abb. 27 gezeigte Probe eines BSCCO sechsfach Stapels ist nur in erster Näherung ein Quader. Zwei Korrekturen sind für die Berechnung der Querschnittsfläche erforderlich:

- Berücksichtigung der Wölbung der Einzelbänder und somit des gesamten Stapels.
- Seitliche Einbuchtungen im Bereich des Lotes.

Abb. 28 zeigt einen Querschliff<sup>21</sup> eines solchen sechsfach Stapels. Anhand dieser mikroskopi-

<sup>21</sup>Freundlicherweise zur Verfügung gestellt durch die Firma EHTS.

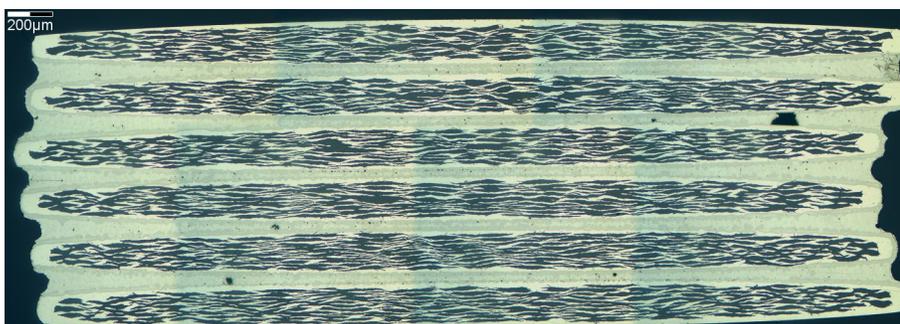


Abbildung 28: Querschliff des sechsfach BSCCO-Bandstapels. Die bauchige Gestalt der Bänder, sowie die Einbuchtungen seitlich im Bereich der Lötung sind deutlich zu erkennen. Die feinen schwarzen Bereiche sind die BSCCO-Filamente (121 pro Band), die in eine Silber-Gold Legierung eingebettet sind (hell). Zwischen den sechs Bändern befindet sich ein SnAg-Lot (dunkel).

schen Aufnahme kann die Abweichung von einem Quader genau ermittelt werden. Steht für eine Probe kein Querschliff dieser Qualität zur Verfügung, muss die Korrektur abgeschätzt werden. In diesen Fällen wird ein erhöhter Flächenfehler angenommen.

Der Messlängenfehler beruht in erster Linie auf der endlichen Ausdehnung der angeklebten Kontaktzuleitung. Durch die Umstellung von rechteckigen Kupferzuleitungen (0,6 mm x 0,25 mm) auf runde Drähte ( $\varnothing=0,4$  mm), konnte die Unsicherheit der Kontaktstelle drastisch reduziert werden, siehe auch Abschnitt 4.4. Dabei wird angenommen, dass idealerweise ein linienförmiger Kontakt zwischen Kupferdraht und Messprobe existiert. Der Einfluss des umgebenden Epoxid Klebers ist vernachlässigbar, da dieser verglichen mit dem direkten Kupferkontakt nur schlecht die Wärme leitet. Folglich wird die Messlänge von Mitte zu Mitte des Kupferdrahtes bestimmt. Bei einer Messgenauigkeit von 0,1 mm sollte eine Probe mindestens  $\Delta x > 3$  mm sein, damit der relative Fehler unter 3% bleibt. Für schlecht leitende Materialien tritt somit diese Forderung in Gegensatz zu der gewünschten kurzen Messlänge, welche für eine hohe Wärmeleitfähigkeit notwendig ist, um die Strahlungskorrekturen zu minimieren.

Desweiteren ist speziell bei den dünnen, breiten YBCO-Bändern darauf zu achten, dass die Wärme symmetrisch eingekoppelt wird und die Zuleitungen der Temperatursensoren auf den Isothermen zu liegen kommen. Für die oftmals simultan durchgeführten elektrischen Widerstandsmessungen kann dies eine signifikante Fehlerquelle darstellen, da hier der Strom nicht symmetrisch eingekoppelt wird, sondern an der Stelle, an der die Zuleitung die Probe direkt berührt. Die Ursache liegt in der deutlich schlechteren elektrischen Leitfähigkeit des Epoxidklebers, die mehrere Größenordnungen geringer ist als die von Kupfer. Für die Wärmeleitfähigkeit beträgt dieser Unterschied nur etwa zwei Größenordnungen, weshalb man hier von einer symmetrischen Einkopplung ausgehen kann.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der Geometriemessfehler individuell für jede Probe bestimmt wird. Für große Proben (Länge  $> 8$  mm; Breite, Höhe, Durchmesser  $> 1$  mm) mit wohl definierten Grenzflächen sind die Geometriefehler vernachlässigbar klein. Im Falle sehr kurzer oder dünner Proben kann der relative Geometriefehler größer als 3% werden. Eine ex-

treme Ausnahme stellt der  $NdBa_2Cu_3O_x$ -Kristall dar, da die Begrenzungsflächen parallel zu den ab-Ebenen nicht planparallel präpariert werden konnten. Diese Probe wurde aufgrund ihrer geringen Ausmaße in Zweipunktkonfiguration kontaktiert, was eine zusätzlich Unsicherheit durch Kontaktwiderstände hervorruft.

### 3.3.2 Temperaturfehler

Die Temperaturen an den Messpunkten werden mit Cernox-Sensoren absolut gemessen. Cernox-Sensoren zeichnen sich durch eine hohe Sensitivität über den gesamten Temperaturbereich und durch eine geringe Magnetfeldabhängigkeit aus [58]. Beide Cernox-Sensoren wurden vor der Inbetriebnahme kalibriert, siehe Abb. 29. Der Speisestrom der Cernox-Sensoren wird automatisch durch die Experimentsteuerung der Temperatur angepasst. Somit kann die Eigen erwärmung auch bei kryogenen Temperaturen für eine absolute Messung der Temperatur vernachlässigt werden.

Wird jedoch eine Temperaturdifferenz nach Gl. (37) und (38) bestimmt, kann eine zwischenzeitliche Änderung des Speisestroms den Offset  $\Delta T_{aus}$  signifikant ändern, und somit einen Fehler in der Bestimmung von  $\Delta T$  mittels Gl.(39) hervorrufen. Dies wird teilweise bei Messwerten beobachten, für welche die Messtemperatur von niedrigen Werten aus angefahren wird. Die automatische Steuerung regelt zu Beginn des Heizpulses den Speisestrom nach, da höhere Temperaturen gemessen werden. Der zuvor bestimmte Offset ist nicht mehr gültig und der Messpunkt muss durch den Experimentator verworfen werden. Um die individuelle Überprüfung und vorallem den Messzeitverlust zu umgehen, kann bei Anfahren der Mess-temperatur von tiefen Werten aus, vor der Thermalisierung eine 3% Temperaturerhöhung durchfahren werden. Der Cernox-Speisestrom wird direkt auf ein höheres Niveau eingestellt und nicht während der Messung nachgeregelt.

Durch die Vorgehensweise über Messung von Absoluttemperaturen und die Offset-Bestimmung  $\Delta T_{aus}$ , kann die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  höchstens so genau bestimmt werden, wie die Variation des Offset mit der Temperatur am Messpunkt ist. Steigt der Offset monoton an, handelt es sich dabei um einen systematischen Fehler, der die Wärmeleitfähigkeit stets geringer erscheinen lässt. Signifikant wird dieser Beitrag für sehr gut wärmeleitende Proben im Bereich tiefer Temperaturen. Im kritischen Temperaturbereich unterhalb von 30 K nimmt  $\Delta T_{aus}$  mit zunehmender Temperatur etwa linear zu. Der Steigungskoeffizient kann in diesem Bereich konservativ mit 0,004 K/K abgeschätzt werden. Zur Bestimmung des relativen Fehlers von  $\Delta T$  wurde folgende Formel verwendet:

$$\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{0,004(T_{Warm,an} - T_{Warm,aus})}{\Delta T} \quad (40)$$

Der Ausdruck in der Klammer stellt die Temperaturerhöhung am warmen Thermometer während einer Messung dar. Dass diese Temperaturerhöhung keinesfalls gleichbedeutend mit  $\Delta T$  ist, zeigt Abb. 26 der Rohdaten. Im gezeigten Fall bleibt jedoch der relative Fehler unter 1% da  $\Delta T$  selbst genügend groß ist. Im Falle hochleitender Metalle wie z.B. bei Proben aus Silber, Aluminium oder Kupfer, aber auch bei den supraleitenden Kompositleitern, die reine Metalle in ihrem Aufbau enthalten, ist im Bereich des Wärmeleitfähigkeitsmaximums und darunter die Temperaturerhöhung um ein Vielfaches größer als die zu messende Temperaturdifferenz  $\Delta T$ . Der relative Fehler ist für die Aluminium und die Cu-OFE-Probe bei 4 K etwa 30%. Für steigende Temperaturen nimmt dieser Fehler jedoch stark ab, für  $T > 20$  K ist er bereits

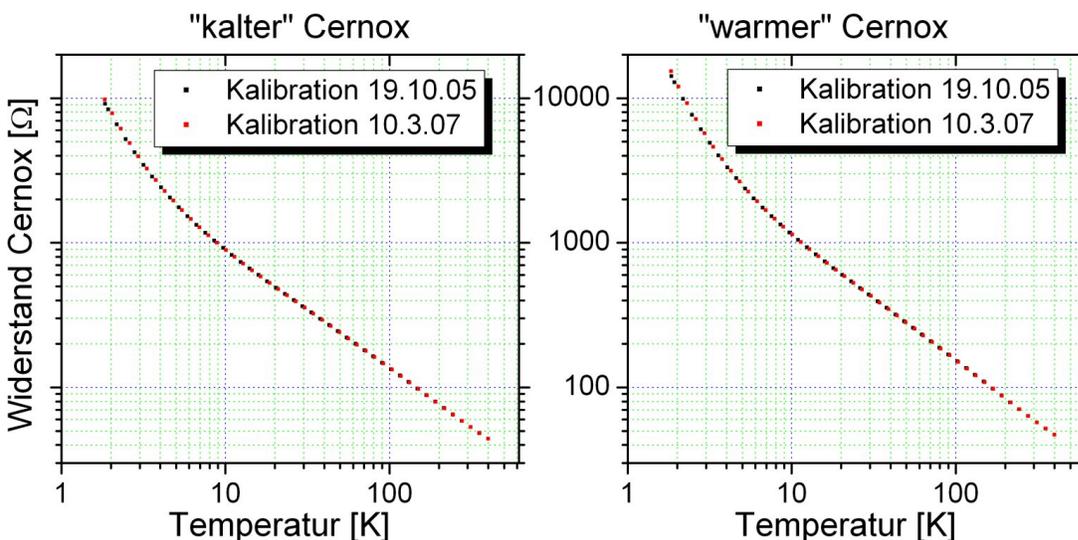


Abbildung 29: Kalibrationskurven der beiden Cernox Sensoren zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Links (rechts) der Cernox-Sensor der stets  $T_{kalt}$  ( $T_{warm}$ ) misst.

unter 10% gesunken. In Tabelle 3 sind für beispielhaft ausgewählte Proben die Fehler in  $\Delta T$  aufgeführt.

Die Bestimmung der absoluten Messtemperatur selbst, hängt von der Genauigkeit der Cernox-Sensoren ab. In Abb. 29 sind die Kalibrationskurven der beiden Cernox-Sensoren gezeigt. Die Kalibrationsroutine wurde nach zwei Jahren wiederholt, um langfristige Veränderungen zu erkennen. Hierbei wurde eine Widerstandsänderung um etwa 1% bei Raumtemperatur und 2% bei 4 K gemessen. Bei zusätzlichem Vergleich von Messungen der Sprungtemperaturen  $T_c$  unterschiedlicher Proben des gleichen Supraleiters, wird eine Variation bis zu 1% bestätigt. Die absolute Messtemperatur kann folglich mit einer Unsicherheit von 1% bei Raum- bis 2% bei kryogenen Temperaturen ermittelt werden.

### 3.3.3 Fehler der Heizleistung

Der Fehler in der Heizleistung setzt sich zusammen aus dem Fehler des Widerstandes, welcher kleiner als 0,1% ist, siehe Kalibrationskurve in Abb. 25, und dem Fehler des Stromes. Laut Hersteller kann ein minimaler Strom von 10  $\mu\text{A}$  auf 0,02  $\mu\text{A}$  konstant eingestellt und gehalten werden. Somit ist der resultierende Fehler der Heizleistung vernachlässigbar klein ( $<0,23\%$ ).

### 3.3.4 Fehler aufgrund der Strahlungskorrektur

Diese Fehlerquelle wird für alle Proben bei hohen Temperaturen relevant, wobei der Begriff "hohen" probenspezifisch ist. Wie in Abschnitt 3.1.1 gezeigt wurde, können die Verluste aufgrund von Wärmestrahlung durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz (33) abgeschätzt werden. Da in der Regel für die Emissivität kein genauer Wert bekannt ist, sondern grobe Richtwerte herangezogen werden müssen, entsprechend der Oberflächenbeschaffenheit der Probe, hat diese

Korrektur eine sehr beschränkte Genauigkeit. Gleiches gilt für die Korrektur der Wärmeleitung entlang der Zuführungen  $K_{Zul}$ , da diese ebenfalls in Strahlungsverlusten gründet. Desweiteren werden in Formel (33) zur Berechnung der Korrektur die Temperaturen  $T_{warm}$  und  $T_{kalt}$  eingesetzt, welche bei einer Vierpunktmessung deutlich innerhalb der Probe abgegriffen werden. Somit ist der tatsächliche Temperaturunterschied zwischen dem Heizer und dem Kältebad und folglich auch die Strahlungskorrektur  $Q_{Str}$  systematisch zu gering angenommen. Als konservative Abschätzung des Fehlers wird deshalb die relative Strahlungskorrektur selbst auch zur Fehlerabschätzung der Strahlungsverluste verwendet.

Für schlecht leitende Materialien bei Raumtemperatur kann die Abschätzung der Strahlungskorrektur von der gleichen Größenordnung sein wie die Wärmeleitung selbst. In diesen Fällen würde folglich der Fehler auf 100% anwachsen. Die Grenzen dieser Methode werden deutlich sichtbar, weshalb der Temperaturbereich einzuschränken ist.

Generell kann der Einfluss der Korrekturen und somit der Fehler minimiert werden, indem die Geometrie geeignet gewählt wird. Wobei eine Messlängenreduktion wiederum den relativen Fehler der Größen  $\Delta x$  und  $\Delta T$  anwachsen lässt. Eine Zusammenstellung aller Fehler und ihre Fortpflanzung wird in Tabelle 3 für sämtliche Proben gegeben.

### 3.3.5 Gesamte Messunsicherheit

Die, in den letzten Abschnitten erarbeiteten relativen Fehler werden für jede Probe geometrisch addiert. Die Gesamtheit aller Proben kann grob in drei Kategorien eingeordnet werden:

- Proben mit geringer Wärmeleitung: bei tiefen Temperaturen dominiert der Geometriefehler; bei hohen Temperaturen überwiegt der Fehler aufgrund der Strahlungskorrektur, was gegebenenfalls zur Einschränkung des Temperaturbereichs führt.
- Proben mit einer Wärmeleitung im Bereich von  $5 \text{ mW/K} < K < 20 \text{ mW/K}$  bei Raumtemperatur und keinem ausgeprägten Wärmeleitfähigkeitsmaximum bei kryogenen Temperaturen: alle Einzelfehler sind auf einem geringen Niveau, die gesamte Messunsicherheit ist in den meisten Fällen unter 5%.
- Proben mit sehr hoher Wärmeleitung: die Messung der Temperaturdifferenz verursacht die größte Unsicherheit, jedoch überwiegend nur bei Temperaturen unterhalb von 10 K.

In Tabelle 3 sind beispielhaft Proben aus diesen Kategorien, deren Fehlerquellen, der resultierende Gesamtfehler sowie der relevante Temperaturbereich dieser Fehler aufgeführt. Für den gesamten Fehler der Nd123-Probe wurde aufgrund der Zweipunkt-Anordnung der Kontakte eine zusätzliche Unsicherheit von 10% angenommen.

Um die Eignung des Messsystems zu demonstrieren, werden im Abschnitt 5.1 verschiedene Messungen an Referenzmaterialien gezeigt.

Tabelle 3: Für beispielhaft ausgewählte Proben sind die einzelnen Fehler tabelliert. Es sind jeweils die maximalen, relativen Fehler mit der zugehörigen Temperatur in Klammern angegeben. Die gesamte maximale relative Messunsicherheit der Wärmeleitfähigkeit ist der letzten Spalte zu entnehmen.

relativer Fehler	Geometrie	Temperaturdifferenz	Strahlungskorrektur	ges. relativer Fehler
GF-RP	5%	1% (4K)	3% (200K)	6%
YBCO-Band	5%	< 1% für alle Temp.	7% (200K)	8,7%
Edelstahl	3%	2% (4K)	7,7 % (300K)	8,5%
BSCCO-Band	4%	0,7% (4K)	2,2% (300K)	4,6%
Kupfer OFE	1,5%	32% (4K)	2% (300K)	32%
$MgB_2$ -Draht	2%	12% (4K)	5% (300K)	15%
Nd123	10%	< 1% für alle Temp.	5% (200K)	15%

## 4 Probenpräparation

Diesem Thema ist ein komplettes Kapitel gewidmet, da die Probenpräparation ein kritischer Punkt der Wärmeleitfähigkeitsmessung darstellt. Sie ist zeitintensiv und aufwändig, da an jede Messprobe mindestens zwei, in der Regel vier, Zuführungen angebracht werden müssen. Diese aufwändige Vorarbeit ermöglicht allerdings eine zügige Probenmontage auf dem Probenhalter.

### 4.1 Wahl der Probengeometrie

Um möglichst im dynamischen Messbereich des *Physical Property Measurement Systems* zu liegen, ist die Geometrie der Probe geeignet zu wählen, siehe Kapitel 3 und [55, 57]. Schlechte Wärmeleiter, wie z.B. Kunststoffe oder Isolationsmaterialien, sollten eine große Querschnittsfläche und eine kurze Messlänge besitzen, währenddessen gute Wärmeleiter, wie z.B. reine Metalle, eine lange, dünne Form haben sollten. Durch grobe Abschätzung der zu messenden Wärmeleitfähigkeit vorab, kann somit eine Wärmeleitung  $K$ , siehe Gl. (35), der Messprobe in einem Bereich zwischen 5 mW/K und 20 mW/K bei Raumtemperatur erzielt werden. Ist die Wärmeleitung geringer als diese untere Grenze, werden zum einen die Messzeiten vergleichsweise lang und zum anderen steigt die Messunsicherheit aufgrund der abgeschätzten Strahlungskorrekturen drastisch an, siehe Abschnitt 3.3. Kann die Geometrie einer schlecht leitende Probe nicht geeignet gewählt werden, muss der Messbereich für hohe Temperaturen eingeschränkt werden.

Übersteigt die Wärmeleitung die obere Grenze, so kann das Heizelement nicht mehr die nötige Heizleistung (maximal 72 mW) liefern, um bei hohen Temperaturen einen Temperaturanstieg von 3% der absoluten Temperatur zu gewährleisten. Für Proben mit ausgeprägtem Leitfähigkeitsmaximum bei tiefen Temperaturen übersteigt die Wärmeleitung Werte von über 100 mW/K. Ist dies der Fall, wird der Fehler in der Bestimmung der Temperaturdifferenz groß, siehe Abschnitt 3.3.2.

Die oben genannten Grenzen bei Raumtemperatur sind fließend und lassen sich teilweise durch das beschränkte Volumen im Probenhalter aber auch durch vorgegebene Probenstrukturen nicht einhalten. So z.B. ist die Querschnittsfläche der HTS-Bänder strikt vorgegeben und nur noch die Probenlänge der Bänder frei wählbar. Die speziellen Geometrie Probleme dieser Messproben wurden in Abschnitt 3.3.1 genauer betrachtet.

Tabelle 4 fasst einige gewählte Maße, die gemessene Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur und die resultierende thermische Wärmeleitung für repräsentativ ausgewählte Proben zusammen. Dass nicht alle Beispiele im genannten dynamischen Messbereich liegen, ist deutlich zu sehen. Für das YBCO-Band und die GFK Probe war dies nicht möglich, weil ansonsten die Temperaturmesspunkte unter 3 mm entfernt voneinander sind, was einerseits nur noch schwer präparierbar ist und andererseits den relativen Fehler in der Messlängenbestimmung groß werden lässt.

### 4.2 Zweipunkt- und Vierpunktmessung

Die Vorteile der Vierpunktmessung gegenüber der Zweipunktmessung sind die Gleichen wie bei elektrischen Messungen auch: Vermeidung von zusätzlichen Widerständen (thermisch oder elektrisch) durch die Messleitungen und durch die Kontaktstellen. Nach Möglichkeit wurde deshalb immer die Vierpunktanordnung gewählt.

Tabelle 4: Beispielhaft ausgewählte Proben und deren Geometrie, sowie die berechnete Wärmeleitung bei Raumtemperatur.

Probe	Länge [mm]	Querschnittsfläche [mm <sup>2</sup> ]	Wärmeleitfähigkeit [W/Km]	Wärmeleitung [mW/K]
GFK	3,57	6,8	0,52	1,0
Stycast	3,22	27,62	1,13	9,7
Edelstahl	13,76	16,12	12,4	14,5
YBCO-Band	4,9	1,3	18	4,8
$MgB_2$ -Draht	8,4	1,60	40,5	7,7
BSCCO-Band	5,51	0,81	144	21,2
Kupfer	22,2	0,98	382	16,9



Abbildung 30: Edelstahl Probe: vor der Befestigung der Kupfer-Zuleitungen, danach und montiert auf dem Probenhalter.

Die Aufnahmen in den Abbildungen 30 und 32 sollen die unterschiedlichen Präparationsmöglichkeiten und die endgültige Montage auf dem Probenhalter demonstrieren. Abb. 30 zeigt beispielsweise die Edelstahl Probe in drei unterschiedlichen Präparationsstadien. Anhand dieser Probe wurden exemplarisch sowohl eine Zwei- als auch eine Vierpunktmessung durchgeführt. Aus dem Rohmaterial wurde ein quadratisches Prisma mit Seitenlänge 4 mm und Höhe 16 mm angefertigt. Zur besseren Fixierung der Thermometerzuführungen und zu einer genaueren Bestimmung der Messlänge, wurden zusätzlich zwei Nuten in die Edelstahlprobe gesägt, wie im linken Teil zu sehen ist. Das mittlere Bild zeigt die bereits präparierte Probe. An die Stirnflächen wurden jeweils eine vergoldete Kupferscheibe mit jeweils zwei Kontaktstegen und in die Nuten der Edelstahlprobe 0,25 mm starke, vergoldete Kupferzuführungen mit Stycast 2850FT geklebt. Hier ist bei der Präparation darauf zu achten, dass die Klebefläche der Thermometerzuführungen nicht mit der Klebung der Scheiben überlappt. Im rechten Teil von Abb. 30 ist die Edelstahlprobe in Vierpunktconfiguration auf dem Probenhalter montiert.

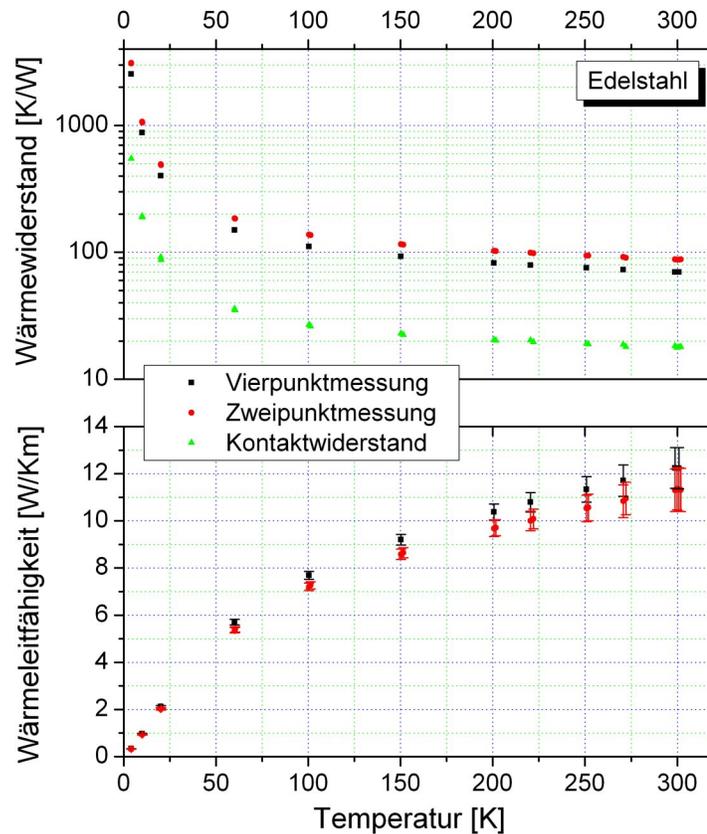


Abbildung 31: Im oberen Teilbild ist der Wärmewiderstand der Edelstahl-Probe für beide Konfigurationsmöglichkeiten und der daraus resultierende Wärmewiderstand der Kontaktstelle für die Zweipunktmessung gezeigt. Der untere Graph zeigt die Wärmeleitfähigkeit für beide Konfigurationsmöglichkeiten.

Die Wärme fließt über die vergoldete Kupferscheibe in die obere Stirnfläche der Probe. Die Temperatursensoren sind hiervon räumlich getrennt durch die zusätzlichen Zuführungen. Über die untere Kupferscheibe, welche fest in den Probenhalter eingespannt ist, fließt die Wärme in das Kältebad ab. Für die Zweipunktmessung waren die Thermometerkontaktschuhe direkt an die Stege der Kupferscheiben geklemmt. Somit war im Messsignal der Wärmewiderstand der Kontaktstelle enthalten.

Das Ergebnis beider Messungen ist in Abb. 31 zu sehen. Wird der Wärmewiderstand der Vierpunktmessung von dem der Zweipunktmessung subtrahiert, so kann der Kontaktwiderstand für die vorliegende Zweipunktmessung abgeschätzt werden. Er nimmt mit sinkender Temperatur zu, entsprechend der sinkenden Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Epoxydklebers. Für dieses Beispiel wäre eine Zweipunktmessung mit einem zusätzlichen systematischen Fehler von etwa 10% behaftet, was den eingezeichneten Fehler durch die restlichen Größen, wie er in Abschnitt 3.3 beschrieben wurde, deutlich übersteigt. Für gute und sehr gute Wärmelei-

ter, wie z.B. alle reinen Metalle und Legierungen, ist deshalb unbedingt die Vierpunktpräparation zu wählen. Für schlechte Wärmeleiter, wie z.B. GFK, kann auch eine Zweipunktmessung ausreichen, da der Kontaktwiderstand im Vergleich zum Wärmewiderstand der Messprobe vernachlässigbar klein ist. An Proben mit geringem Durchmesser, wie z.B. die MgB<sub>2</sub>-Drähte, sind nur drei Zuführungen angeklebt, weil diese Proben direkt in die Halterung des Kältebads eingeklemmt werden können und somit die thermische Ankopplung über den vierten Kupferdraht entfällt.

### 4.3 Verwendete Epoxydkleber

Die Kontaktierung aller Proben fand durch Klebung entweder mit EPO-TEK<sup>®</sup> H20E [59] oder mit schwarzem STYCAST<sup>®</sup> 2850FT [60] statt. Eine Lötung der Zuführungen an metallische Proben wäre auch denkbar, jedoch wurde aus drei Gründen darauf verzichtet:

1. Da die Proben unterschiedlichste Metalloberflächen besitzen, wäre jede Lötung individuell bezüglich Lot, Temperatur und Flussmittel zu optimieren gewesen. Die Anzahl der Probenstücke je Material lässt dies oft nicht zu.
2. Ein großer Teil der Proben besteht aus supraleitenden Kompositen. Um die supraleitenden und thermischen Eigenschaften des Festkörpers nicht zu ändern, sollte auf eine Behandlung mit hohen Temperaturen, wie sie bei einer Lötung üblich sind, verzichtet werden.
3. Die verwendeten Kleber ermöglichen eine exaktere Probenpräparation als eine Lötung.

Die spezifischen Eigenschaften der beiden Kleber werden in den folgenden Unterabschnitten erläutert.

#### 4.3.1 EPO-TEK H20E

Dieser zweikomponentige Epoxydkleber ist elektrisch leitend, da Silberpartikel in beiden Komponenten enthalten sind. Er hat eine pastöse Konsistenz. Nach dem Anrühren kann dieser Kleber etwa vier Tage verarbeitet werden, bevor er bei Normalbedingungen aushärtet. Dies sind zwei entscheidende Vorteile im Vergleich mit STYCAST. Der Aushärtprozess kann durch Erhitzen auf max. 100°C zeitlich verkürzt werden, so dass nacheinander die Zuführungen für eine Vierpunktmessung angeklebt werden können. Die Scherfestigkeit bei Raumtemperatur beträgt laut Hersteller 10 MPa, was ausreichend ist, um bei kleinster Klebefläche (etwa 1 mm<sup>2</sup>) die Kupferdrahtzuführungen und die Kontaktschuhe zu halten. Für großflächige Klebungen, beispielsweise bei der Präparation der Edelstahl Proben, müssen die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten berücksichtigt werden. Da Kupfer einen geringeren Ausdehnungskoeffizienten als EPO-TEK H20E besitzt, lösten sich die vergoldeten Kupferscheiben von der Messprobe ab. Durch Aufrauen der vergoldeten Oberfläche kann dies verhindert werden. Für weitere technische Details zu EPO-TEK H20E wird auf [59] verwiesen. Neben der elektrischen Leitfähigkeit bewirken die Silberpartikel auch eine höhere Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu normalen Epoxidklebern, was für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen vorteilhaft ist. Die Wärmeleitfähigkeitskurve als Funktion der Temperatur ist aus Schaubild 33 zu entnehmen. Für



Abbildung 32: Messprobe aus EPO-TEK H20E, präpariert mit vergoldeten Kupferscheiben und montiert auf dem Probenhalter.

diese Messung wurde ein EPO-TEK H20E Zylinder gegossen, anschließend die Kupferscheiben mit dem gleichen Kleber befestigt und in Quasi-Vierpunktanordnung gemessen. Da der Epoxydkleber selbst Messprobe ist, kann die Kontaktklebung der Kupferscheiben zur Messlänge addiert werden, was die Bezeichnung Quasi-Vierpunktanordnung rechtfertigt. Abb. 32 zeigt eine Photographie des montierten Messzylinders auf dem Probenhalter. Die Messlänge zwischen den beiden Kupferscheiben beträgt 7,68 mm die Querschnittsfläche  $30,4 \text{ mm}^2$ . Das Messergebnis zeigt die typische Wärmeleitfähigkeit eines Epoxyd-Harzes, die jedoch aufgrund der Silberpartikel im Kleber signifikant erhöht ist.

#### 4.3.2 STYCAST 2850FT

STYCAST wird sehr häufig bei Tieftemperaturanwendungen eingesetzt, wenn unterschiedliche Komponenten thermisch und mechanisch gekoppelt werden müssen. Dieser Epoxydkleber zeichnet sich durch gute mechanische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen aus [60]. Der hier verwendete schwarze Typ wird mit dem Katalysator 24LV angerührt und ist anschließend etwa eine Stunde lang verarbeitbar. Der Aushärtprozess kann ebenfalls durch höhere Temperaturen verkürzt werden. Rein qualitativ wird eine stärkere Adhäsion des STYCAST im Vergleich zu EPO-TEK H20E beobachtet. Beispielsweise konnten alle STYCAST Klebungen die thermischen Ausdehnungskräfte bei Abkühlung widerstehen, selbst bei polierter Goldoberfläche. Die erhöhte Wärmeleitfähigkeit wird durch Aluminiumoxidpartikel gewährleistet, weshalb keine elektrische Leitfähigkeit vorhanden ist. Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde wiederum ein STYCAST Zylinder gegossen und in Quasi-Vierpunktanordnung, wie oben beschrieben, kontaktiert. Das Ergebnis in doppelt logarithmischer Auftragung ist Abb. 33 zu entnehmen. Die Wärmeleitfähigkeit des STYCAST ist geringfügig niedriger als die des EPO-TEK Klebers. Jedoch ist nochmal darauf hinzuweisen, dass beide Kleber eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu Standard-Epoxy-Klebstoffen besitzen [61]. Für eine Vierpunktmessung ist der Kontaktwiderstand irrelevant, jedoch gewährleistet eine hohe Wärmeleitfähigkeit der Kleber in jedem Fall eine kürzere Zeitkonstante bei der Einstellung des thermischen Gleichgewichts.

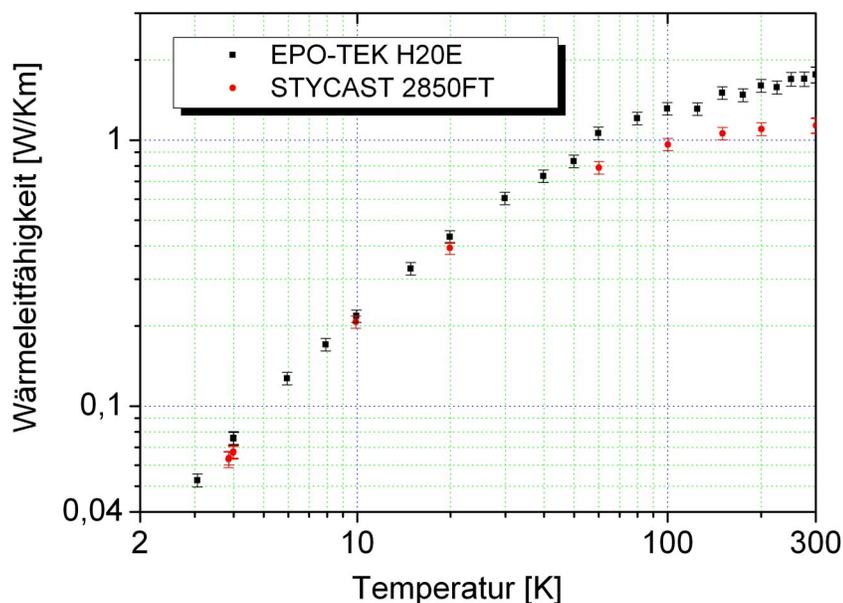


Abbildung 33: Wärmeleitfähigkeit der verwendeten Epoxydkleber: EPO-TEK H20E schwarze Quadrate, STYCAST rote Kreise.

zustandes.

Das entscheidende Kriterium zur Wahl des Klebers ist die elektrische Leitfähigkeit. So wurden fast alle metallischen Proben mit EPO-TEK H20E präpariert und ausschließlich bei der Kontaktierung von Isolatoren STYCAST 2850FT verwendet.

#### 4.4 Gestalt der Zuführungen

Um die Wärmeleitfähigkeitsproben mit den Temperatursensoren, dem Heizer und dem Kältebad zu verbinden, werden Kupferzuführungen in unterschiedlichen Geometrien eingesetzt. Großflächige Proben werden mit vergoldeten Kupferscheiben kontaktiert, wobei die Klebefläche angeraut wird. Abb. 30 und 32 zeigen Beispiele für diese Art der Zuführungen. Jeweils zwei abgehende Stege können direkt in die Kontaktschuhe für die Temperatursensoren bzw. den Heizer mittels M1-Schraube eingeklemmt werden. Diese Kupferscheiben werden auch zur Kontaktierung der HTSL-Bänder benutzt. Hierbei kann die Querschnittsfläche aufgrund ihrer geringen Ausdehnung ( $< 1,3 \text{ mm}^2$ ) nicht frontal kontaktiert werden, sondern Wärme und Strom werden über die Oberfläche eingekoppelt. Für BSCCO-Bänder, die eine typische Breite von 4 mm haben, wird die Kupferscheibe auf ein rechteckiges Format zugeschnitten und mit einer Überlappung der Flächen von etwa 2 mm mit EPO-TEK H20E angeklebt. Die untersuchten YBCO-Bänder hatten Breiten bis zu 12,4 mm. Um eine gleichmäßige Wärmeeinkopplung auf der gesamten Breite zu gewährleisten, werden die vergoldeten Kupferscheiben durch Walzen verbreitert<sup>22</sup> und mit EPO-TEK H20E auf etwa 1 mm Überlapp befestigt.

<sup>22</sup>Reduzierung der Dicke von 0,25 mm auf 0,12 mm.

Für die Spannungs- bzw. Temperaturmesspunkte wird ein versilberter Kupferdraht  $\varnothing = 0,4$  mm verwendet. Seine idealerweise linienförmige Kontaktfläche erlaubt eine exaktere Messlängenbestimmung als ein rechteckiger vergoldeter Kupferleiter ( $0,6$  mm  $\times$   $0,25$  mm) mit vergleichsweise breiter Auflagefläche. Bei schlechtleitenden Proben kann über diese  $0,6$  mm breite Kontaktfläche sowohl Wärme als auch Strom fließen, was die Ungenauigkeit der Messlängenbestimmung erhöht, siehe 3.3. Dieser Rechteck-Kupferleiter wird allerdings zur Kontaktierung der Heizer-Zuleitung an Drähten mit einem größeren Durchmesser als  $0,5$  mm eingesetzt, da diese nicht mehr direkt in den Heizer-Kontaktschuh eingeklemmt werden können. So wird beispielsweise eine Schlaufe aus obigem Rechteck-Kupferleiter um die  $\text{MgB}_2$  -Kompositproben gelegt und mit EPO-TEK H20E verklebt. Diese Proben werden überwiegend in horizontaler Ausrichtung auf dem Probenhalter montiert.

Es bleibt festzuhalten, dass durch die variable Gestaltung mittels unterschiedlicher Kleber und abgestimmter Formen der Zuführungen für annähernd jeden Probenotyp eine optimale Kontaktierung realisiert werden kann. Ausnahmen bilden die Proben mit extremen Geometrieverhältnissen, wie z.B. die breiten YBCO-Bänder oder die Nd123-Probe.

## 5 Messergebnisse und Diskussion

Bevor die Ergebnisse an supraleitenden Kompositsystemen diskutiert werden, werden Referenzmessungen an verschiedenen Materialien gezeigt, um die Verwendbarkeit des Messsystems zu demonstrieren.

Anschließend werden drei Kompositleitersysteme intensiv untersucht:  $\text{MgB}_2$ -Drähte, YBCO- und BSCCO-Bandleiter. Sie zeichnen sich durch ein hohes Anwendungspotential aus [2]. Die Ergebnisse von  $\text{MgB}_2$ -Drähten werden in Abschnitt 5.2 gezeigt und der unterschiedliche Aufbau mit dem Modell der parallelen Wärmewiderstände verglichen. Anschließend soll das YBCO-Bandleitersystem betrachtet werden. Die Dicke der stabilisierenden Silberschicht ist dort die dominierende Größe, die die Wärmeleitfähigkeit dieses Kompositsystems bestimmt. Abschließend wird das BSCCO-Bandleitersystem untersucht. Die weitere Verschmelzung der Einzelbänder zu Bandleiterstapel ermöglicht auch die Messung der Wärmeleitfähigkeit in Richtung senkrecht zur Bandebene. Eine verbesserte Modellierung des Verhaltens des Supraleiters unter thermischen Störungen wird dadurch möglich, was im abschließenden Kapitel 6 gezeigt wird.

### 5.1 Referenzmessungen

Zur Inbetriebnahme und Charakterisierung der Messeinrichtung TTO/ PPMS wurden Messungen an Referenzmaterialien durchgeführt. Von der französischen Forschungseinrichtung *Commissariat à l'énergie atomique Grenoble* (CEA) wurden zwei Referenzmaterialien zur Verfügung gestellt, eine Aluminiumprobe und ein glasfaserverstärkter Kunststoff (GF-RP) [62]. Ein Vergleich ist hier nur schwer möglich, da die bereitgestellten Referenzdaten keine Angaben zur Messunsicherheit enthalten. Desweiteren ist eine interne Referenzprobe aus Nickel durch die TTO gegeben [63]. Für den Temperaturbereich von 283 K bis 313 K wurde eine Polymethylmethacrylat (PMMA, Plexiglas) Probe von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) als Gebrauchsnormal erworben [4]. Leider wird kein Gebrauchsnormal für Messungen bei kryogenen Temperaturen bereitgestellt.

#### 5.1.1 Aluminium, CEA

Zur Verfügung stand ein Aluminium Quader mit den Dimensionen 5 mm x 5 mm x 60 mm. Die zu erwartende hohe Wärmeleitung aufgrund der großen Querschnittsfläche galt es zu reduzieren. Hierfür wurden zwei Proben in der Werkstatt hergestellt: Probe I (Höhe = 0,5 mm, Breite = 1,6 mm, Länge = 10,6 mm) und Probe II (Höhe = Breite = 0,7 mm, Länge = 11,48 mm). Beide Proben wurden in Vierpunktkonfiguration kontaktiert und gemessen. Abb. 34 zeigt die Messergebnisse und den Vergleich mit den Daten von CEA. Die Hauptfehlerursache ist die Unsicherheit in der Bestimmung der Temperaturdifferenz. Für hohe Temperaturen zeigen die gemessenen Werte eine gute Übereinstimmung mit den Daten von CEA. Im Bereich unterhalb von 20 K müssen allerdings deutliche Abweichungen von bis zu 45% für Probe I und 25% für Probe II festgehalten werden. Zwei Gründe sollen betrachtet werden: Die Wärmeleitung ist trotz Querschnittsflächenreduzierung noch deutlich zu groß. Folglich kann die zu messende Temperaturdifferenz nicht ausreichend genau bestimmt werden. Der Unterschied in den Messdaten der Proben I und II bestätigt diese Tendenz, denn das bessere Geometrieverhältnis von Probe II bewirkt eine vergleichsweise geringere Wärmeleitung und somit eine größere

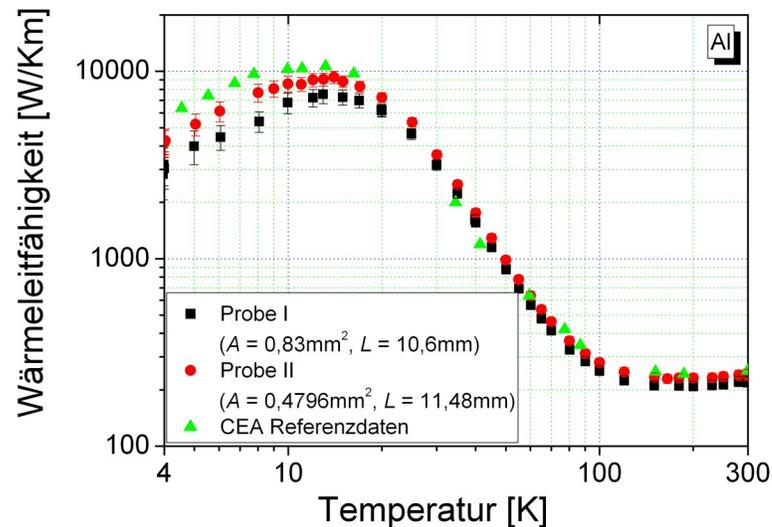


Abbildung 34: Vergleich der gemessenen Wärmeleitfähigkeit mit Referenzdaten von CEA an einer Aluminium Probe.

Temperaturdifferenz.

Zum zweiten kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch Bearbeitung der Proben mechanische Spannungen aufgebaut wurden und diese die Defektstreuung bei tiefen Temperaturen erhöht. Typischerweise haben beide Gründe eine geringere Wärmeleitfähigkeit zur Folge.

Da die Probengeometrie nicht weiter reduziert werden kann, muss festgehalten werden, dass für hochleitfähige Materialien, wie sehr reine Metalle, deutlich eine Grenze des Messsystems erreicht wird.

### 5.1.2 GF-RP, CEA

Neben der Aluminium Probe wurde auch eine glasfaserverstärkte Kunststoff (GF-RP) Probe als Referenz von CEA zur Verfügung gestellt. Daraus wurden wiederum zwei Prüflinge gefertigt. Die vier Zuleitungen an Probe A wurden mit Stycast fixiert, an Probe B mit Epothek H20E. Da es sich bei GF-RP um einen schlechten Wärmeleiter handelt, wurde eine kurze Messlänge der Vierpunktmessung von 1,7 mm gewählt, was eine relative Geometrieunsicherheit von etwa 5% bewirkt. Jedoch dominieren die Strahlungskorrekturen und somit auch der Fehler aufgrund dieser Korrekturen bei Raumtemperatur, weshalb in Tabelle 3 und in Abb. 35 die Messdaten nur bis 200 K dargestellt sind. Desweiteren liegen auch keine Referenzdaten seitens CEA für höhere Temperaturen vor, da deren Messmethode die Gleiche ist, und somit ebenfalls anfällig für Wärmestrahlungsfehler für  $T > 150$  K. Die erzielte Übereinstimmung der aufgenommenen Messwerte mit den Referenzdaten von CEA ist sehr gut. Das System TTO/ PPMS ist folglich geeignet zur Wärmeleitfähigkeitsmessung von gering wärmeleitenden Materialien, wie z.B. Kunststoffe, unter Einschränkung des Temperaturbereichs, um Strahlungsfehler ausschließen zu können. Ferner ist kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden verwendeten Klebstoffen festzustellen, was auch zu erwarten war, da es sich jeweils um

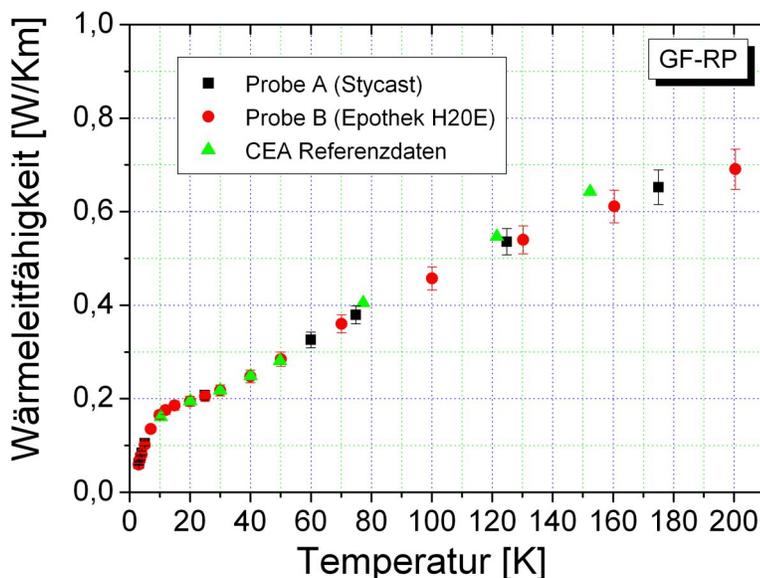


Abbildung 35: Vergleich mit Referenzdaten von CEA an einer Probe aus glasfaserverstärktem Kunststoff. Probe A (B) wurde mit Stycast (Epothek H20E) präpariert.

echte Vierpunktmessungen<sup>23</sup> handelte.

### 5.1.3 Nickel, Quantum Design

Die TTO/ PPMS Referenzprobe aus Nickel besitzt eine geringe Querschnittsfläche (Höhe = 0,25 mm, Breite = 0,6 mm), weshalb trotz der guten Wärmeleitfähigkeit des Nickels die Wärmeleitung (Formel 35) nur etwa 3 mW/K bei Raumtemperatur ist. Um wiederum hohe Wärmestrahlungsfehler bei Raumtemperatur auszuschließen, ist der Temperaturbereich bis 200 K beschränkt. Die Addition der restlichen Fehlerquellen ergibt eine gesamte Unsicherheit von etwa 3% bei tiefen Temperaturen. Innerhalb dieser Fehlergrenzen stimmen die Messwerte sehr gut mit den Referenzdaten überein. Es muss davon ausgegangen werden, dass die Referenzmessung des Herstellers am gleichen Messsystem ermittelt wurde, weshalb hier keine Prüfung des Messsystems selbst und der Methodik vorliegt, sondern eine individuelle Bestätigung der Reproduzierbarkeit durch die verwendete Apparatur.

### 5.1.4 PMMA, PTB

Die Referenzdaten der Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) Braunschweig beinhalten einen ausführlichen Abschlussbericht [4], woraus u.a. der Gültigkeitsbereich und der Fehler dieser Daten hervorgeht. Sie sind somit am vertrauensvollsten. Der Gültigkeitsbereich der Referenzdaten geht von 283 K bis 313 K, sie wurden durch Mittelwertbildung verschiedener

<sup>23</sup>Man spricht von einer echten Vierpunktmessung, wenn nicht nur separate Zuleitung bestehen, sondern diese auch an räumlich getrennten Orten angebracht sind.

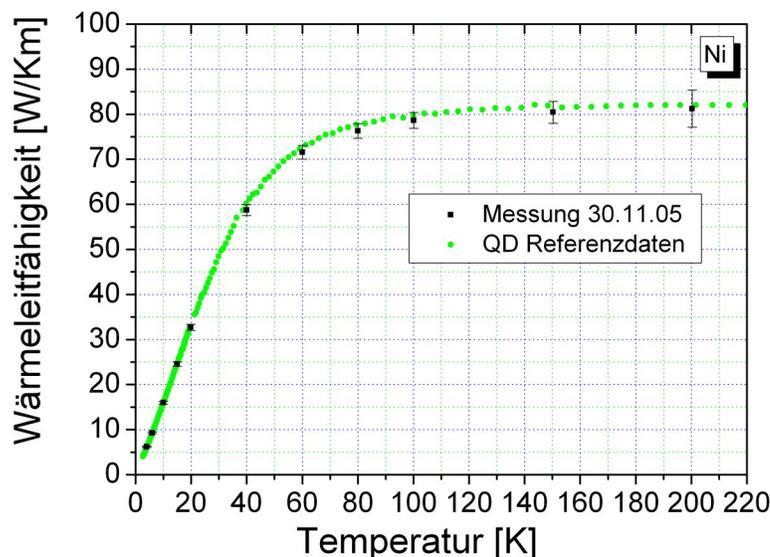


Abbildung 36: Vergleich der internen Nickel Probe mit Referenzdaten des Herstellers.

Messreihen in unterschiedlichen Laboratorien berechnet. Zusätzlich sind in dem vorliegenden Abschlussbericht auch die eigenen Messdaten der PTB enthalten, so dass ein erweiterter Temperaturbereich betrachtet werden kann. Diese Daten wurden an einem Einplattenmessgerät (GHP, siehe [50]) aufgenommen.

Aus dem erhaltenen PMMA Quader wurde eine  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  große und 5 mm lange Probe geschnitten. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von Plexiglas, sind hohe Strahlungskorrekturen zu erwarten. Um diese Strahlungsverluste abzuschätzen, wurde zunächst eine Zweipunktmessung durchgeführt. Somit konnte die tatsächliche Temperatur an den äußeren Enden der Probe in Abhängigkeit der Heizleistung ermittelt werden. Bei der anschließenden Vierpunktmessung mit nominal gleichen Heizleistungen, wurde die Strahlungskorrektur mit den Temperaturwerten der Zweipunktmessung ermittelt. Damit wird der Abstrahlung des gesamten Körpers besser Rechnung getragen. Für das hemisphärische Abstrahlvermögen  $\epsilon$  wird der Wert 0,5 gewählt. Die Fehler aufgrund der Strahlungskorrektur stellen folglich den Fall minimaler und maximaler Abstrahlung dar. Abb. 37 zeigt das Ergebnis der Vierpunktmessung und den Vergleich mit den Referenzdaten. Die Unsicherheit aufgrund der Strahlungskorrekturen steigt auf 55% bei 353 K an. Hier kommt nochmal klar zum Ausdruck, dass die Axiale-Wärmefluss-Methode nicht für diese hohen Temperaturen geeignet ist. Jedoch spielt dieser Temperaturbereich in der vorliegenden Arbeit keine Rolle, da supraleitende Kompositleiter untersucht werden, die bei deutlich tieferen Temperaturen zu charakterisieren sind.

Für abnehmende Temperaturen ist eine gute Übereinstimmung der Messwerte mit den Daten der PTB zu erkennen. Bei 250 K beträgt die Abweichung nur 2%. Ein zertifiziertes Referenzmaterial für die Wärmeleitfähigkeit bei kryogenen Temperaturen bleibt wünschenswert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Messapparatur TTO/ PPMS sehr gut geeignet ist, um die Wärmeleitfähigkeit unterhalb von 200 K zu messen. Strahlungsverlust-

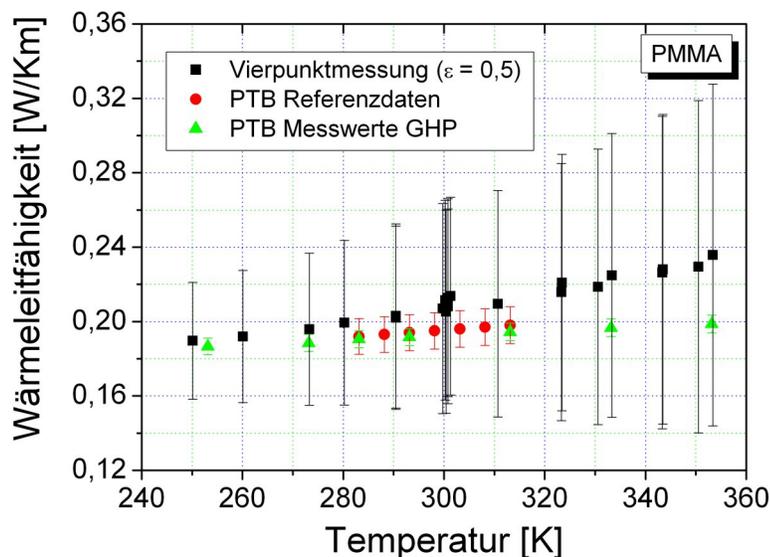


Abbildung 37: Wärmeleitfähigkeit von PMMA (Plexiglas); Vergleich der Referenzdaten, der erweiterten Daten der PTB und den eigenen Messwerten. Für die Strahlungskorrektur wurde ein Abstrahlvermögen  $\varepsilon = 0,5$  verwendet.

te müssen für schlecht wärmeleitende Materialien berücksichtigt werden, jedoch nimmt ihre Relevanz mit sinkender Temperatur stark ab. Das andere Extrem, sehr gute Wärmeleiter wie z.B. ein reines Metall, zeigt im Temperaturbereich unter 10 K eine erhöhte Messunsicherheit aufgrund des Fehlers der Temperaturdifferenz. Durch geeignete Wahl der Geometrie der Probe kann dieser Fehler jedoch reduziert werden. Sehr gute Messergebnisse mit einem relativen Fehler von etwa 3% sind für Proben mit Wärmeleitfähigkeitswerte von 1 W/Km bis 300 W/Km im gesamten Temperaturbereich zu erwarten. Die zu untersuchenden Kompositleiter fallen alle in diesen Bereich.

## 5.2 Wärmeleitfähigkeit der $MgB_2$ -Drähte

Magnesiumdiborid ( $MgB_2$ ) ist ein sehr junger Supraleiter. Erst im Jahre 2001 entdeckten Akimitsu und Mitarbeiter, dass die wohlbekannt chemische Verbindung supraleitende Eigenschaften unterhalb von etwa 39 K zeigt [64]. Da der Cooper-Paarbildungsmechanismus durch Phononen erklärt werden kann, gehört  $MgB_2$  zu den konventionellen Supraleitern. Neben der unerwartet, hohen kritischen Temperatur zeigt  $MgB_2$  weitere ungewöhnliche Eigenschaften, wie z.B. die Existenz von zwei Bandlücken. Aufgrund der einfachen binären Stöchiometrie und der vielfältigen Möglichkeiten der Herstellung setzte eine rasante Entwicklung dieses Supraleiters ein. Die Übersichtsartikel [65, 66, 67, 68] fassen die Eigenschaften für polykristalline Proben, Einkristalle, dünne Filme und Drähte zusammen. Speziell für die Drähte, welche hier näher untersucht werden, hat sich die *Pulver-in-Rohr-Technik* (PIT) als Herstellungsverfahren

etabliert. Dabei kann die Bildung des  $MgB_2$  ex situ<sup>24</sup> oder in situ<sup>25</sup> ablaufen.  $MgB_2$  liegt in polykristalliner Form vor. Die wohlbekannte PIT-Methode bietet eine einfache und mannigfaltige Möglichkeit Komposit-Drähte herzustellen. Neben unterschiedlichen Dotierungen [69, 70] des  $MgB_2$  kann auch mithilfe gut leitfähiger Hüllmaterialien für eine thermische Stabilisierung gesorgt werden. Eine Vielzahl an metallischen Komponenten sind bereits untersucht worden [71, 72, 73]. Kupfer und Silber in direktem Kontakt mit  $Mg - B$ -Pulvermischungen zeigen dabei eine hohe Reaktivität, die zu unerwünschten Reaktionsschichten führt. Das hohe Diffusionsvermögen des Magnesiums und die Sauerstoffdurchlässigkeit des Silbers sind die Ursache hierfür. Als reaktionsträge haben sich reines Eisen oder entsprechende Eisenlegierungen erwiesen [74, 75]. Der Ferromagnetismus des Eisens bewirkt dabei z.T. eine magnetische Abschirmung, so dass in geringem äußeren Magnetfeld eine höhere Stromtragfähigkeit erreicht werden kann [73, 76, 77]. Eisen selbst hat jedoch eine vergleichsweise geringe Wärmeleitfähigkeit, weshalb zusätzliche Komponenten wie z.B. Kupfer für eine verbesserte Stabilität notwendig sind [71, 78]. Um eine Reaktion zwischen Mg und Cu zu verhindern, kann beispielsweise eine Nb- oder Ta-Barriere eingesetzt werden. Der Einfluss dieser unterschiedlichen Komponenten auf die Wärmeleitfähigkeit ist vielfältig und wurde an mehreren Proben untersucht.

Ein Teil der Proben stammt aus dem *Institute for Superconducting and Electronic Materials, Wollongong, Australia* (ISEM) [79]. Hier zeigt sich besonders die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom Füllfaktor. Eine höhere Anzahl an unterschiedlichen Komponenten enthalten die institutseigenen Proben [71], abgekürzt mit "SIS" und einer internen Nummer. Eine Übersicht aller untersuchten ISEM-Proben ist in Tabelle 5 und der SIS-Proben in Abb. 41 gegeben.

Für die SIS-Proben konnte auch die Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Komponenten in separaten Messungen bestimmt werden. Um für die ISEM-Proben eine Aussage über die Wärmeleitfähigkeit der Eisen bzw. der  $MgB_2$ -Komponente zu treffen, wurde bei diesen Proben die Eisenhülle teilweise entfernt, so dass ein unterschiedlicher Füllfaktor resultierte. Die Proben aus beiden Quellen erlauben deshalb eine Überprüfung des Modells der parallelen Wärmewiderstände.

### 5.2.1 ISEM-Proben

Die ISEM-Proben unterscheiden sich in der Dotierung<sup>26</sup> der  $MgB_2$ -Verbindung. Die *Fe*-Hülle ist nicht dotiert. Die Gruppe an der Wollongong Universität untersucht insbesondere den Einfluss von Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon-Nanotubes, CNT) auf die supraleitenden Eigenschaften von  $MgB_2$ . Die Kohlenstoff-Nanoröhrchen können dabei in ihrer Länge variieren<sup>27</sup> - kurze und lange Röhren sind möglich - in der Probenomenklatur abgekürzt durch *CNTshort* und *CNTlong*. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die Kohlenstoff-Nanoröhrchen einwandig (single walled, sw) sind oder aus mehreren, konzentrischen Schichten bestehen, wie es für die *CNTshort* und *CNTlong* Proben der Fall ist. Eine ausführliche Beschreibung der Probenherstellung und Charakterisierung findet sich in [79, 80, 81]. Kohlenstoff-Nanoröhren

<sup>24</sup> $MgB_2$  wird außerhalb des Hüllmaterials vorreagiert.

<sup>25</sup> $MgB_2$  bildet sich im Hüllkomposit am Ende der Verformung.

<sup>26</sup>Der Begriff Dotierung ist eigentlich unpassend, es handelt sich eher um Beimischungen in die  $MgB_2$ -Komponente.

<sup>27</sup>Der Außendurchmesser ist etwa 20-30 nm, die Länge beträgt 0,5-2  $\mu$ m, siehe [80]

Tabelle 5: Übersicht der  $MgB_2$ -Komposit ISEM-Proben, deren Aufbau und  $Fe$ -Anteil. Die Dotierung der  $MgB_2$ -Komponente bestimmt den Namen der Probe. Bei den letzten vier Proben wurde die  $Fe$ -Hülle reduziert.

Probenname (Dotierung)	Anzahl Fil.	besondere Charakteristik	Flächenanteil in %	
			$MgB_2$	$Fe$ -Hülle
CNTmulti	7	lange CNT	17,2	82,8
CNTlong	1	lange CNT	44,7	55,3
CNTshort	1	kurze CNT	49,9	50,1
CNTsw	1	einfache Wand	49,0	51,0
SiC	1	SiC dotiert	49,1	50,9
redCNTlong	1	s.o. mit reduz. $Fe$ -Hülle	59,7	40,3
redCNTshort	1	s.o. mit reduz. $Fe$ -Hülle	63,5	36,5
redCNTsw	1	s.o. mit reduz. $Fe$ -Hülle	61,8	38,2
redSiC	1	s.o. mit reduz. $Fe$ -Hülle	64,2	35,8

haben z.T. außergewöhnliche physikalische Eigenschaften, u.a. wird von einer hohen Wärmeleitfähigkeit in axialer Richtung berichtet [82], welche eine höhere thermische Stabilität der mit  $CNT$  dotierten  $MgB_2/Fe$ -Drähte vermuten lässt [80]. Aus diesem Grund wurde versucht, aus den gemessenen Daten der Kompositdrähte die Wärmeleitfähigkeit der  $CNT$ -dotierten  $MgB_2$ -Komponente zu extrahieren.

In Abb. 38 ist zunächst die Wärmeleitfähigkeit der ersten fünf ISEM-Kompositleiter, wie sie in Tabelle 5 aufgeführt sind, dargestellt. Klar zu erkennen ist, dass die Wärmeleitfähigkeit mit höherem Eisenanteil in der Querschnittsfläche steigt. Die Multifilamentprobe  $CNTmulti$  mit einem Eisen-Flächenanteil von 82,8% hat folglich die höchste absolute Wärmeleitfähigkeit. Die  $CNTshort$ ,  $CNTsw$  und  $SiC$ -dotierten Proben zeigen keine Unterschiede, da ihre Füllfaktoren sehr ähnlich sind. Der  $MgB_2/Fe$ -Draht mit langen Kohlenstoff-Nanoröhren versehen, hat eine höhere Wärmeleitfähigkeit als diese drei Proben. Ob diese Steigerung der Wärmeleitfähigkeit durch die  $CNT$ -Beimischung in die  $MgB_2$ -Komponente oder durch die dickere Eisenhülle zu erklären ist, soll im folgenden Abschnitt untersucht werden.

Hierfür wurde von einer  $CNTlong$ ,  $CNTshort$ ,  $CNTsw$  und  $SiC$  Probe der gleichen Charge der äußere Durchmesser von ursprünglich etwa 1,43 mm auf etwa 1,25 mm reduziert. Die Eisenhülle wurde dadurch dünner und der Füllfaktor  $f$  der  $MgB_2$ -Komponente größer. Die Füllfaktoren wurden durch optische Aufnahmen an Querschliffen bestimmt und sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Durch Lösen des linearen Gleichungssystems

$$\lambda_{voll} = f_{voll}\lambda_{MgB_2} + (1 - f_{voll})\lambda_{Fe} \quad (41)$$

$$\lambda_{red} = f_{red}\lambda_{MgB_2} + (1 - f_{red})\lambda_{Fe} \quad (42)$$

kann somit die Wärmeleitfähigkeit der  $MgB_2$ - und der  $Fe$ -Komponente berechnet werden. Der Index  $voll$  steht hierbei für die ursprüngliche Probe mit voller  $Fe$ -Hülle (siehe Abb. 38) und  $red$  für die Probe mit reduzierter Eisenhülle. Die gemessenen Daten  $\lambda_{red}$  für alle vier Proben werden nicht explizit gezeigt, sie liegen erwartungsgemäß unterhalb der Daten mit voller Eisenhülle  $\lambda_{voll}$ . Das Gleichungssystem (41)/(42) wurde für obige vier Proben jeweils gelöst. Das Ergebnis ist Abb. 39 zu entnehmen. Die Wärmeleitfähigkeiten der  $Fe$ -Komponenten der

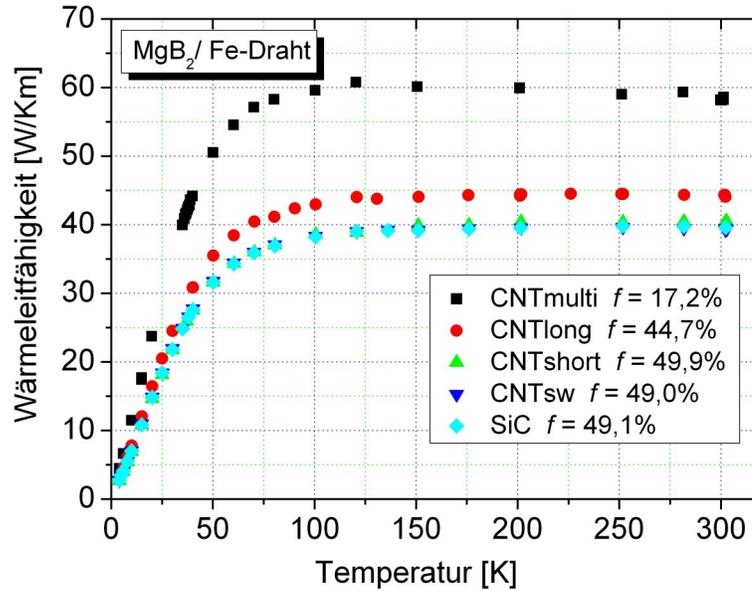


Abbildung 38: Wärmeleitfähigkeit der ISEM  $MgB_2/Fe$  Drähte. Die Proben unterscheiden sich durch unterschiedliche Dotierung der  $MgB_2$ -Komponente und durch die Füllfaktoren, welche in der Legende aufgeführt sind.

vier untersuchten Proben stimmen sehr gut überein. Dies ist zu erwarten, da zum einen von gleichem Ausgangsmaterial auszugehen ist und zum zweiten die Messunsicherheit der Wärmeleitfähigkeitsmessung der Kompositleiter bzw. der Füllfaktorbestimmung geringe Auswirkungen auf den dominierenden  $Fe$ -Term in Gl. (41) und Gl. (42) hat. Die Fehlerfortpflanzung für die geringere  $MgB_2$ -Komponente zeigt jedoch drastische Auswirkungen. Den Fehlerbalken der  $MgB_2$ -Komponente in Abb. 39 liegt die geometrische Addition von jeweils 1% Messunsicherheit der Wärmeleitfähigkeitsmessungen  $\lambda_{voll}$  und  $\lambda_{red}$ , sowie ein relativer Fehler von 1% in der Füllfaktorbestimmung zugrunde. Ein Vergleich der  $MgB_2$ -Komponente und Rückschlüsse auf den Einfluss der unterschiedlichen  $CNT$ -Beimischungen auf die Wärmeleitfähigkeit ist nur eingeschränkt möglich.

Auffällig ist die Tatsache, dass die  $MgB_2$ -Komponente der  $CNTshort$ ,  $CNTsw$  und  $SiC$ -Proben eine scheinbar negative Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen zeigt. Dies widerspricht der Grundannahme der axialen Wärmeflussmethode und ist deshalb als konzeptioneller Fehler in der theoretischen Beschreibung durch die Gl. (41) und (42) zu interpretieren. Das einfache Modell der parallelen Anordnung zweier Wärmewiderstände ist nicht ausreichend. Die Eisenkomponente muss räumlich unterteilt werden in zwei Bereiche:

- Außen: reines Eisen<sup>28</sup>
- Innen um  $MgB_2$ : Reaktionsschicht  $Fe - MgB_2$

<sup>28</sup>Die Klassifizierung als "rein" ist hier relative zur Reaktionsschicht zu sehen. Durch Vergleich mit [3] kann für das verwendete Eisen  $RRR < 10$  abgeschätzt werden.

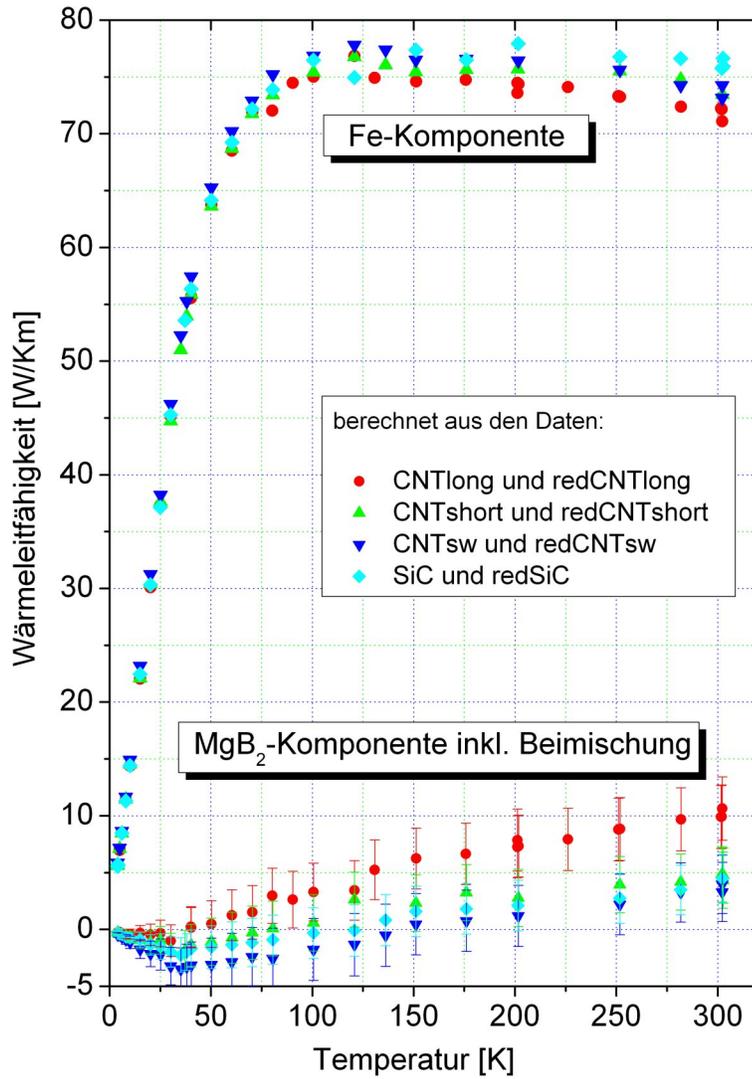


Abbildung 39: Berechnete Wärmeleitfähigkeit der  $\text{Fe}$ - (oben) und der mit  $\text{CNT}$  bzw.  $\text{SiC}$  dotierten  $\text{MgB}_2$ -Komponente (unten) der vier ISEM-Komposit-Drähte.

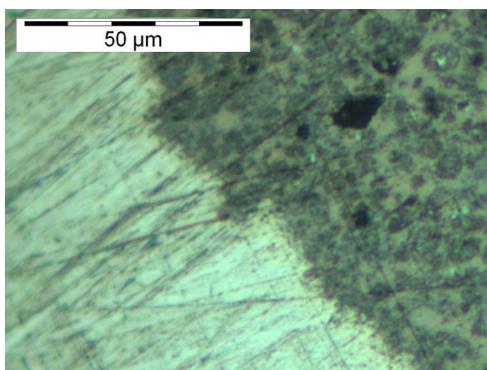


Abbildung 40: Querschliff einer *CNTsw*-Probe. Zwischen dem  $MgB_2$  (rechts, oben) und dem  $Fe$  (links, unten) ist eine gelbliche Reaktionsschicht erkennbar. Da der Übergang zum Eisen kontinuierlich ist, kann die Breite der Reaktionsschicht nicht bestimmt werden.

Dabei ist für die Reaktionsschicht von einer reduzierten Wärmeleitfähigkeit durch zusätzliche Defektstreuung auszugehen. Abb. 40 zeigt eine Querschliffaufnahme der *CNTsw*-Probe. Eine Reaktionsschicht ist zu erkennen, jedoch lässt die optische Analyse keine quantitative Abschätzung der Ausdehnung dieser Reaktionsschicht zu. Durch diese Komponente, die weder in ihrem Flächenanteil noch in ihrer tatsächlichen Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden kann, ist eine Berechnung der  $MgB_2$ -Komponente der unterschiedlich dotierten Drähte nicht möglich. Eine höhere Wärmeleitfähigkeit des mit langen Kohlenstoff-Nanoröhren dotierten  $MgB_2$  ist deshalb nicht nachweisbar.

Eine weitere Reduzierung des Durchmessers auf etwa 1,16 mm durch weiteres Abdrehen der Eisenhülle, bestätigt die Tendenz der gezeigten Ergebnisse. Jedoch konnte bei diesen Proben nicht mehr ausgeschlossen werden, dass das  $MgB_2$ -Monofilament ohne Schaden blieb, da teilweise die Eisenhülle während des Drehens aufriss.

### 5.2.2 SIS-Proben

Das verwendete Eisen in den ISEM-Proben hat zwar eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit als die  $MgB_2$ -Komponente, es kann jedoch eine ausreichende thermische Stabilisierung für Hochstromanwendungen nicht sicherstellen [83]. In den institutseigenen SIS-Proben wurde deshalb als zusätzliche Komponente zur Stabilisierung Kupfer eingebracht. Um das Kupfer vor einer Reaktion mit Magnesium aus dem  $MgB_2$ -Filament zu schützen, kann eine Niob-Diffusionsbarriere eingesetzt werden. Zur Kompaktierung des  $MgB_2$ -Filaments wird  $Fe^{29}$ , Edelstahl-316L,  $CuNiZn^{30}$  oder Monel<sup>31</sup> verwendet [71]. Multifilamentleiter sind zur Reduzierung von Wechselstromverlusten üblich. Wie in Abb. 41 dargestellt, sind acht Proben aus unterschiedlichen Materialien nach der PIT-Technik hergestellt worden. Die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten der SIS-Kompositdrähte sind in Abb. 42 zusammengefasst. Für tiefe

<sup>29</sup> ARMCO-Eisen

<sup>30</sup> Neusilber: 62wt%Cu 18wt%Ni 20wt%Zn; Eugen Geyer GmbH

<sup>31</sup> Markenname für eine Nickel-Kupferlegierung.

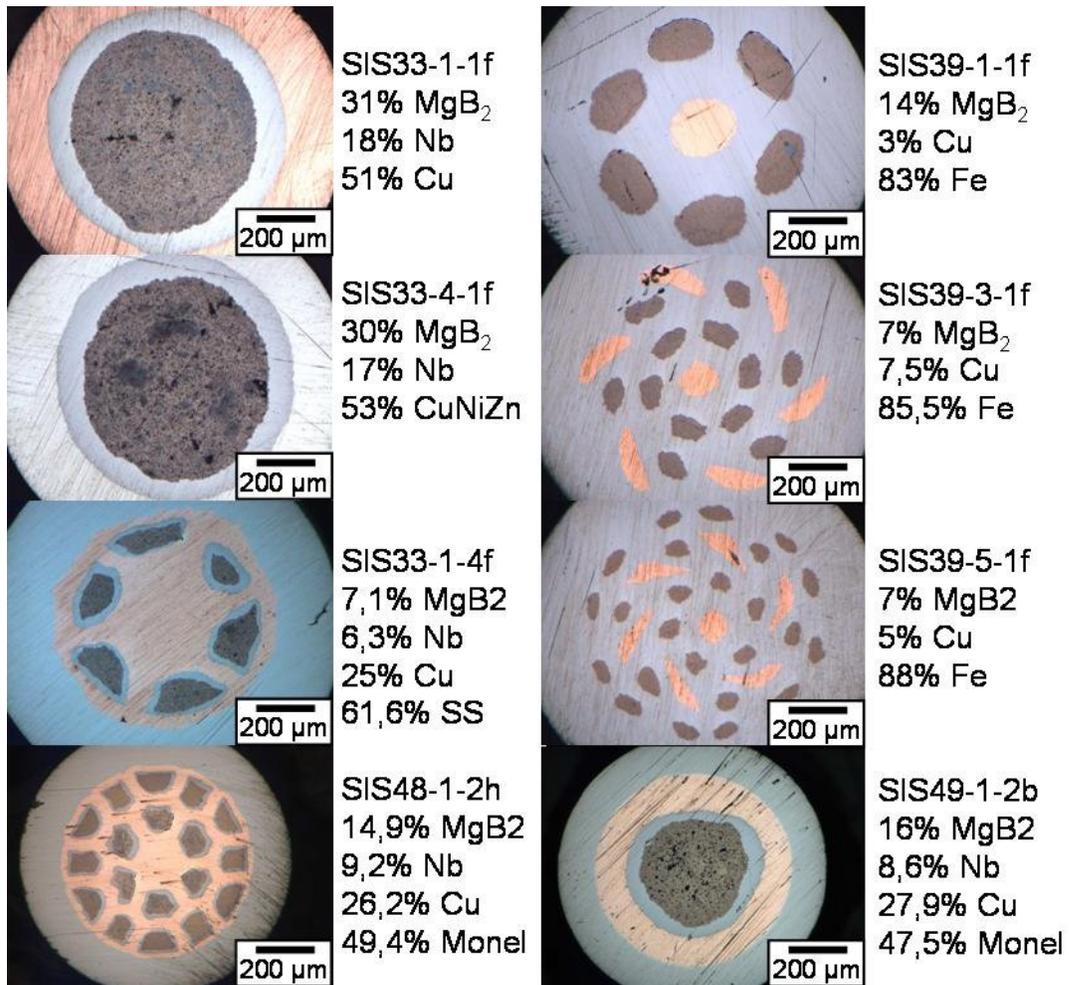
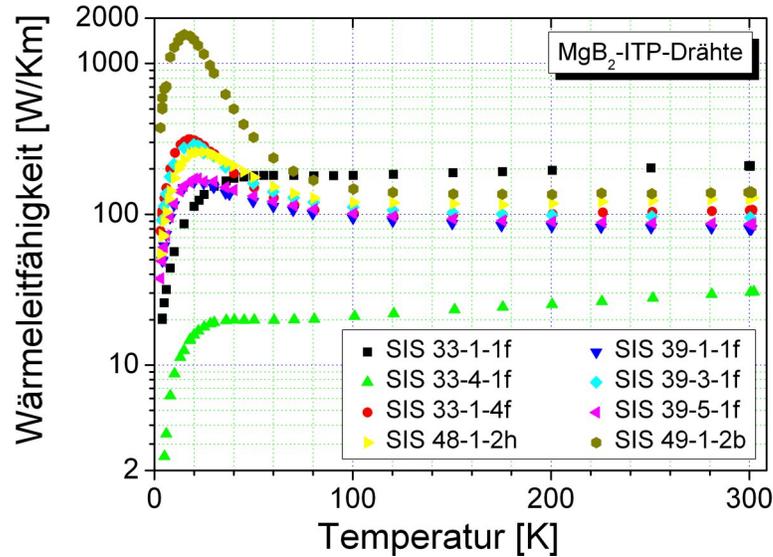


Abbildung 41: Querschliffe und Zusammensetzung der  $MgB_2$ -ITP-Drähte. In den SIS33-, der SIS48- und SIS49-Probe sind die  $MgB_2$ -Filamente (bräunlich) mit Nb umgeben, bevor sich die Cu-Stabilisierung (rötlich) anschließt. Für die SIS39-Proben sind separate Cu- und  $MgB_2$ -Filamente in einer Fe-Matrix eingebettet.

Abbildung 42: Wärmeleitfähigkeit der  $MgB_2$ -ITP-Drähte.

Temperaturen ist eine Variation über zwei Größenordnungen ersichtlich. Alle Proben mit  $Cu$ -Stabilisierung, mit Ausnahme der SIS33-1-1f Probe, zeigen ein mehr oder weniger ausgeprägtes Wärmeleitfähigkeitsmaximum im Bereich um 20 K. Das verwendete Kupfer in der SIS33-1-1f Probe hat eine geringere Reinheit. Hier wurde das in Abschnitt 2.4 bereits diskutierte  $Cu$   $RRR = 6$  eingesetzt. Die Wärmeleitfähigkeit der übrigen Komponenten wurde ebenfalls separat gemessen, die Daten sind im oberen Schaubild in Abb. 43 gezeigt. Eine Eisenprobe stand nicht zur Verfügung, weshalb aus [3] eine Wärmeleitfähigkeitskurve übernommen wurde. Für  $MgB_2$  wurden stellvertretend die Daten der heiß-gepressten Probe aus Abschnitt 2.4.3 eingesetzt. Dies ist eine grobe Abschätzung, jedoch liefert die  $MgB_2$ -Komponente einen vernachlässigbaren Beitrag zur gesamten Wärmeleitfähigkeit, weshalb diese Approximation gerechtfertigt ist.

Aus diesen Komponenten kann durch Parallelschaltung (Gl. (28)) der Kompositdraht modelliert werden. Der untere Teil der Abb. 43 zeigt einen Vergleich dieser Modellierung mit den gemessenen Daten. Das Modell der Parallelschaltung von Wärmewiderständen liefert gute Ergebnisse im Bereich hoher Temperaturen, wo die Wärmeleitfähigkeit durch die Streuung der Elektronen an Phononen bestimmt wird. Hier spielt die Reinheit der Probe eine vernachlässigbare Rolle. Somit wird die spezifische Wärmeleitfähigkeit eines Materials in erster Näherung probenunabhängig. Bei tiefen Temperaturen - für  $MgB_2$  interessant ist der Bereich unterhalb von 40 K - bestimmt die Defektstreuung den Wert der Wärmeleitfähigkeit maßgeblich. In der Regel ist der Reinheitsgrad jeder einzelnen Komponente des Komposit-Drahtes nicht bekannt. Eine theoretische Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit ist nicht mehr möglich, da pro Komponente ein Freiheitsgrad hinzu kommt. Für kryogene Temperaturen bleibt eine Messung der Wärmeleitfähigkeit unabdingbar.

Selbst unter Verwendung identischer Ausgangsmaterialien, kann nicht ausgeschlossen wer-

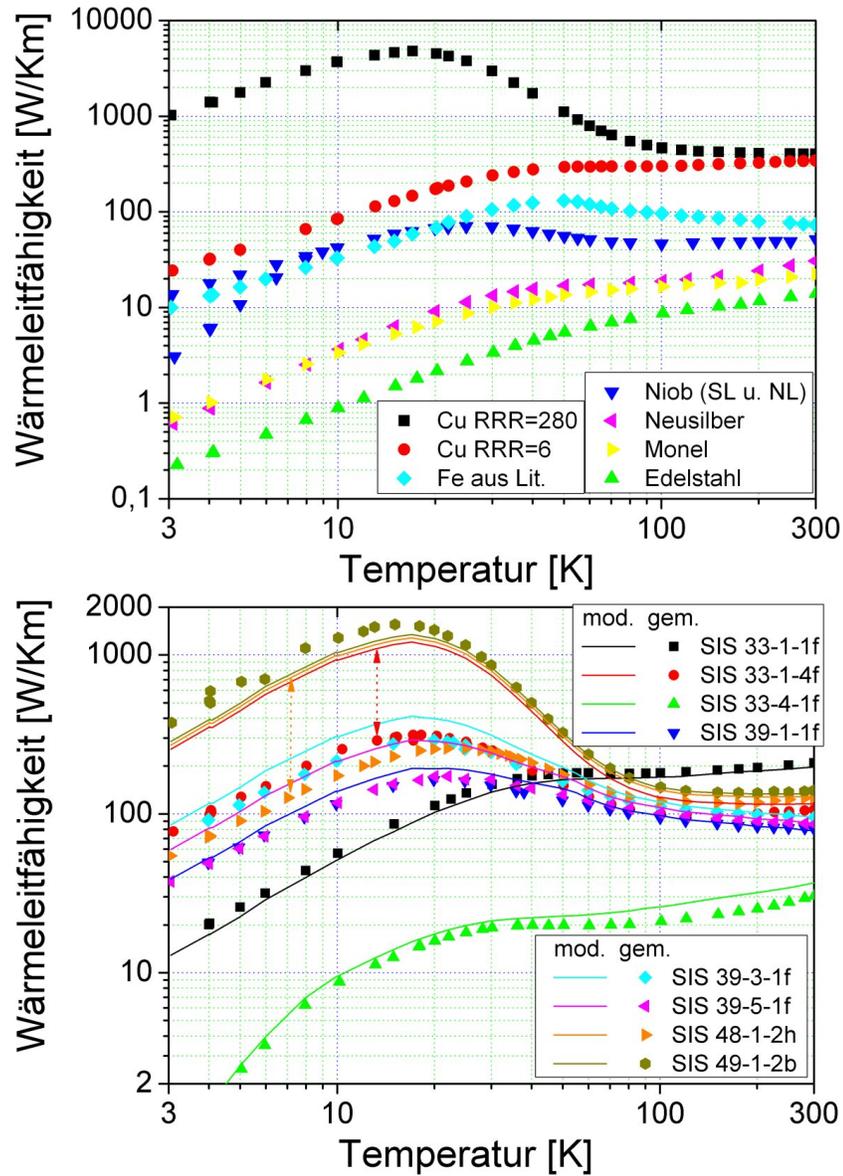


Abbildung 43: Oberes Schaubild: Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Komponenten in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die Daten von Niob, Kupfer  $RRR = 6$  und  $RRR = 288$  sowie der Edelstahlprobe (SS) wurden bereits in Abschnitt 2.4 diskutiert. Unten: Vergleich der modellierten (Linien) mit der gemessenen (Symbole) Wärmeleitfähigkeit der  $MgB_2$ -ITP-Drähte.

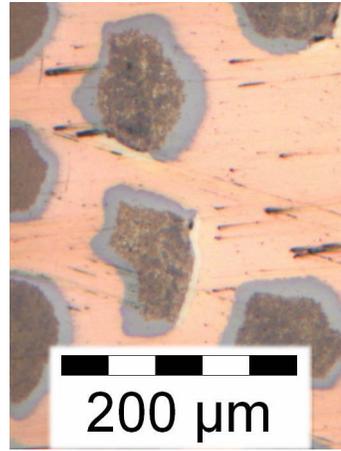


Abbildung 44: Ausschnitt des Querschliffs der SIS48-1-2c Probe (gleicher Typ wie SIS48-1-2h, jedoch andere Glühung). Die  $MgB_2$  Filamente sind umgeben von einer Niob Barriere, die jedoch bei den gezeigten Filamenten nicht umfassend geschlossen ist.

den, dass sich beim Herstellungsprozess der Kompositleiter signifikante Änderungen durch Reaktion zweier Komponenten ergeben. Dies kann im Vergleich der Proben SIS48-1-2h und SIS49-1-2b beobachtet werden.

### 5.2.3 Reaktionsschicht $Cu - MgB_2$

Die Proben SIS48-1-2h und SIS49-1-2b haben ähnliche Flächenanteile in ihrem Querschnitt, wie die Übersicht in Abb. 41 belegt. Jedoch ist SIS48-1-2h ein Multifilament Draht, während SIS49-1-2b nur ein  $MgB_2$ -Monofilament umgeben von einer Niob Barriere, einer Kupfer Stabilisierung und schließlich der Monel Hülle ist. Abb. 44 zeigt einen Ausschnitt des Querschliffs der SIS48-1-2c Probe. Der Aufbau dieses Drahtes ist der gleiche wie bei SIS48-1-2h, allerdings wurden die beiden Proben unterschiedlichen Glühungen unterzogen. Die Niob Barriere soll eine Diffusion des mobilen Magnesiums aus dem  $MgB_2$ -Filament heraus verhindern. Ist die  $Nb$  Barriere nicht geschlossen, wie es offensichtlich für zwei Filamente der Fall ist, diffundiert  $Mg$  während des Glühvorgangs in das  $Cu$  und bildet  $MgCu_2$ , wie in [73] ausführlich beschrieben wird. Dieser Vorgang verringert die Reinheit des Kupfers drastisch. Für die Probe SIS48-1-2h ist von gleichem Phänomen auszugehen.

Die zur thermischen Stabilisierung des Multifilamentdrahtes enthaltene Kupfermatrix wird stark verunreinigt. Die erhoffte hohe Wärmeleitfähigkeit bei kryogenen Temperaturen wird aufgrund der Defektstreuung der Elektronen stark vermindert, wie in Abb. 42 deutlich zu sehen ist. Der Maximalwert unterscheidet sich im Vergleich zu Probe SIS49-1-2b, die als intakt angesehen wird, um einen Faktor sechs und die Stelle des Maximums der SIS48-1-2h Probe ist in Richtung zu höheren Temperaturen verschoben, was ein typisches Zeichen für unreine Materialien ist.

**Fazit:  $MgB_2$ -Kompositdrähte.** Generell kann festgehalten werden, dass die modellierte Wärmeleitfähigkeit durch Parallelschaltung der einzelnen Komponenten meistens größer ist als die gemessene Wärmeleitfähigkeit. Insbesondere bei tiefen Temperaturen, wenn die freie Weglänge der Elektronen durch Defektstreuung bestimmt wird, ist eine deutliche Reduktion der Wärmeleitfähigkeit festzustellen. Die Verunreinigung der reinen, metallischen Komponenten durch benachbarte reaktive Phasen und die Bildung einer Reaktionsschicht sind als Grund zu nennen. Dieses Phänomen ist nicht nur bei reinem Kupfer in direktem Kontakt mit  $MgB_2$  zu erkennen, wie oben durch die SIS-Probe gezeigt, sondern auch bei  $Fe$ -stabilisierten Drähten, wie z.B. den ISEM-Proben oder wie es in [78, 84] berichtet wird.

Die gute Übereinstimmung der modellierten Kurven mit den gemessenen Daten bei hohen Temperaturen ist Beweis für eine ausreichend genaue Bestimmung der Flächenanteile und die Tatsache, dass bei hohen Temperaturen die Defektstreuung vernachlässigbaren Einfluss auf die freie Weglänge der Elektronen besitzt.

Da polykristallines  $MgB_2$  im Vergleich zu reinen Metallen, eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt, und der Flächenanteil ebenfalls gering ist, trägt die  $MgB_2$ -Komponente zur Wärmeleitung der Kompositdrähte nur marginal bei. Im Umkehrschluss ist es deshalb auch nicht möglich die Wärmeleitfähigkeit von  $MgB_2$  aus den gemessenen Kompositdaten zu ermitteln.

### 5.3 Wärmeleitfähigkeit der YBCO-Bandleiter

1986 entdeckten Bednorz und Müller die Hochtemperatursupraleiter (HTSL) [85]. Eine Vielzahl unterschiedlicher Kuprate wurde erforscht, die im Vergleich zu den damals bekannten NTSL-Materialien unerwartet hohe Übergangstemperaturen im Bereich um 100K zeigten. Zwei dieser Kuprate,  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  und  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , wobei  $RE$  für die Seltenmetalle steht, haben sich als technisch interessante HTSL erwiesen [2]. Wie bereits mehrfach erwähnt und in Kapitel 1.1 gezeigt wurde, ist eine Kompositstruktur auch für die HTSL unumgänglich.

Im folgenden Abschnitt soll zunächst das Bandleitersystem  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO) untersucht werden. Die hohe Anisotropie der Kupferoxidebenen erfordert eine Ausrichtung der Kristallstruktur und somit auch einen speziellen Leiteraufbau, wie er in Abb. 45 schematisch gezeigt ist. Herkömmliche Leiterherstellungsmethoden, wie z.B. Extrudieren, Ziehen und Walzen sind hier nicht anwendbar, da für die Ausrichtung der supraleitenden Kristallite eine biaxiale Textur notwendig ist. Der Grund hierfür ist, dass YBCO einen Transportstrom nur innerhalb der Kupferoxidebenen (kristallographische a,b-Richtung) verlustfrei leiten kann. Neben der c-Achsen-Ausrichtung, ist jedoch auch eine parallele Orientierung der Körner in b-Richtung notwendig, da sich Korngrenzen als schwache Verbindungen (weak link) der Supraleitung in YBCO herausgestellt haben [86]. Die biaxiale (Würfel-)Textur kann unterschiedlich erzeugt werden. Ausgehend von einem, durch Walzen texturierten Substrat (*rolling assisted biaxially textured substrate*, RABiTS) kann durch anpassen der Gitterparameter in der Pufferzwischen-schicht, die YBCO-Schicht (*chemical solution deposition*, CSD und *metal organic chemical vapor deposition*, MOCVD) deponiert werden. Alternativ kann die Würfeltextur erst in der Pufferschicht (MgO) selbst erzeugt werden, beispielsweise durch Hilfe von Ionenstrahlen (*ion beam assisted deposition*, IBAD) oder durch Verkippen des Substrates gegenüber der Kristallwachstumsrichtung (*inclined substrate deposition*, ISD). Für eine ausführliche Betrachtung der

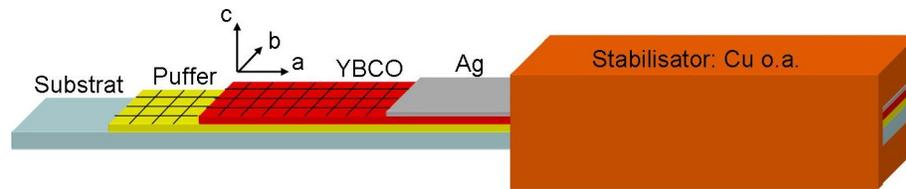


Abbildung 45: Schematischer Aufbau eines YBCO-Bandleiters. Die Schichtdicken sind nicht maßstabsgetreu. Die Gesamthöhe ist etwa 0,1 mm für nicht zusätzlich stabilisierte Bänder, bzw. bis zu 0,2 mm für stabilisierte Bänder. Die Breite der Bänder variiert zwischen etwa 4 mm und etlichen Zentimetern. Die biaxiale Textur, angedeutet durch das Koordinatensystem und die regelmäßige Einteilung, kann durch das Substrat (RABiTS-Verfahren) oder erst durch die Pufferschicht (z.B. IBAD-Verfahren) erzeugt werden. Die optionale Stabilisierung besteht z.B. aus Edelstahl oder Kupfer.

einzelnen Herstellungsverfahren, samt weiterführender Literaturangaben, sowie deren Vor- und Nachteile wird auf [2] verwiesen. Bei den meisten Herstellungsverfahren wird auf die YBCO-Schicht eine Silberdeckschicht abgeschieden oder aufgedampft. Silber zeichnet sich dabei durch seine hohe Leitfähigkeit aus und ist vorallem sauerstoffdurchlässig, was für die Sauerstoffbeladung der Kupferoxid-HTSL zwingend notwendig ist. Als weitere metallische Komponenten können optional unterschiedliche Stabilisierungen um das Band angeordnet werden. Eine beidseitige Schicht aus reinem Kupfer bewirkt eine hohe thermische und elektrische Stabilität, eine Edelstahlhülle verbessert die mechanischen Eigenschaften.

Im folgenden Abschnitt wird zur Übersicht die Wärmeleitfähigkeit der YBCO-Bänder mit unterschiedlichen Stabilisierungen gezeigt, bevor anschließend die blanken YBCO-Bänder ohne zusätzliche Stabilisierung näher untersucht werden.

### 5.3.1 YBCO-Bänder mit zusätzlicher Stabilisierung

Die YBCO-Bänder zweier Hersteller mit zusätzlicher Cu-Stabilisierung bzw. Edelstahlverstärkung wurden gemessen. *American Superconductor* (AMSC) verwendet für die Herstellung der YBCO-Bänder die RABiTS - Methode. Als texturgebendes Substrat kommt ein NiW-Band zum Einsatz. Auf unterschiedliche Pufferschichten folgt die HTSL-YBCO-Schicht. Es stand ein Edelstahl verstärktes (AMSC-SS) und ein Cu-stabilisiertes Band (AMSC-Cu) zur Verfügung. Die zusätzliche Komponente zur Stabilisierung ist jeweils beidseitig um das YBCO-Band gelötet.

Die Firma *Superpower* (SP) produziert ihre Bänder nach dem IBAD-Verfahren, hier ist das Hastelloy<sup>32</sup>-Substratband untexturiert. Durch Ionenbeschuss der MgO-Pufferschicht wird selektiv die gewünschte Textur erzeugt. Es folgt die YBCO- und die Silberdeckschicht.

Die Fläche der Puffer- und YBCO-Schicht beträgt jeweils etwa nur 1% der Querschnittsfläche für alle untersuchten Bänder. Das Substrat, die Silberdeckschicht und die zusätzliche Stabilisierung bestimmen deshalb die Wärmeleitfähigkeit dieser Kompositbänder. Abb. 46 zeigt die Ergebnisse der Messungen am Cu- bzw. Edelstahl-stabilisiertem Band beider Hersteller.

<sup>32</sup>Hastelloy C276 ist eine Nickel-Superlegierung, die sich durch hohe mechanische Festigkeit, Korrosions- und Säurebeständigkeit auszeichnet.

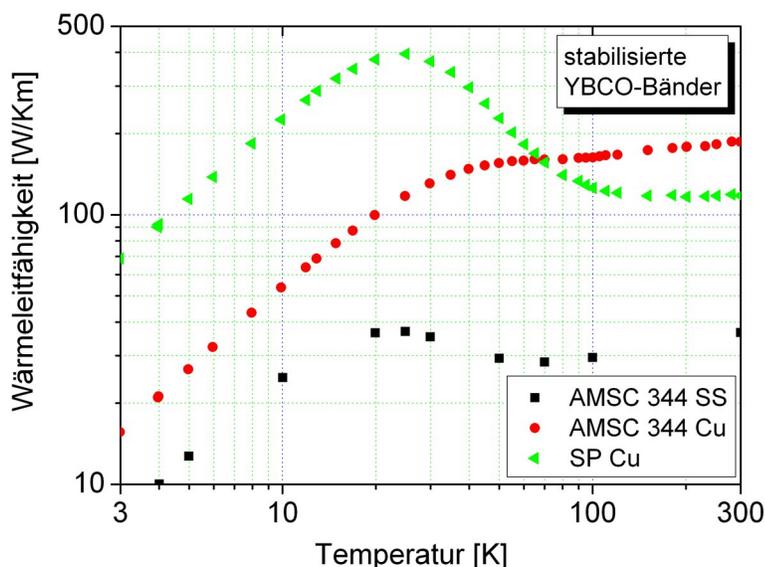


Abbildung 46: Wärmeleitfähigkeit stabilisierter YBCO-Kompositbänder. Die zusätzliche Stabilisierung um das HTSL-Band bestimmt massgeblich die Wärmeleitfähigkeit des Kompositbandes.

Das Edelstahl-stabilisierte YBCO-Band zeigt erwartungsgemäß die geringste Wärmeleitfähigkeit. Hier ist davon auszugehen, dass die Komponente des NiW-Substrats den größten Beitrag liefert. Das gering ausgeprägte Maximum bei etwa 25 K lässt auf eine reine, metallische Komponente schließen. Die Silberdeckschicht, die nur einen geringen Flächenanteil besitzt, kann dieses Maximum bewirken. Das Kupfer-stabilisierte Band von *AMSC* zeigt einen untypischen Verlauf. Nach einem nahezu linearen Anstieg bis etwa 20 K, wird kein Maximum durchschritten, und für hohe Temperaturen wächst die Wärmeleitfähigkeit noch geringfügig. Der vergleichsweise hohe Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit ist durch einen hohen Querschnittsflächenanteil der Cu-Komponente bedingt ( $f_{Cu} \approx 0,65$ ). Allerdings handelt es sich um ein stark defektbehaftetes Kupfer, da kein Maximum bei tiefen Temperaturen vorhanden ist. Der Einfluss des Lotes in beiden *AMSC*-Bändern stellt eine unbekannte Größe dar.

Das Cu-verstärkte YBCO-Band von *Superpower* entspricht den Erwartungen für eine effektive Stabilisierung: das verwendete Kupfer zeigt ein typisches Wärmeleitfähigkeitsmaximum bei etwa 25 K, wie es für reine Metalle üblich ist. Der konstante Wert bei hohen Temperaturen (etwa 120 W/Km) entspricht bei einem Flächenanteil  $f_{Cu} \approx 1/3$  der Wärmeleitfähigkeit von Cu bei Raumtemperatur (siehe Abschnitt 2.4). Desweiteren besitzt das Superpowerband keine Lotkomponente.

Auf eine detaillierte, quantitative Analyse entsprechend den Schichtdickenverhältnissen und den spezifischen Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Komponenten wird an dieser Stelle verzichtet. Qualitativ kann jedoch festgehalten werden, dass durch die zusätzliche Stabilisierung um das YBCO-Band eine nach Belieben höhere Wärmeleitfähigkeit realisiert werden kann. Der Anteil der Querschnittsfläche und die Reinheit des verwendeten Stabilisatormetalls

Tabelle 6: Übersicht der REBCO Bänder ohne zusätzliche Stabilisierung und die, für die Wärmeleitfähigkeit relevanten, Schichthöhen. Die DyBCO-Bänder wurden von der Firma *Theva* (TH) mit dem ISD-Verfahren hergestellt, die *Superpower* (SP) Bänder besitzen eine YBCO-IBAD Schicht. Die Silberschichthöhe wurde mit REM-Aufnahmen bestimmt, der daraus folgende Silberanteil bezieht sich auf die gesamte Querschnittsfläche des jeweiligen Bandes.

Probe	Substrat Höhe	Ag-Schicht Höhe	Silberanteil in %
SP1	44 $\mu\text{m}$	4 $\mu\text{m}$	8,0
SP2	95 $\mu\text{m}$	2,8 $\mu\text{m}$	2,7
SP3	95 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	2,0
TH4	93 $\mu\text{m}$	5,2 $\mu\text{m}$	5,0
TH5	89 $\mu\text{m}$	1,2 $\mu\text{m}$	1,2
TH6	94 $\mu\text{m}$	0,85 $\mu\text{m}$	0,83
TH7	94 $\mu\text{m}$	0,53 $\mu\text{m}$	0,52
TH8	91 $\mu\text{m}$	< 0,5 $\mu\text{m}$	$\sim 0$

ist ausschlaggebend. Um diesen Beitrag auszuschließen, wurde im Folgenden die Wärmeleitfähigkeit an nicht zusätzlich stabilisierten YBCO-Bändern gemessen.

### 5.3.2 YBCO-Bänder nur mit Silberdeckschicht

YBCO-Bänder ohne zusätzliche Stabilisierung standen von *Superpower* und der Firma *Theva* bereit. Als Substrat wird von beiden Herstellern Hastelloy eingesetzt. Die Deposition der Puffer- und YBCO-Schicht ist verschieden. *Superpower* (SP) verwendet die IBAD-Methode und *Theva* (TH) das ISD-Verfahren. Außerdem ist bei den *Theva*-Bändern, das Element Yttrium durch Dysprosium substituiert. Die untersuchten Bänder unterscheiden sich in der Schichthöhe des Substrates und der Silberdeckschicht, wie aus Tabelle 6 zu entnehmen ist.

Diese beiden Komponenten bestimmen die Wärmeleitfähigkeit dieser Kompositbänder, da das Produkt aus spezifischer Wärmeleitfähigkeit und Flächenanteil für die Puffer- und YBCO-(DyBCO)-Schicht verschwindend gering ist. Abb. 47 zeigt das Messergebnis für alle untersuchten Bänder. Mit steigendem Silberanteil nimmt die Wärmeleitfähigkeit des Kompositbandes zu. Für die Probe TH8 besteht kein Unterschied im Vergleich zum reinen Hastelloy Band (TH), welches von beiden Herstellern ebenfalls zur Verfügung stand und gemessen wurde.

Bemerkenswert ist, dass sich die Wärmeleitfähigkeitskurven der Hastelloy Substratbänder stark unterscheiden. Insbesondere bei tiefen Temperaturen ist die Wärmeleitfähigkeit des TH-Hastelloy-Bandes fast doppelt so groß wie die des SP-Bandes. Beide Kurven zeigen jedoch einen streng monotonen Anstieg mit steigender Temperatur, was typisch für hochlegierte Metalle ist. Simultane Messungen des elektrischen Widerstands der beiden Substratbänder belegen, dass in Hastelloy die Phononen den Wärmetransport dominieren. Nimmt man für das SP-Hastelloy-Band eine unterschiedliche Legierungszusammensetzung<sup>33</sup> an, nämlich mit einer höheren Anzahl an Leitungselektronen, so kann die reduzierte Wärmeleitfähigkeit durch stärkere Phonon-Elektron-Streuung erklärt werden.

<sup>33</sup>Die Ni-, Cr-, Mo-, Fe- und W-Anteile können um etliche Prozent schwanken.

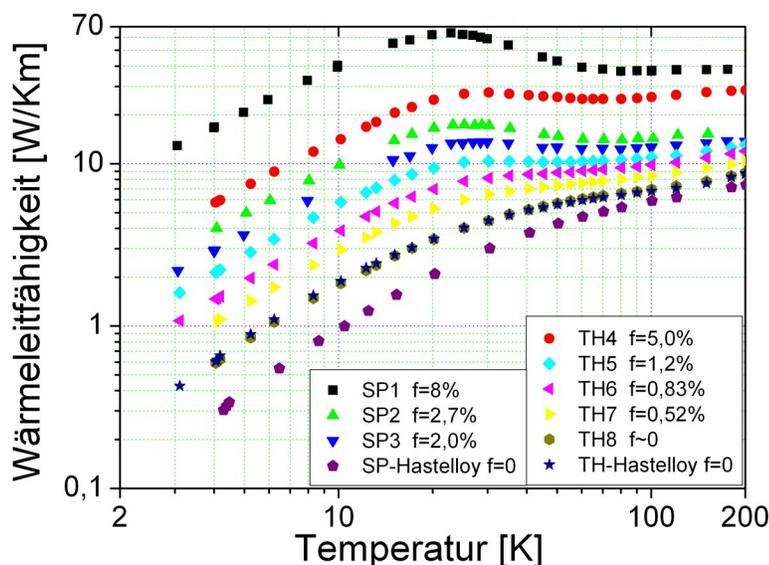


Abbildung 47: Wärmeleitfähigkeit von YBCO- (DyBCO-) Bandsupraleitern. Der Flächenanteil  $f$  der Silberkomponente ist mit angegeben. Das zugrundeliegende Hastelloy-Substratband beider Hersteller ist ebenfalls aufgeführt.

Die Probe TH5 zeigt erstmals ein lokales Maximum bei etwa 30 K. Für die folgenden Proben mit steigendem Ag-Anteil wird dieses Maximum zunehmend ausgeprägter. Um den Beitrag der Silberkomponente zu ermitteln, kann der Hastelloybeitrag von den Kompositdaten subtrahiert werden. Der Beitrag der Puffer- und der YBCO (DyBCO)-Schicht wird vernachlässigt. Abb. 48 zeigt die so erhaltene Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Silberschichten. Zum Vergleich sind zwei Literaturkurven aus [3] hinzugefügt. Klar zu erkennen ist, dass die Silberdeckschichten der SP-Bänder eine höhere Wärmeleitfähigkeit im Maximum und somit eine höhere Reinheit haben als die aufgedampften Silberschichten der TH-Kompositbänder. Um die Unsicherheit in den Abmessungen und in der Flächenanteilsbestimmung zu minimieren, kann der Wert der Wärmeleitfähigkeit im Maximum mit dem Wert bei 200 K ins Verhältnis gesetzt werden. Für die Ag-Schicht der SP-YBCO-Bänder ergibt sich ein Verhältnis von etwa  $1,6 < \lambda_{max}/\lambda_{200K} < 2$  und für die TH-Bänder ein Verhältnis von 1,2 bis 1,4.

Eine Steigerung der Reinheit mit zunehmender Schichthöhe ist hieraus jedoch nicht generell abzuleiten, denn die gesputterte Ag-Schicht umschließt das gesamte SP-Kompositband. Folglich teilt sich die angegebene Ag-Schichthöhe auf die Unter-(Hastelloy) und Oberseite (YBCO) der SP-Kompositbänder auf. Für die TH-Bänder befindet sich jedoch nur eine Silberschutzschicht auf der HTSL-Seite. Dadurch sind die einseitigen Ag-Schichthöhen für die Bänder beider Hersteller teilweise von gleicher Stärke und eine generelle Zunahme der Reinheit mit steigender Ag-Schichthöhe ist nicht zu erkennen.

Die separate Betrachtung der SP-Kompositbänder legt allerdings eine Steigerung der Reinheit durch Erhöhung der Silberschicht nahe.

Eine Messung des elektrischen Widerstandes bei den TH-Kompositbändern zeigt weiter,

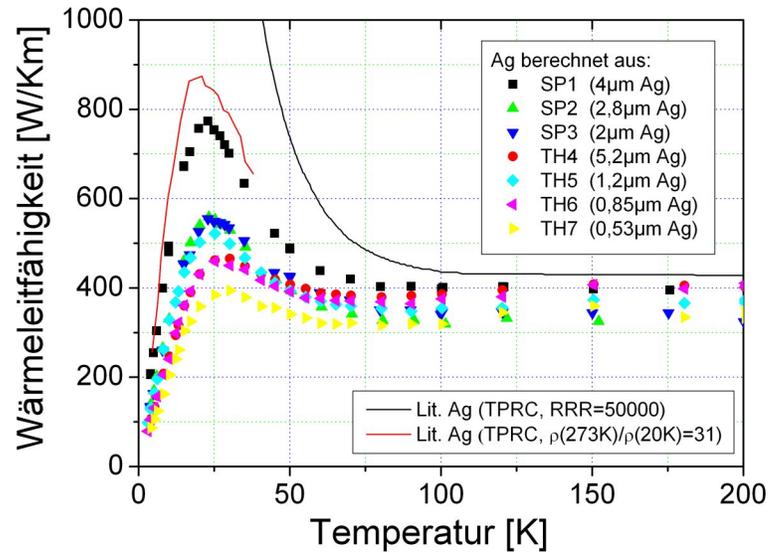


Abbildung 48: Wärmeleitfähigkeit der Silberkomponente berechnet aus den Daten der Abb. 47. Zum Vergleich sind zwei Literaturkurven aus [3] mit aufgenommen.

dass das Hastelloy-Substratband elektrisch von der YBCO+Ag-Schicht durch die isolierende MgO-Schicht getrennt ist. Thermisch ist diese Isolationsschicht jedoch irrelevant, da sie nur wenige Mikrometer stark ist und die Wärme durch die Phononenleitung im MgO trotzdem auf die gesamte Querschnittsfläche verteilt wird.

Um die YBCO-Bandsupraleiter vor dem lokalen Versagen (Hot Spot) zu schützen, ist eine untere Grenze für die Dicke der Silberschutzschicht notwendig. Intensive Untersuchungen des thermodynamischen Verhaltens dieser Bandleiter bei Belastung durch Ströme oberhalb des kritischen Stromes zeigen deutlich, dass je inhomogener die Supraleiterschicht ist, die Stabilisierung umso stärker ausfallen muss [87, 88]. Dass die Silberschichthöhe nicht beliebig dünn gewählt werden kann, zeigt außerdem Abb. 49. Mit REM-Aufnahmen wurde die Oberfläche dreier TH-Proben untersucht. Für die TH8-Probe ist eindeutig zu erkennen, dass die Silberschutzschicht keine geschlossene Oberfläche bildet, und somit als Stabilisierung unwirksam ist. Dies ist auch der Grund, weshalb in Tabelle 6 und in obiger Diskussion von einer verschwindenden Ag-Höhe bei Probe TH8 ausgegangen wird.

Ähnlich wie bei den  $MgB_2$ -Kompositdrähten, ist auch für das YBCO-Schichtsupraleitersystem von einer Reaktionsschicht bzw. von einer durch Defektstreuung beherrschten Übergangsschicht auszugehen, welche eine verminderte Wärmeleitfähigkeit besitzt. Die signifikant höhere Reinheit der Ag-Schicht der SP1-Probe kann dadurch erklärt werden. Überschreitet die Silberschichthöhe die Dicke des Übergangsbereichs, wird zunehmend reines Silber deponiert und die mittlere Wärmeleitfähigkeit der gesamten Silberschicht bei tiefen Temperaturen steigt.

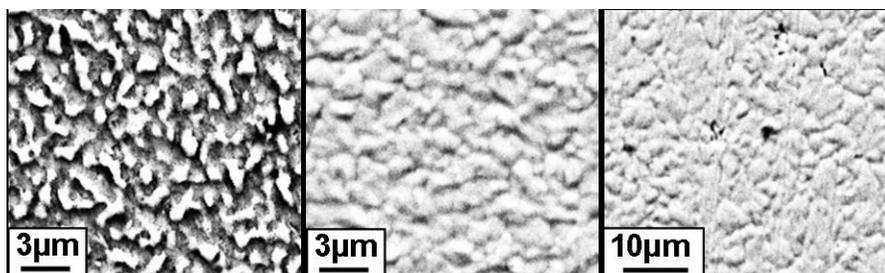


Abbildung 49: Raster-Elektronen-Mikroskop Aufnahmen der Ag-Oberfläche dreier DyBCO-Bänder. Links: TH8, Mitte: TH6 (0,85 $\mu\text{m}$  Ag), Rechts: TH5 (1,2 $\mu\text{m}$  Ag). Die hellen Bereiche bestehen aus Silber. Im linken Bild ist deutlich zu erkennen, dass die Silberdeckschicht keine geschlossene Oberfläche bildet. Bei höherer Ag-Schicht überlappen die granularen Silberplättchen.

**Fazit: YBCO-Bänder.** Die Tatsache, dass die YBCO-Schicht etwa nur 1% der Querschnittsfläche beträgt und die erwartete Wärmeleitfähigkeit ebenfalls sehr gering ist, siehe Abschnitt 2.4.3, verhindert wiederum die Möglichkeit aus den gemessenen Kompositdaten Rückschlüsse auf die Wärmeleitfähigkeit der YBCO-Komponente zu ziehen. Die Wärmeleitfähigkeitsmessung dünner Filme stellt ein generelles Problem dar [29].

Ein entscheidender Vorteil der Messung der Wärmeleitfähigkeit ist, dass sie ein Maß für die Qualität der Stabilisierung gibt. Eine Messung des elektrischen Widerstandes ist aufgrund der Supraleitung nicht mehr möglich. Der Restwiderstand der Metallkomponente wird für die HTS-Kompositleiter im Bereich um 100 K keineswegs erreicht. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit hingegen erlaubt eine direkte Aussage über die Reinheit der Metallkomponente, da sie auch für  $T < T_c$  endliche Werte liefert. Beispiel hierfür ist der Vergleich der AMSC-344-Cu mit der SP-Cu Probe in Abb. 46. Beide Kompositbänder haben einen elektrischen Widerstand von etwa  $1,2 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$  oberhalb von  $T_c = 90\text{K}$ , obwohl der Cu-Flächenanteil in AMSC-344-Cu fast doppelt so groß ist wie in SP-Cu. Die höhere Reinheit des Kupfers im SP-Cu-Band kompensiert diesen geringeren Flächenanteil und bewirkt bei tiefen Temperaturen die diskutierte höhere Wärmeleitfähigkeit.

#### 5.4 Wärmeleitfähigkeit der BSCCO-AgAu-Kompositleiter

Der Hochtemperatursupraleiter  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Bi2223) trägt einen anwendungsrelevanten Transportstrom nur in der kristallographischen a,b Ebene. Eine Ausrichtung der Kristallkörner ist deshalb zwingend notwendig. Jedoch ist eine planare, uniaxiale Textur ausreichend im Gegensatz zur biaxialen Textur des YBCO. Die Herstellung mit bekannten Leiterprozesstechniken (*Pulver-in-Rohr*-Methode, extrudieren, walzen) ist möglich. Speziell durch das Walzen der BSCCO-Kompositbänder wird die planare Textur der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen erreicht, d.h. die c-Achsen der supraleitenden Kristallite sind parallel zueinander ausgerichtet. Abb. 50 zeigt schematisch den Aufbau eines BSCCO-Kompositbandes. Die Abhängigkeit des Transportstroms vom Korngrenzenwinkel innerhalb der Ebene (Ausrichtung in a,b-Richtung) ist weniger stark ausgeprägt als bei den YBCO-Bändern, weshalb eine biaxiale Textur hier nicht notwendig

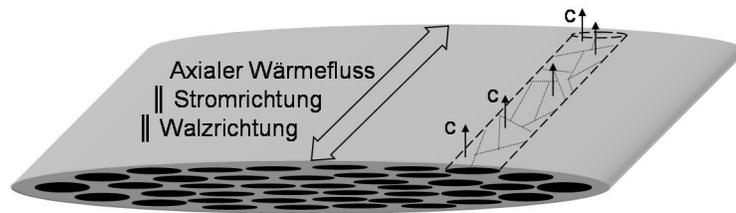


Abbildung 50: Schematischer Aufbau des gewalzten BSCCO-AgAu-Bandes. Die Breite des Bandes beträgt typischerweise 4 mm, die Höhe 0,2 mm. Mit der *Pulver-in-Rohr*-Methode wird BSCCO (schwarz) in einzelne AgAu-Röhren (grau) extrudiert. Ein Bündel aus mehreren (z.B. 55 oder 121) Röhren wird weiteren Extrusions-, Glüh- und Walzprozessen unterzogen. Für ein Filament sind schematisch die supraleitenden Kristalle angedeutet. Durch das Walzen sind ihre c-Achsen parallel ausgerichtet.

ist. Das Material der Matrix ist Silber bzw. eine Silber-Gold-Legierung. Der entscheidende Vorteil des Silbers (bzw. der AgAu-Legierung) ist, dass die Matrix Sauerstoff durchlässig ist und gleichzeitig das Matrixmaterial nicht oxidiert. Kupfer als Matrix würde mit dem Sauerstoff reagieren [89, 90]. Desweiteren hat Silber in reiner Form einen geringen spezifischen elektrischen Widerstand, weshalb es ein ausgezeichneter Stabilisator für HTSL ist.

In Hinblick auf die Anwendung der BSCCO-Bandleiter in Stromzuführungen gilt es die Wärmeleitfähigkeit zu reduzieren, um den Eintrag der Wärme durch Leitung entlang der Stromzuführung zu minimieren. Das Konzept der gezielten Legierung des Silbers mit Goldatomen hat sich etabliert [91, 92]. Dabei wird die Defektstreuung der Elektronen stark erhöht und die spezifische Wärmeleitfähigkeit der Matrix sinkt, wie in Kapitel 2 ausführlich gezeigt wurde. Eine Stromzuführung nur bestehend aus dem Hochtemperatursupraleitermaterial würde die Wärmeleitung nochmals bedeutend reduzieren, allerdings wäre ein stabiler Supraleiterbetrieb nicht mehr sichergestellt [93].

Abb. 51 vergleicht die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Leiter, die als stromtragende Komponente in einer Stromzuführung in Frage kommen. Für Kupfer wurde die Messkurve mit  $RRR = 77$  ausgewählt<sup>34</sup>, weiter ist ein BSCCO-Bandleiter mit reiner Ag-Matrix eingezeichnet. Es wird deutlich sichtbar, dass durch das Legieren des Silbers mit Goldatomen die Wärmeleitfähigkeit des Kompositbandes etwa um eine Größenordnung im relevanten Temperaturbereich (etwa 4 K bis 60 K) reduziert werden kann. Stellvertretend für reines HTS-Material ist die Wärmeleitfähigkeit der polykristallinen BSCCO-Probe (siehe Abschnitt 2.4) gezeigt. Sie hat mit Abstand die geringste Wärmeleitfähigkeit, da keine metallische Komponente parallel angeordnet ist. Aufgrund der mechanischen und elektrischen Stabilitätsprobleme der reinen HTS-Materialien, bietet somit das BSCCO-AgAu-Band einen akzeptablen Kompromiß zwischen geringer Wärmeleitfähigkeit und stabilem Betrieb [94]. Für einen quantitativen Vergleich sind die unterschiedlichen Stromtragfähigkeiten, insbesondere beim Kupfer der endliche elektrische Widerstand, zu berücksichtigen.

In Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit ist das BSCCO-AgAu-Kompositsystem dreifach von Bedeutung:

<sup>34</sup>Herkömmliche Cu-Stromzuführungen nutzen ebenfalls legiertes Kupfer, um die Wärmeleitfähigkeit zu reduzieren.

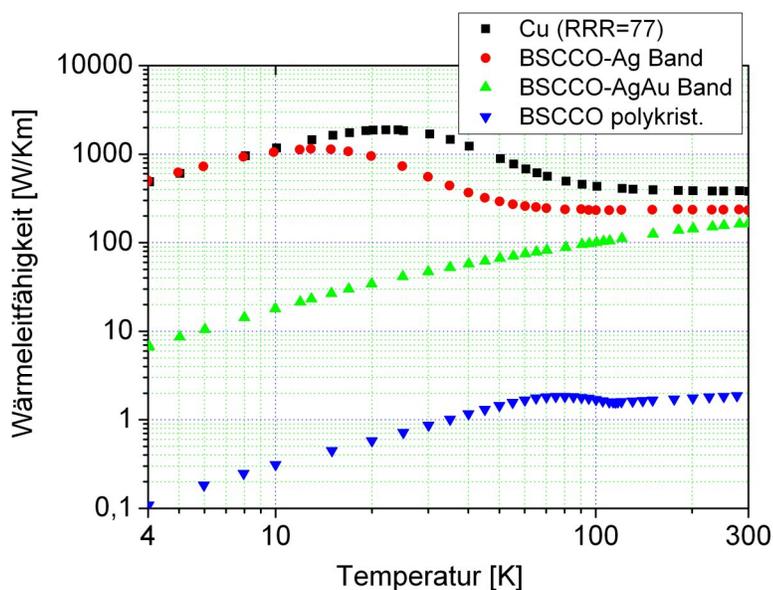


Abbildung 51: Axiale Wärmeleitfähigkeit potentieller Leiter einer Hochstromzuführung. Neben der geringen Wärmeleitfähigkeit erzeugen die HTSL im Gegensatz zu Kupfer keine zusätzliche Joulsche Wärme im Strombetrieb.

- Aus Sicht der Anwendung in Hochstromzuführungen, kommt es auf eine geringe Wärmeleitfähigkeit an. Die Kenntnis dieser Größe ist zwingend notwendig, um eine angemessene Dimensionierung der Stromzuführung und eine ausreichende Kühlung zu gewährleisten.
- Für den Betrieb des HTS ist eine hohe Wärmeleitfähigkeit vorteilhaft, um eine kryogene Stabilität zu gewährleisten. Dieser Punkt steht in Konkurrenz zum erstgenannten, ein Kompromiß muss eingegangen werden. Die Wärmeleitfähigkeit in zur Bandebene normalen Richtung spielt ebenfalls eine wichtige Rolle.
- Aus physikalischer Sicht ist die Wärmeleitfähigkeit in Kompositen, speziell auch im Hinblick auf die zu Stapeln vereinten Bändern, von hohem Interesse, da neben den einzelnen Leitfähigkeiten der Komponenten die gesamte Wärmeleitfähigkeit experimentell zu bestimmen und theoretisch zu modellieren ist.

Die Wärmeleitfähigkeit des BSCCO-AgAu-Kompositensystems wird deshalb intensiv untersucht, beginnend mit dem einfachen BSCCO-AgAu-Band und anschließend werden Bandleiterstapel betrachtet, die zur Steigerung der Stromtragfähigkeit verwendet werden.

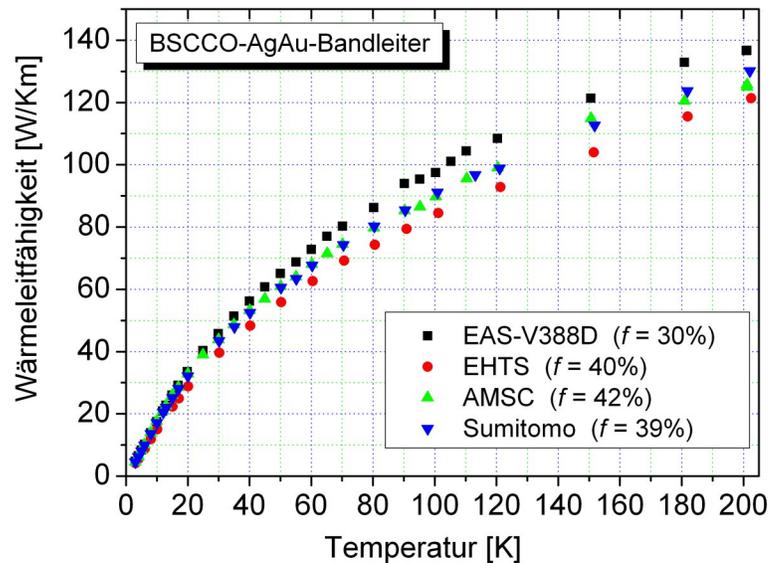


Abbildung 52: Axiale Wärmeleitfähigkeit der BSCCO-AgAu-Bandleiter. Die unterschiedlichen Hersteller verwenden zum Teil unterschiedliche Füllfaktoren.

#### 5.4.1 BSCCO-AgAu-Einzelband

Zunächst werden die Messergebnisse der Einzelbänder in Abb. 52 betrachtet. BSCCO-AgAu Bänder von drei verschiedenen Herstellern<sup>35</sup> werden untersucht. Eine Filamentierung der supraleitenden Komponente ist standardmäßig. Das Band von *AMSC*<sup>36</sup> (American Superconductor) wie auch von *Sumitomo* beinhaltet 55 Filamente, *EAS/EHTS* setzt seinen Leiter aus 121 Filamenten zusammen. Bedeutender als die Anzahl der Filamente ist jedoch der Flächenanteil des Supraleiters im Querschnitt des Kompositleiters. Tabelle 7 fasst die unterschiedlichen Zusammensetzungen der untersuchten BSCCO-Bandleiter zusammen. Die Bestimmung des Füllfaktors  $f = \frac{A_{SC}}{A_{ges}}$  der BSCCO-Komponente ist mit einer Unsicherheit von  $\pm 3\%$  behaftet. Selbst mit modernen Graphikprogrammen, bleibt letztendlich immer eine Farbgenze zwischen der SL-Komponente und der Matrix festzulegen. Diese ist stets subjektiv von der auswertenden Person abhängig, weshalb die Füllfaktorbestimmung an einem Querschnittsbild, durchgeführt durch verschiedene Personen, zu unterschiedlichen Ergebnissen führt. Im Falle von Multifilamentleitern ist der Umfang der BSCCO-Filamente in Bezug auf deren Gesamtfläche extrem groß, weshalb sich ein subjektiver Unterschied in der Farbgenzenwahl sehr stark auswirkt. Abweichungen im Füllfaktor von mehreren Prozent sind keine Seltenheit. Wie Abb. 52 zeigt, hat das BSCCO-AgAu-Band von EAS mit dem Füllfaktor  $f = 30\%$  eine höhere Wärmeleitfähigkeit als die Bänder mit etwa 40% Füllfaktor, was einsichtig ist, da die AgAu-Matrix eine bedeutend höhere Wärmeleitfähigkeit besitzt als BSCCO. Um die Wär-

<sup>35</sup>Hersteller *EAS* (European Advanced Superconductors) gehört zwischenzeitlich zur *Bruker BioSpin* Gruppe und hat die HTS-Sparte ausgegliedert und neu benannt: *EHTS* (European High Temperature Superconductors).

<sup>36</sup>CryoBlock, AMSC hat die Herstellung eingestellt.

Tabelle 7: Übersicht der untersuchten BSCCO-Einzelbänder und Bandleiterstapel und deren Zusammensetzung.

Probe	Aufbau (alle beinh. Bi2223)	Anteil der Querschnittsfläche		
		AgAu	BSCCO	SnAg-Lot
EAS-V388D Einzelband	Matrix: AgAu5wt% Hülle: AgAuMg0,2wt%	70%	30%	
EHTS Einzelband	Matrix: AgAu5wt% Hülle: AgAuMg0,2wt%	60%	40%	
AMSC Einzelband	Matrix: AgAu5,3wt%	58%	42%	
Sumitomo Einzelband	Matrix: AgAu5wt%	61%	39%	
2er Stapel	EHTS, gelötet	47%	42%	11%
3er Stapel	EHTS, gelötet	39%	41%	20%
4er Stapel	EHTS, gelötet	42%	41%	17%
5er Stapel	EHTS, gelötet	41%	37%	22%
6er Stapel	EHTS, gelötet	40%	40%	20%
13er AMSC	AMSC, gesintert	58%	42%	

meleitfähigkeit der verwendeten AgAu-Legierungen direkt vergleichen zu können, wird mit Gl. (28) anhand der gemessenen Wärmeleitfähigkeit des Kompositbandes (Abb. 52) sowie der Wärmeleitfähigkeit des BSCCO (Bi2223 in Abb. 19) und der Füllfaktoren, die Komponente der AgAu-Legierung  $\lambda_{AgAu}$  berechnet. Die Berücksichtigung der BSCCO Komponente ist innerhalb der Messgenauigkeit eigentlich irrelevant, da sie weniger als 1% zur gesamten Wärmeleitfähigkeit beiträgt. Jedoch wird als grobe Abschätzung für alle vier Bänder die Kurve der EHTS-Bi2223-Probe verwendet, wohl wissend, dass die einzelnen Bänder eine unterschiedliche BSCCO-Zusammensetzung und unterschiedliche Herstellungsprozesse<sup>37</sup> durchlaufen haben. Abb. 53 zeigt das Ergebnis dieser Berechnungen. Zum Vergleich sind in das Schaubild Literaturdaten<sup>38</sup> aus [95] für drei AgAu-Legierungen mit unterschiedlichem Goldgehalt eingezeichnet. Offensichtlich hat die AgAu-Matrix der verschiedenen Bänder einen ähnlichen Au-Anteil von ungefähr 5%, wie auch von den Herstellern angegeben wird (s. Tab. 7). Eine sehr gute Übereinstimmung zeigen die beiden berechneten Kurven des EAS und EHTS Kompositbandes. Hier ist davon auszugehen, dass sich nur der Füllfaktor der beiden Bänder unterscheidet, das Material der Matrix in seiner Zusammensetzung jedoch gleich geblieben ist. Die Wärmeleitfähigkeitskurven der AgAu-Legierung der AMSC- und der Sumitomo-Probe zeigen geringfügig höhere Werte. Dies kann in der unterschiedlichen Matrix-Zusammensetzung gründen, denn EAS/ EHTS setzt eine zusätzliche AgAuMg-Legierung zur mechanischen Stabilisierung um den AgAu-BSCCO Kern ein [96, 97]. Diese AgAuMg-Komponente kann nicht extrahiert wer-

<sup>37</sup>Je nach Deformationsgrad und Glühbehandlungen ändert sich die Dichte (Porosität), die Textur und die Sauerstoffbeladung.

<sup>38</sup>In Landolt-Börnstein wird darauf hingewiesen, dass diese empfohlenen Werte durch Inter- und Extrapolation von verfügbaren Quellen mit unterschiedlicher Qualität entstanden sind und man von einer Unsicherheit von etwa  $\pm 10\%$  ausgehen kann.

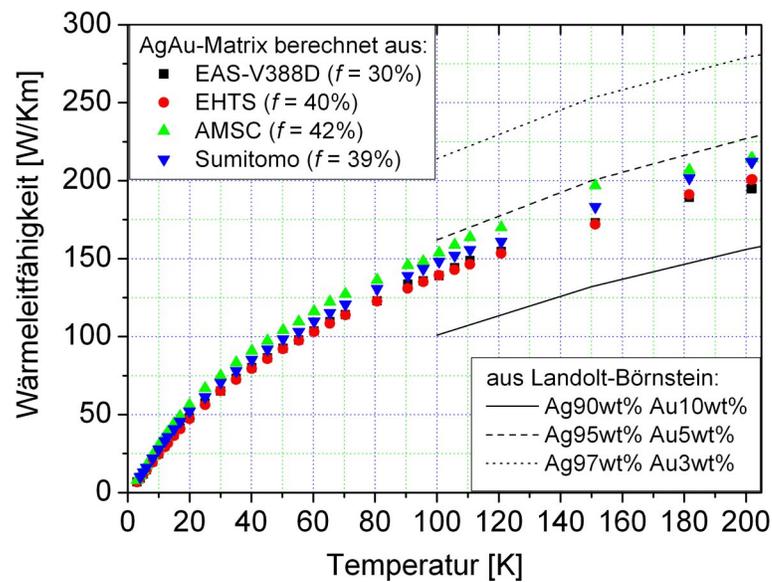


Abbildung 53: Aus der gemessenen Wärmeleitfähigkeit der Einzelbänder und der EHTS-Bi2223-Probe, ist die Wärmeleitfähigkeit der AgAu-Matrix anhand der unterschiedlichen Füllfaktoren berechnet. Zum Vergleich sind ab 100 K Literaturdaten aus [95] für AgAu-Legierungen mit eingezeichnet.

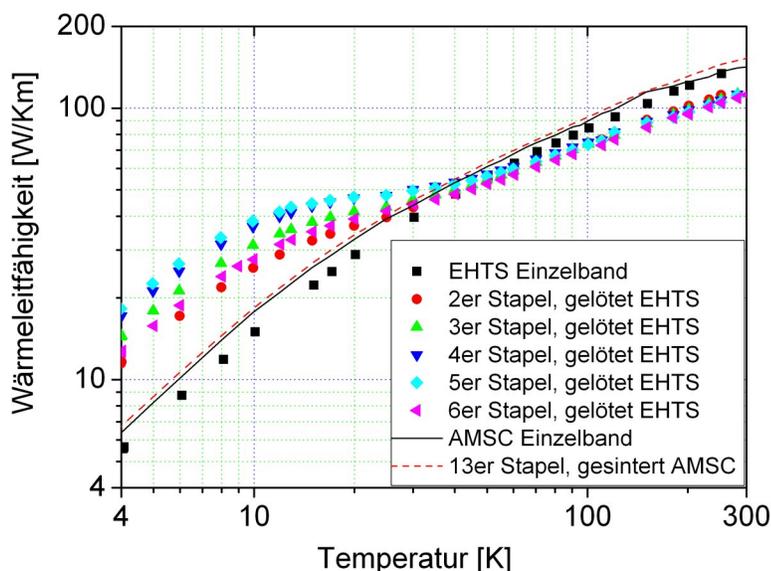


Abbildung 54: Gemessene, axiale Wärmeleitfähigkeit an BSCCO-Bandleiterstapel. Die zwei- bis sechsfach Stapel sind aus einem SnAg-Lot und geschliffenen EHTS-Bändern aufgebaut. Der 13-fach Stapel von AMSC wurde durch Sintern hergestellt.

den, weshalb die dargestellten Daten in Abb. 53 als Mittelung über den AgAu-Kern und die AgAuMg-Hülle zu interpretieren sind. Wie in [98] gezeigt wurde, ist Magnesium ein sehr effektiver Substituent, der die Wärmeleitfähigkeit vergleichsweise stärker reduziert als Au. Die Matrix des AMSC- und des Sumitomo-Bandes haben folglich eine höhere Wärmeleitfähigkeit, da sie keine AgAuMg-Komponente in ihrem Aufbau haben.

#### 5.4.2 BSCCO-Bandleiterstapel

Zur Erhöhung der Stromtragfähigkeit werden BSCCO-Einzelbänder zu einem Leiterstapel zusammengefasst. Dies kann zum einen durch Verlöten zum anderen durch Sintern der Einzelbänder erfolgen. Wie sich die Wärmeleitfähigkeit durch diesen Schritt zu einem komplexeren Kompositsystem ändert, wird im Folgenden untersucht.

Hierzu wurden zwei bis sechs EHTS-Bänder verlötet und ein 13-fach Stapel<sup>39</sup> aus AMSC-Leitern zusammen gesintert (s. Tab. 7). Die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen zeigt Abb. 54. Zum Vergleich sind die Daten des EHTS- und des AMSC-BSCCO-AgAu-Einzelbandes mit aufgenommen. Um den prinzipiellen Unterschied zwischen den gelöteten und dem gesinterten Stapel hervorzuheben, sind die AMSC Einzelband- und Stapeldata als Linien gezeichnet. Der gesinterte AMSC 13-fach Stapel (gestrichelt) verhält sich gleich, wie das zugrundeliegende Einzelband von AMSC (durchgezogen). Dies entspricht der Erwartung, da keine zusätzliche Komponente durch das Sintern eingeführt wurde und die verhältnismäßige Zusammensetzung im 13-fach Stapel der des Einzelbandes entspricht.

<sup>39</sup> Aus diesen Stapeln wurde die 68 kA ITER-Model-Stromzuführung gebaut [20].

Die gelöteten EHTS-Stapel zeigen hingegen aufgrund des zusätzlichen Lotes eine deutliche Abweichung von ihrem Einzelband (Quadrate). Für  $T < 30$  K ist die Wärmeleitfähigkeit der gelöteten Stapel größer als die des EHTS Einzelbandes. Die Wärmeleitfähigkeitskurven zeigen eine Art Knie. Dies ist auf den Beitrag der zusätzlichen Lotkomponente zurückzuführen. Zur Überprüfung des Tieftemperaturverhaltens des Zinn-Silber-Lotes wurde dieses in Reinform ebenfalls gemessen. Die zugehörige Wärmeleitfähigkeitskurve ist Abb. 55 zu entnehmen. Trotz des Legierungscharakters, mit etwa 96,5 wt% Sn und 3,5 wt% Ag, zeigt die Wärmeleitfähigkeit ein ausgeprägtes Maximum um 6 K, was typisch für reine Metalle ist. Durch dieses Maximum kann die erhöhte Wärmeleitfähigkeit in den gelöteten EHTS-Bandleiterstapel erklärt werden. Für  $T > 30$  K fällt die Wärmeleitfähigkeit der Stapel unter die Kurve des Einzelbandes. Ursache hierfür sind die veränderten Flächenverhältnisse, insbesondere die Addition der Lotkomponente. Vor der Lötung werden die Einzelbänder geschliffen und poliert, was den AgAu(Mg)-Matrixanteil<sup>40</sup> reduziert, wie Tabelle 7 zu entnehmen ist. Die Flächenanteile für die gelöteten Stapel können nicht vom Einzelband übernommen werden. Aus diesem Grund wurden für sämtliche Bandleiterstapel Querschliffe angefertigt. Abb. 28 und 59 zeigen beispielhaft die Querschliffe des EHTS sechsfach bzw. des AMSC 13-fach Stapels. Für die gelöteten Stapel konnten somit die neuen Flächenanteile bestimmt werden. Entsprechend der Abnahme der AgAu(Mg)-Matrix und der Menge des verwendeten Lotes sind die Zusammensetzungen der Stapel sehr individuell. Mit der bereits erwähnten Unsicherheit in der Füllfaktorbestimmung lässt sich nur qualitativ die Tendenz erkennen. Insbesondere beim zweifach Stapel, der nur eine Lotfläche besitzt und somit den geringsten Lotanteil aufweist, ist die Wärmeleitfähigkeit unterhalb 30 K im Vergleich aller gelöteter Stapel am geringsten.

Es stellt sich die Frage, ob der Beitrag des Lotes wie in den bisherigen Kompositssystemen einfach als weitere parallele Komponente addiert werden kann. Hierfür wurde ein theoretischer, sechsfach Bandleiterstapel mit Gl. (28) modelliert:

$$\lambda_{6erStapel} = f_{AgAu}\lambda_{AgAu} + f_{BSCCO}\lambda_{Bi2223} + f_{Lot}\lambda_{SnAg} \quad (43)$$

Als Komponenten dienen die Wärmeleitfähigkeit der EHTS-AgAu-Matrix (Abb. 53), der EHTS-Bi2223-Probe (Abb. 19) sowie des reinen SnAg3,5wt%-Lotes<sup>41</sup>. Die Matrix- und die Lotkomponente, sowie die gemessenen Daten am sechsfach Stapel werden zusammen mit der Vorhersage der Modellierung in Abb. 55 gezeigt. Für  $T > 50$  K nähert sich die Modellierung sehr gut der gemessenen Wärmeleitfähigkeit des sechsfach Stapels an. In diesem Bereich unterschreitet die Wärmeleitfähigkeit des reinen SnAg-Lotes diejenige der AgAu(Mg)-Matrix und sinkt für steigende Temperaturen weiter ab. Ihr 20%iger Volumenbeitrag zur gesamten Wärmeleitfähigkeit des Stapels wird zunehmend unbedeutender. Für hohe Temperaturen wird die Wärmeleitfähigkeit des Kompositbandes allein durch die Wärmeleitfähigkeit der AgAu(Mg)-Matrix und dem zugehörigen Flächenanteil  $f_{AgAu} = 40\%$  dominiert. Für  $T < 30$  K weicht die Modellierung deutlich von der gemessenen Wärmeleitfähigkeit des sechsfach Stapels ab. Das theoretisch erwartete Maximum aufgrund der Lotkomponente ist für die gemessenen Daten reduziert zu einem leichten Knie. Die Wärmeleitfähigkeit des Lotes innerhalb des sechsfach Stapels ist demzufolge nicht mehr identisch mit der Wärmeleitfähigkeit des reinen SnAg-Lotes. Der Lötvorgang ändert die Zusammensetzung signifikant. In erster Linie kann davon ausgegangen werden, dass zusätzliches Silber aus der Bandmatrix in das Lot diffundiert. Hinzukommen

<sup>40</sup> Als Kurzschreibweise wird nun für die Matrix der EHTS-Stapel AgAu(Mg) verwendet.

<sup>41</sup> Ursprüngliche Zusammensetzung vor dem Lötprozess.

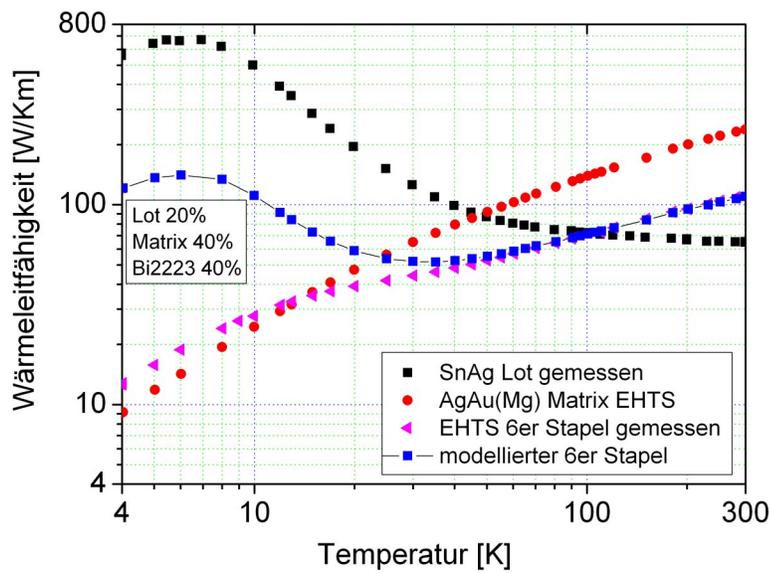


Abbildung 55: Vergleich der gemessenen Wärmeleitfähigkeit des EHTS sechsfach Stapels mit der Modellierung aus den abgeleiteten AgAu(Mg)-Matrix (Abb. 53) und den gemessenen Lot- und Bi2223-Daten. Die Bi2223-Daten sind nicht gezeigt, da sie nur marginal zur gesamten Wärmeleitfähigkeit beitragen und die Skalierung der Ordinate unnötigerweise stauchen würden.

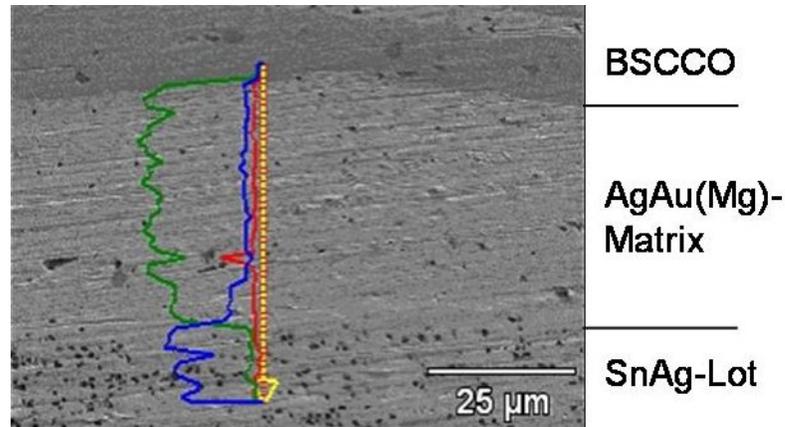


Abbildung 56: REM-Aufnahme an einem Querschliff des EHTS sechsfach Stapels. Der Ausschnitt zeigt die drei Komponenten des Kompositleiters: oben (dunkel) BSCCO-Filament, mitte (hell) Bandmatrix, unten (mit punktförmigen Verunreinigungen durch das Schleifen) Lot. Entlang der Linie (gelb) wurde die Elementhäufigkeit mit einem SiLi-EDX-Detektor bestimmt. Als Histogramm über dieser Linie sind die Elemente Ag (grün), Sn (blau) und Mg (rot) aufgetragen.

weitere Fremdatome (z.B. Au und Mg), die als Defektstreuzentren effektiv die Wärmeleitfähigkeit des Lotes bei tiefen Temperaturen reduzieren. Somit entspricht das Verhalten der Lotkomponente nach dem Lötprozess eher dem einer ausgeprägten Legierung als dem eines reinen Metalles. Wie Abb. 54 jedoch gezeigt hat, reicht die höhere Wärmeleitfähigkeit des Lotes aus, um die gesamte Wärmeleitfähigkeit der gelöteten Stapel im Vergleich zum Einzelband deutlich zu erhöhen, obwohl der Flächenanteil der Matrix vergleichsweise gesunken ist. Diese Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit ist in Hinblick auf die Verwendung in Hochstromzuführungen tolerabel. Für die Stabilität des Supraleiters lässt sie auf eine gute thermische und elektrische Verbindung der Einzelbänder und somit auf eine gute Stromumverteilung und erhöhte Stabilität schließen.

Der Bereich der Lötung wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) genauer untersucht [99]. Abb. 56 zeigt eine SE2-Aufnahme<sup>42</sup> des EHTS sechsfach Stapels. Der Ausschnitt wurde senkrecht zur Bandebene (Querschliff) zwischen zwei Einzelbändern im sechsfach Stapel erstellt. Am oberen Bildrand ist ein BSCCO-Filament (dunkel grau), es schließt sich nach unten die AgAu-Matrix und anschließend das SnAg-Lot an. Mit Hilfe der rückgestreuten Elektronen, wobei der Elektronenstrahl entlang der gelben Linie über die Probe gefahren wurde, ist die Elementhäufigkeit für Ag, Sn und Mg bestimmt worden. Sie ist oberhalb der Linienabtastrung qualitativ aufgetragen. Zu Beginn innerhalb des BSCCO liegen die drei Elemente unterhalb der Nachweisgrenze. Das Ag-Histogramm (grün) belegt eindeutig die folgende AgAu-Matrix. Kurz bevor der Sn-Gehalt (blau) ansteigt, ist ein Mg-Einschluss (rot) zu erkennen. An der Grenze zum SnAg-Lot tritt der Bereich auf, in dem Sn und Ag ineinander diffundiert sind. Diese Diffusionsschicht ist auch in den optischen Aufnahmen der Querschliff-

<sup>42</sup>Sekundär-Elektronen-Detektor, Beschl.Spannung 15kV.

fe (Abb. 28) angedeutet, wo zwischen dem hellen Bereich der Bandmatrix und dem hellen Bereich des Lotes eine dunklere Zwischenschicht zu erkennen ist.

Der Diffusionsprozess, visualisiert durch die REM-Aufnahme, und die starke Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit der Lotkomponente legen eine erfolgreiche Verbindung der Einzelbänder durch das Lötten nahe. Gemeinsam mit den Messungen der Wärmeleitfähigkeit normal zur flachen Bandebene, wie sie im folgenden Abschnitt untersucht werden, wird sich der Vorteil der Lötung gegenüber dem Sintern der Einzelbänder noch deutlicher zeigen.

### 5.4.3 Wärmeleitfähigkeit normal zur Bandebene

Alle bisher gezeigten Messungen der Wärmeleitfähigkeit sind in axialer Richtung durchgeführt worden, wie Abb. 50 schematisch verdeutlicht hat. Dies ist die relevante Richtung für den Stromfluss und somit auch für den Wärmefluss in einer Stromzuführung. Für eine Simulation des thermodynamischen Verhaltens, bzw. für Stabilitätsuntersuchungen, ist jedoch auch die Wärmeleitfähigkeit normal zur Bandebene<sup>43</sup> von Bedeutung, insbesondere im Fall von Leiterstapeln, wo mehrere Einzelbänder übereinander angeordnet sind.

Die Wärmeleitung findet nicht mehr in zwei oder mehreren parallelen, zusammenhängenden Komponenten statt, sondern abwechselnd durch die BSCCO-Filamente und die AgAu-Matrix im Kernbereich des Einzelbandes und im Randbereich der Bänder durch vereinzelte Filamente innerhalb der AgAu(Mg)-Matrix. Die theoretische Betrachtung in Abb. 21/ Kapitel 2.5 unterscheidet diese zwei Bereiche. Für den Kernbereich (dunkles Rechteck in Abb. 21 mit Index 2), wo sich BSCCO und AgAu abwechseln, wird eine homogene (schlecht wärmeleitende) Phase angenommen, welche über alle BSCCO-Filamente und AgAu-Trennschichten mittelt. Umhüllt wird dieser Bereich mit einer unterschiedlich starken AgAu(Mg) Schicht (helles Rechteck mit Index 1). Die in der Realität linsenförmige Gestalt der Einzelbänder wird vernachlässigt. Für Bandleiterstapel können mehrere dieser Einzelbandelement übereinander gesetzt oder die zwei unterschiedlichen Bereiche für den gesamten Stapel definiert werden.

Um eine passende Kontaktierung der Messprobe normal zur Bandebene zu finden, wurde der Einfluss verschiedener Kontaktorientierungen mit dem FEM-Programm *Comsol* qualitativ simuliert. Für alle Kontaktanordnungen gilt, dass die Bedingung eines axialen Wärmeflusses nicht mehr erfüllt ist, da durch die unterschiedlichen Gebietseigenschaften, die in ihrer Ausdehnung in der gleichen Größenordnung sind wie die äußeren Abmessungen, zusammen mit dem ungünstigen Geometrieverhältnis<sup>44</sup>, die Wärme nicht mehr gleichmäßig in die Probe eingekoppelt werden kann. Abb. 57 zeigt die Kontaktierung einer sechsfach Bandleiterstapelprobe zur Messung der Wärmeleitfähigkeit normal zur Bandrichtung, sowie eine Simulation des Temperaturprofils bei konstantem Wärmefluss mit FEM. Um weiterhin die Vorteile einer Vierpunktmessung zu nutzen, wurden die Kontaktstifte räumlich getrennt von den Wärmestromzuführungen montiert. Hierbei wurden drei Konfigurationen getestet und simuliert:

1. Die Temperaturkontaktstifte sind senkrecht zur Bandrichtung übereinander angebracht und die Wärmestromzuführungen liegen gegenüber. Diese Konfiguration ist in Abb. 57 gezeigt.
2. Die Temperaturkontaktstifte sind parallel zur Bandrichtung übereinander angebracht

<sup>43</sup>In Abb. 28 oder 59 beispielsweise von oben nach unten.

<sup>44</sup>Die Messlänge ist zu kurz und die Querschnittsfläche zu groß.

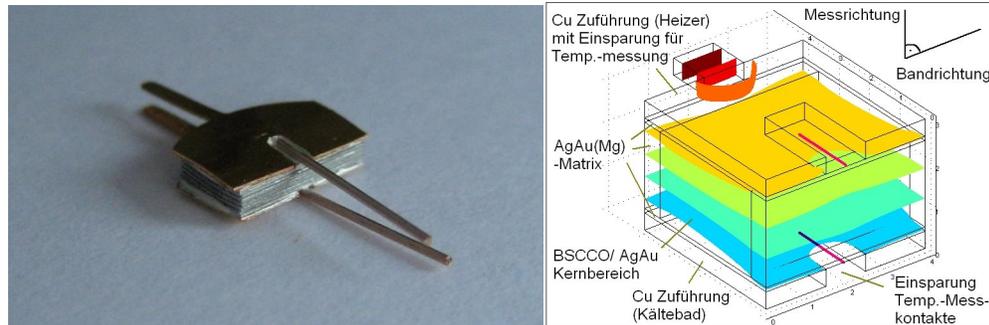


Abbildung 57: Links: Aufnahme einer Probe zur Messung der Wärmeleitfähigkeit normal zur Bandebene. Die Wärmestromkontakte (Cu-Scheiben mit Einsparungen) sind getrennt von den Temperaturmesskontakten (Cu-Stifte im Bildvordergrund). Rechts: Simulierte Wärmeleitfähigkeitsprobe mit konstantem Wärmefluss durch die Kompositprobe. Eingezeichnet sind die isothermen Flächen, welche in Messrichtung jedoch nicht parallel sondern gekrümmt sind. Die markierten Linien in den Einsparungen geben den Ort der Temperaturmessung an. Sie liegen offensichtlich nicht auf einer Isothermen.

und die Wärmestromzuführungen liegen gegenüber. Dies entspricht einer Drehung der oberen und unteren Cu-Zuführungsscheibe um  $90^\circ$  gegenüber der Probe in Abb. 57.

3. Die Temperaturkontaktstifte sind senkrecht zur Bandrichtung, jedoch auf unterschiedlichen Seiten angebracht. Die Orientierung der Wärmestromzuführungen ist parallel zur Bandrichtung und ebenfalls diagonal zueinander montiert.

Für eine Messung im stationären Zustand nach der axialen Wärmeflussmethode sollten die Isothermen parallel zueinander und senkrecht zur Messrichtung verlaufen. Diese Bedingung ist am geringsten erfüllt für die erste Konfiguration, wie die Simulation auch deutlich zeigt, da am Ort der Temperaturmessung eine starke Krümmung der Isothermen auftritt. Die Wärme fließt hauptsächlich in der AgAu(Mg) Randschicht, welche am nächsten zu den Wärmestromzuführungen angebracht ist. Die gegenüberliegende Randschicht, wo die Temperatur gemessen wird, transportiert einen geringeren Anteil des Wärmestroms. Die gemessene Temperaturdifferenz ist folglich systematisch zu klein.

Die Wärmeeinkopplung ist gleichmäßiger im zweiten Fall. Jedoch existiert auch hier eine Aufspreizung der Isothermen am Ort der Temperaturmessung und somit eine zu klein bestimmte Temperaturdifferenz.

Die Simulation der dritten Konfiguration liefert am Ort der Temperaturmessung ein nahezu paralleles Profil, wobei jedoch die Ebenen der Isothermen nicht exakt im rechten Winkel zur Messrichtung liegen. Dies ist ebenfalls gleichbedeutend mit einer zu geringen Abschätzung der Temperaturdifferenz. Die tatsächliche Temperaturdifferenz sollte für alle drei Konfigurationen jeweils größer sein als die scheinbar gemessene. Die daraus bestimmten Wärmeleitfähigkeitswerte sind folglich stets zu groß. Abb. 58 zeigt diese gemessene Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit normal zur Bandrichtung des EHTS sechsfach Stapels für die drei angegebenen Kontakt-konfigurationen. Die simulierten Temperaturprofile und die daraus abgeleiteten qualitativen

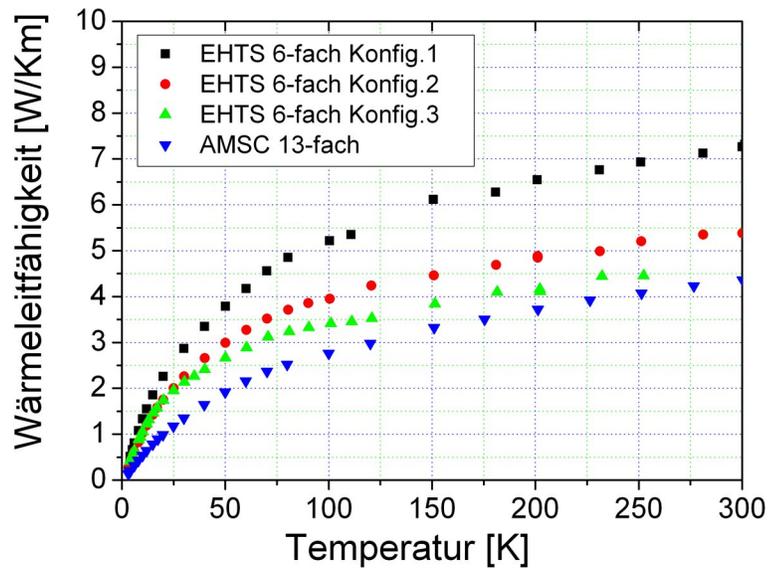


Abbildung 58: Messungen der Wärmeleitfähigkeit normal zur Bandrichtung des sechsfach EHTS-Stapels und des gesinterten 13-fach AMSC-Stapels. Alle Kurven stellen obere Abschätzungen dar, da ein axialer Wärmefluss nur näherungsweise gegeben ist. Eine Abhängigkeit von der Kontaktanordnung ist offensichtlich. Konfiguration “3” liefert die beste Abschätzung für die EHTS-Stapel.

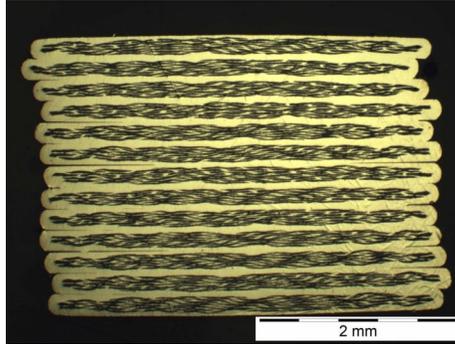


Abbildung 59: Querschliff eines 13er-Stapels aus zusammengesinterten AMSC-BSCCO-AgAu-Bändern. An den Rändern ist deutlich zu erkennen, dass aufgrund der Wölbung die Einzelbänder während des Sintervorgangs keinen Kontakt hatten, und somit bis zu 1 mm tiefe Einschnitte vorhanden sind.

Bewertungen der unterschiedlichen Konfigurationsvarianten werden durch die Messungen bestätigt. Die Messung mit der dritten Konfigurationsvariante stellt somit die Abschätzung mit der geringsten Abweichung dar. Anhand dieser Abschätzung ist festzuhalten, dass die Wärmeleitfähigkeit der EHTS-Stapel normal zur Bandedene mindestens um einen Faktor 20 geringer ist als die Wärmeleitfähigkeit in Bandrichtung.

An AMSC 13-fach Stapeln wurde ebenfalls die Wärmeleitfähigkeit normal zur Bandedene gemessen. Das Geometrieverhältnis ist hier vorteilhafter, da die 13 gesinterten Bänder eine deutlich größere Messlänge erlauben. Trotz des höheren AgAu-Matrix-Volumenanteils in den AMSC-Stapeln (58%) ist die Wärmeleitfähigkeit normal zur Bandedene geringer<sup>45</sup> als für die EHTS sechsfach Stapel (Matrix-Volumenanteil 40%), wie Abb. 58 zeigt. Für die Wärmeleitfähigkeit normal zur Bandrichtung ist der innige Kontakt zwischen den Einzelbändern essentiell. Im Falle der EHTS-Stapel sorgt dafür die Lotschicht, die nach Abb. 28 bis an die Ränder reicht.

Im AMSC 13-fach Stapel kann der Sinterprozess die Einzelbänder nicht entlang der gesamten Breite verbinden, da kein zusätzliches Material zur Verfügung gestellt wird, das die seitlichen Lücken aufgrund der Wölbung der Einzelbänder auffüllt. Abb. 59 zeigt einen Querschliff des AMSC 13-fach Stapels. Es sind deutlich Spalte zu erkennen, die teilweise bis 1 mm tief in den Stapel dringen. Die effektive Wärmeleitfähigkeit normal zur Bandedene wird dadurch reduziert, sie beträgt etwa nur  $\frac{1}{30}$  des Wertes in Bandrichtung. Um dies zu bestätigen, wurde mit einem zweidimensionalen FE-Modell das Temperaturprofil bei konstantem Wärmefluss simuliert. Abb. 60 zeigt den Vergleich zwischen einem idealen 13-fach Stapel, bei welchem die Einzelbänder in direktem Kontakt über die gesamte Breite stehen, und einem realistischen Modell, in welchem auf jeder Seite des Stapels sechs 0,5 mm tiefe Spalte angeordnet sind. Für identischen Wärmefluss durch beide Querschnitte, stellt sich im Falle des Modells mit den seitlichen Spalten in der Tat ein etwa dreifach so großer Temperaturgradient ein.

<sup>45</sup>Mit der Einschränkung, dass es sich in beiden Fällen jeweils um obere Grenzen handelt.

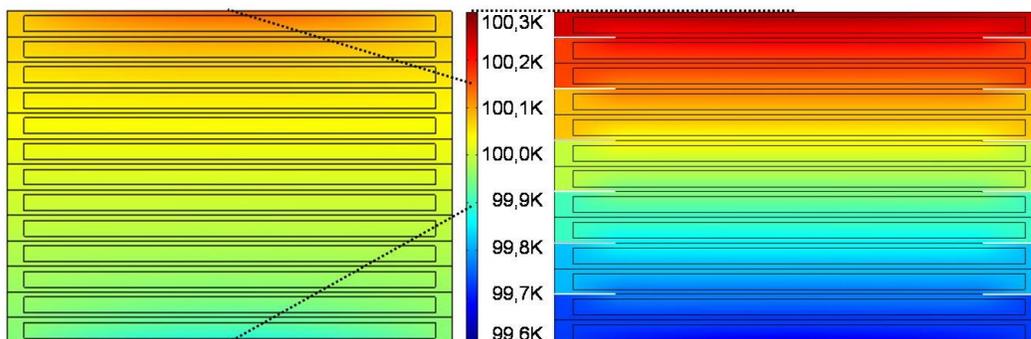


Abbildung 60: Zweidimensionale Simulation des Wärmeflusses normal zur Bandebene im AM-SC 13-fach Stapel. In beiden Simulationen fließt konstant die gleiche Wärmemenge durch den Stapel. Die linke Simulation zeigt einen idealen Stapel, bei welchem die 13 Einzelbänder perfekten Kontakt über die gesamte Breite (4 mm) haben. In der rechten Simulation wurden auf jeder Seite sechs Spalte mit einer Tiefe von jeweils 0,5 mm eingebracht. Die Anordnung der Einbuchtungen im Abstand von zwei Einzelbändern ist willkürlich und hat vernachlässigbaren Einfluss. Zwischen den Simulationen ist eine Temperaturskala zur Orientierung gegeben.

**Fazit: BSCCO-AgAu-Kompositeleiter** Es bleibt festzuhalten, dass die gelöteten Stapel eine bessere thermische und folglich auch elektrische Kopplung zwischen den Einzelbändern besitzen als gesinterte Stapel. In zur Bandebene normalen Richtung ist die gewölbte Querschnittsfläche und die dadurch entstehenden Spalte im Randbereich, für die reduzierte Wärmeleitfähigkeit der AMSC 13-fach Stapel ausschlaggebend. Die Lotkomponente schließt diese Lücke innerhalb der EHTS-Stapel. Dieses Ergebnis bestätigt die Untersuchungen der CERN-Gruppe [100].

In Hochstromzuführungen bewirkt die zusätzliche Lotkomponente eine geringfügige Erhöhung der axialen Wärmeleitung im Vergleich zu den Einzelbändern im relevanten Temperaturbereich von 4 K bis 60 K. Das thermodynamische Verhalten der Stapel, insbesondere der Einfluss der Normalkomponente auf die Stabilität der supraleitenden Kompositstruktur wird im abschließenden Kapitel untersucht.

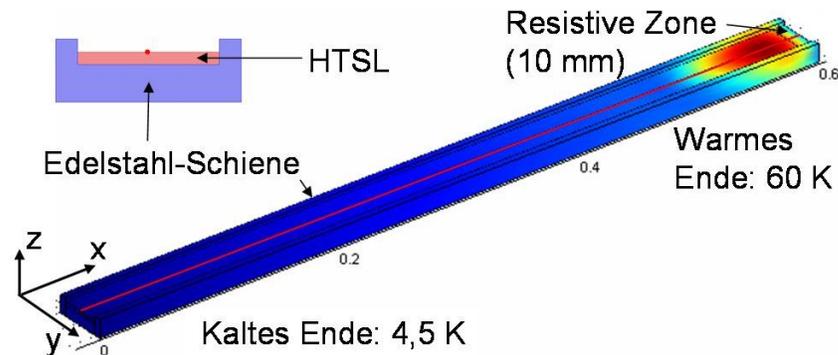


Abbildung 61: Simulation des thermischen Verhaltens eines modellierten Edelstahl-HTSL-Komposits. Links oben ist die vereinfachte Querschnittsfläche zu sehen. Sieben BSCCO-AgAu-Bandleiterstapel sind nebeneinander als homogener, aber anisotroper HTSL-Leiter in ein Edelstahlprofil eingebettet. Das Schrägbild zeigt das Temperaturprofil 20 Sekunden nach Initiierung des Quenches. Hierfür wurde eine 10 mm lange resistive Zone am warmen Ende der Stromzuführung angenommen. Die rote Linie markiert die Orte der gezeigten Temperaturprofile in der Mitte auf der HTSL-Komponente.

## 6 Simulationen

Mit den gemessenen Werten der Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur kann das thermische Verhalten der supraleitenden Kompositstruktur mit FEM detailliert simuliert werden. Anhand zweier Beispiele wird dies im abschließend Kapitel gezeigt.

### 6.1 Anisotrope Wärmeleitfähigkeit im BSCCO-Komposit-System

In Abschnitt 5.4.3 wurde für die AMSC-BSCCO-Bandleiterstapel die Wärmeleitfähigkeit normal zur Banebene diskutiert. Mit der Abschätzung, dass die Wärmeleitfähigkeit in normaler Richtung etwa  $\frac{1}{30}$  der Wärmeleitfähigkeit in Bandrichtung beträgt, kann ein Wärmeleitfähigkeitstensor in der FEM-Simulation verwendet werden.

Die BSCCO-Stapel werden in Hochstromzuführungen eingesetzt. Deshalb soll folgende FEM-Geometrie als Beispiel dienen: 7 Stapel<sup>46</sup> bestehend aus jeweils 13 BSCCO-AgAu-Bändern sind nebeneinander in eine Edelstahlschiene eingelassen. Abb. 61 zeigt die Geometrie und die Randbedingungen der Simulation. Das kalte Ende ist konstant auf 4,5 K, das warme Ende auf 60 K gehalten. Die seitlichen Flächen der Edelstahlschiene sind thermisch isoliert. Als Wärmequelle in der HTSL- und in der Edelstahlkompente soll ohmsche Heizung<sup>47</sup> stufenförmig einsetzen, falls die Temperatur 80 K übersteigt. Unabhängig von der Temperatur soll in einem 10 mm langen Bereich am warmen Ende zu jeder Zeit  $t > 0$  das Edelstahl-HTSL-Komposit resistiv sein. Dies entspricht einem initialen Quenchen der HTSL-Komponente am Ort, wo die kritische Stromdichte am geringsten ist (s. Kapitel 1.1.1). Die Wärmekapazität des BSCCO-AgAu-Kompositensystems wurde nach [101] temperaturabhängig implementiert. Die isotrope

<sup>46</sup>Im weiteren Verlauf als HTSL-Komponente bezeichnet.

<sup>47</sup>Der Strom durch das gezeigte Compositelement soll 5,67kA betragen.

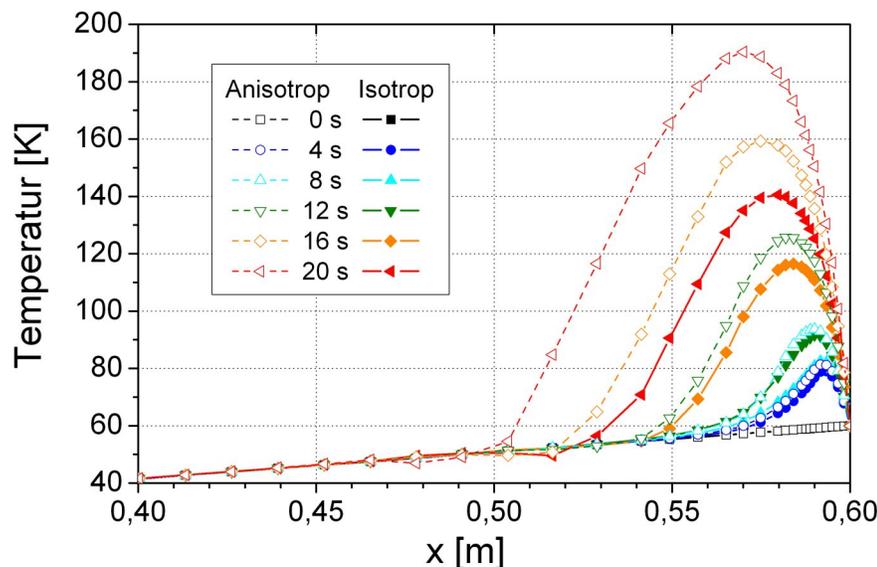


Abbildung 62: Temperaturprofil entlang des Edelstahl-HTSL-Komposits (Markierung in Abb. 61) der Hochstromzuführung. Die ohmsche Heizung und die Quenchausbreitung beeinflussen nur die letzten 10 cm innerhalb der gezeigten 20 s, weshalb nur dieser Ausschnitt entlang der x-Achse gezeigt wird. Zwei Fälle werden verglichen: Anisotrope Wärmeleitfähigkeit der HTSL-Komponente (offene Symbole und gestrichelte Linien) bzw. isotrope Wärmeleitfähigkeit der HTSL-Komponente (gefüllte Symbole und durchgezogene Linien).

Wärmeleitfähigkeit der Edelstahlkomponente wurde durch ein Polynom dritten Grades an vorhandene Messdaten für Edelstahl 304L approximiert. Die Edelstahlschiene wirkt aufgrund ihrer Wärmekapazität als Wärmesenke.

Die typische Zeitskala dieser Anwendung für das Detektieren eines Quenches liegt im Bereich etlicher Sekunden, weshalb die Simulation in fünf Schritten bis maximal 20 Sekunden durchgeführt wurde.

Der Einfluss der anisotropen Wärmeleitfähigkeit der BSCCO-Bandleiterstapel wird in Abb. 62 gezeigt. Zwei Simulationen des Temperaturprofils entlang der in Abb. 61 gezeigten Linie werden verglichen:

1. Isotrope Wärmeleitfähigkeit in der HTSL-Komponente. Die Messwerte für den 13-fach AMSC Stapel, siehe Abb. 54, wurden durch folgende Potenzfunktion im Temperaturbereich  $4\text{ K} < T < 300\text{ K}$  approximiert:

$$\lambda_{isotrop}(T) = -28,2145 + 19,46 \cdot T^{0,3947} \text{ [W/Km]} \quad (44)$$

Die Temperaturprofile zu unterschiedlichen Zeiten sind mit gefüllten Symbolen und durchgezogenen Linien in Abb. 62 dargestellt.

2. Anisotrope Wärmeleitfähigkeit in der HTSL-Komponente. Die Wärmeleitfähigkeit in der Bandedene (x,y-Ebene) entspricht der gemessenen, isotropen Wärmeleitfähigkeit.

Die normale Komponente (z-Achse) ist um einen Faktor 30 reduziert:

$$\lambda_{isotrop} = \lambda_x = \lambda_y = 30\lambda_z \quad (45)$$

Die simulierten Temperaturen sind durch offene Symbole und mit gestrichelten Linien dargestellt.

### 6.1.1 Diskussion

Als generelles Ergebnis der Simulation ist festzuhalten, dass aufgrund der geringen Temperaturleitfähigkeit  $\left(a = \frac{\lambda}{c_F \rho}\right)$  die Quenchausbreitung im Temperaturbereich oberhalb 50 K sehr langsam ist. Dies ist für die HTSL-Materialien allgemein bekannt [8, 102, 103, 104]. Bevor sich eine normalleitende Zone in axialer Richtung ausbreitet und somit einen merklichen Spannungsanstieg über dem Leiter für die Detektion eines Quenches liefert, besteht für HTSL die Gefahr, dass sie lokal bereits durchbrennen.

Wie Abb. 62 weiter zeigt, besteht bis etwa 4 s kein merklicher Unterschied zwischen dem isotropen und dem anisotropen Fall. Innerhalb dieser Zeitspanne wird die Temperatur in der dauerhaft resistiven Zone ( $59 \text{ cm} < x < 60 \text{ cm}$ ) von ursprünglich 60 K auf 80 K angehoben. Im anschließenden Bereich ( $x < 59 \text{ cm}$ ) setzt danach ( $t > 4 \text{ s}$ ) die ohmsche Heizung stufenförmig ein. Klar zu erkennen ist, dass die entsprechenden Temperaturkurven im anisotropen Fall schneller anwachsen als im Fall mit isotroper Wärmeleitfähigkeit. Durch die reduzierte Normalkomponente kann die Wärme nur eingeschränkt an den Edelstahlkörper abgegeben werden. Wie Abb. 61 qualitativ zeigt, bleibt die Edelstahlschiene kalt (unten grün), während die HTSL-Komponente hohe Temperaturen annimmt (oben rot). Durch den stärkeren Temperaturanstieg im anisotropen Fall, nimmt auch der Temperaturgradient in Bandrichtung (x-Achse) zu, was eine schnellere Ausbreitung der normalleitenden Zone bewirkt. So ist die maximale Temperatur nach 20 s im anisotropen Fall bereits auf 190 K angewachsen, während im isotropen Fall etwa 140 K im Maximum vorliegen. Mit zunehmender Zeit wird dieser Unterschied größer.

Eine eindimensionale Simulation würde von unendlich großer Wärmeleitfähigkeit in den transversalen Richtungen ausgehen. Die Abschätzung der maximalen Temperatur würde eine noch viel geringere Temperatur liefern.

Die präsentierte Simulation belegt die Bedeutung über die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit auch in zur Bandebene normaler Richtung. Dass die normal gerichtete Wärmeleitfähigkeitskomponente einen signifikanten Einfluss auf das thermodynamische Verhalten supraleitender Kompositstrukturen hat, wird beispielsweise auch in [105, 106] gezeigt.

## 6.2 Quenchausbreitung in HTS - Kompositleitern

Durch die Möglichkeit die BSCCO- und YBCO-Leiter bei hohen Temperaturen (77 K) einzusetzen, ändern sich auch die Materialeigenschaften maßgeblich, insbesondere wird die Wärmekapazität der Kompositstruktur größer, wenn man die Betriebstemperatur von 4,2 K auf 77 K ändert. Dies hat zur Folge, dass HTSL nicht anfällig gegenüber thermischen Störungen sind, wie dies bei den NTSL der Fall ist, siehe Abschnitt 1.1.4 und [7, 107]. Selbst ein hoher Energieeintrag durch eine thermische Störung, bewirkt nur eine kleine Temperaturänderung.

Gemeinsam mit einer vergleichsweise großen Temperaturmarge<sup>48</sup> bis zur kritischen Temperatur, reicht dieser nicht aus, um eine normalleitende Zone zu etablieren. Diese hohe Stabilität impliziert allerdings auch einen geringen Eigenschutz. Existiert ein normalleitender Bereich, breitet dieser sich nur sehr langsam - typischerweise in der Größenordnung cm/s - aus. Grund, ist wiederum die geringe Temperaturleitfähigkeit. Der Quench bleibt auf eine lokale Zone (cm) für lange Zeit (s) beschränkt, ohne merklich Spannung im Leiter aufzubauen. Durch die weitere ohmsche Erwärmung, besteht die Gefahr, dass sich die Kompositstruktur in einem *Hot Spot* lokal überhitzt.

Betreibt man einen HTSL nahe der kritischen Phasengrenze zur Normalleitung, so ist das thermodynamische Verhalten der Kompositstruktur stark abhängig von der Existenz solcher Hot Spots. In supraleitenden Strombegrenzern wird z.B. der Übergang von Supraleitung in Normalleitung eingesetzt, um Kurzschlussströme zu begrenzen. Im Normalbetrieb leitet der Supraleiter den Nennstrom ohne Widerstand. Im Kurzschlussfall übersteigt der Strom den kritischen Wert des HTSL, der Leiter wird resistiv und der Stromfluss wird schnell und effektiv begrenzt [108, 109]. YBCO-Bänder, nur mit einer Silberdeckschicht stabilisiert (s. Abschnitt 5.3.2), sind hierfür gut geeignet, da sie im normalleitenden Zustand einen hohen Widerstand besitzen. Wichtig dabei ist, dass der HTSL auf der gesamten Länge resistiv wird und keine Hot Spots bildet. Eine bestimmte Silberschichtdicke ist deshalb notwendig, um Schwachstellen im YBCO, die lokal die Stromtragfähigkeit einschränken, zu überbrücken.

Anhand folgender FEM-Simulation wird der Einfluss unterschiedlicher Silberschichtdicken auf das thermodynamische Verhalten von YBCO-Bandleitern im Falle eines kritischen Überstroms untersucht. Eine eindimensionale Simulation ist ausreichend, da die Zeitkonstante der normalen Wärmeleitungs Komponente, aufgrund der geringen Banddicke, um eine Größenordnung geringer ist als die Zeitkonstante der Ausbreitung in Bandrichtung [88].

Letztlich bleibt die zeitabhängige Wärmeleitungsgleichung (8) zu lösen, wobei sämtliche Materialdaten als temperaturabhängig angenommen werden und eine analytische Lösung deshalb nicht mehr möglich ist. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit und des elektrischen Widerstandes der Probe TH7 liegen zugrunde. Die Wärmekapazität wird durch die Hastelloyschicht dominiert und mit folgender Formel unter Berücksichtigung der Literaturdaten für Nickel und anderer Nickelsuperlegierungen [3, 110], abgeschätzt:

$$c_P(T) = \left( \frac{1}{0,0005T^3} + \frac{1}{400 + 0,13T} \right)^{-1} \text{ [J/kgK]} \quad (46)$$

Ausgangstemperatur ist 77 K, da das YBCO-Band in flüssigen Stickstoff eingetaucht sein soll. Die Wärmeabfuhr an der Oberfläche durch Blasen- und Filmsieden ist gering [111] im Vergleich zur Wärmeerzeugung, wenn sich ein Hot Spot formiert hat. Die Messdaten der Wärmeleitfähigkeit des Kompositbandes TH7 können für  $T > 77$  K etwa linear mit

$$\lambda(T) = 6,464 + 0,018T \text{ [W/Km]} \quad (47)$$

approximiert werden, siehe Abb. 47. Der elektrische Widerstand des Kompositbandes wurde ebenfalls für  $T > T(I_c)$  näherungsweise linear<sup>49</sup> angenommen.

$$\rho_{TH7}(T) = 2,17 \cdot 10^{-7} + 6,26 \cdot 10^{-9}T \text{ [\Omega m]} \quad (48)$$

<sup>48</sup>Für NTSL ist diese im Bereich 1 K, für HTS in der Größenordnung 10 K.

<sup>49</sup>Tatsächlich ist eine Parallelschaltung dreier, linearer Widerstände genauer, siehe [88].

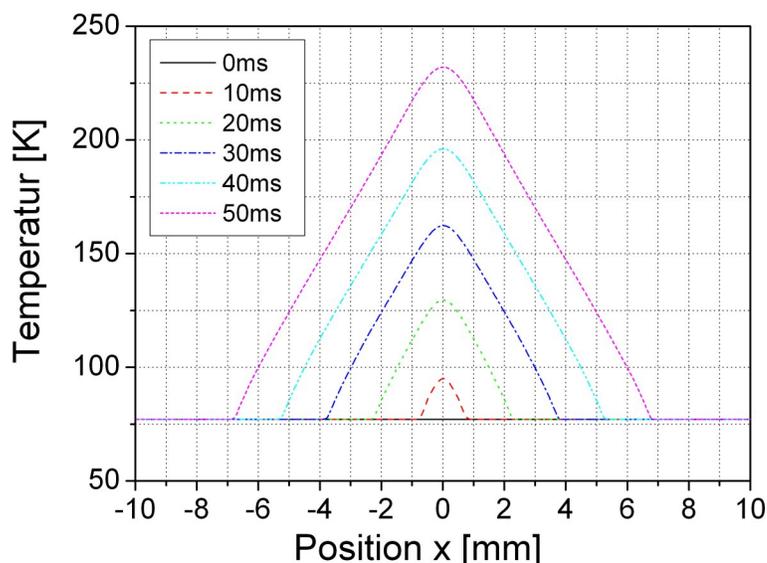


Abbildung 63: Simulation der Ausbreitung einer normalleitenden Zone (Hot Spot) im YBCO-TH7-Kompositband. Das Temperaturprofil um die schwache Stelle  $x = 0$  (Ausdehnung der resistiven Zone =  $30 \mu\text{m}$ ) ist in Schritten von 10 ms bis maximal 50 ms gezeigt. Ein konstanter Strom (100 A) erzeugt ohmsche Wärme, die angrenzenden Bereiche werden für  $T > 79 \text{ K}$  ebenfalls resistiv. Bevor sich der Quench merklich ausbreitet (Größenordnung: cm/s), ist im Zentrum des Hot Spots die Temperatur auf etliche 100 K angewachsen.

Entscheidend, ob ein Hot Spot entsteht, ist der Quotient aus Wärmeleitfähigkeit, elektrischem Widerstand und die Differenz aus Transportstrom und kritischem Strom, siehe Abschnitt 1.1.3. Wobei für HTSL der Quellterm  $G(T)$  (s. Gl. (7)) nicht mehr linear angenommen werden kann [104, 107]. Unter der Annahme, dass der Strom vollständig in die Silber- und Hastelloyschicht kommutieren muss, fließen konstant 100 A durch den resistiven Bereich.

### 6.2.1 Diskussion

Für das simulierte Band TH7 ist eine normalleitende HTSL-Schwachstelle von  $30 \mu\text{m}$  Länge<sup>50</sup> ausreichend, um einen Quench zu erzeugen. Das YBCO-Band TH4 mit deutlich höherer Silberdeckschicht, würde einen lokalen HTSL-Defekt dieser Größe ohne Ausbildung eines Hot Spots verkraften, d.h. der Wärmefluss weg von der schwachen Stelle ist größer als die erzeugte Wärme. Im Band TH7 werden durch die größere ohmsche Erwärmung, die angrenzenden Bereiche stufenförmig für  $T > 79 \text{ K}$  ebenfalls resistiv. Wie das eindimensionale Temperaturprofil in Abb. 63 zeigt, bildet sich lokal ein Hot Spot, der sich mit einer Geschwindigkeit von etwa  $15 \text{ cm/s}$  in Bandrichtung ausbreitet. Der Temperaturgradient beträgt in der gezeigten Simulation mehr als  $20 \text{ K/mm}$ . Nach 50 ms wird bereits eine Temperatur im Zentrum des Hot Spots von  $230 \text{ K}$  erreicht. Die thermische Zerstörung des Kompositleiters folgt umgehend.

<sup>50</sup>Abschätzung durch Abb. 6 in [2].

Die gezeigte Simulation bestätigt somit das experimentelle Ergebnis [87] für YBCO-Bandleiter mit inhomogener Stromdichteverteilung und geringer Stabilisierung. Zur Überbrückung von Hot Spots, die zwangsläufig bei lokal reduzierten kritischen Stromdichten auftreten, ist eine ausreichende Stabilisierung notwendig, um Ströme zu verkraften, die geringfügig oberhalb des lokalen kritischen Wertes liegen. Im sogenannten Strombegrenzungsfall, d.h. im Falle eines Kurzschlussstroms, der deutlich höher ist als der kritische Strom des Kompositbandes, spielen lokale Variationen keine Rolle mehr [112]. Das Kompositband ist auf der gesamten Länge resistiv, es baut dadurch einen großen Widerstand auf und begrenzt den Kurzschlussstrom. In diesem Fall ist keine Wärmeleitung in Bandrichtung zu berücksichtigen, wie in [88] gezeigt wurde.

Eine Berechnung der minimalen Propagationszone, wie in Abschnitt 1.1.3, ist für HTSL nicht möglich, da die Widerstandskurve zusätzlich temperaturabhängig und der Temperaturbereich der Stromumverteilung größer wird. Obige Simulation liefert jedoch eine grobe Abschätzung, welche Defektausdehnung noch akzeptabel in Relation zur Stabilisierung ist. Werden die YBCO-Bandleiter zusätzlich durch Cu stabilisiert, siehe Abschnitt 5.3.1, sind diese, genauso wie silberstabilisierte BSCCO-Leiter, stabil gegenüber jeglicher Störung [113]. Man spricht von adiabatischer Stabilität, wenn keine Störung groß genug ist, um eine normalleitende Zone überhaupt zu erzeugen. In obigem Beispiel war die Probe TH4 kryostabil, d.h. die ohmsche Wärme in der normalleitenden, initialen Zone kann durch Wärmeleitung und Kühlung durch das Stickstoffbad kompensiert werden.

Sollte dennoch ein Quench auftreten, beispielsweise weil die kritische Stromdichte lokal überschritten wird (Probe TH7), reicht die thermische Ausbreitung des Quenches in HTSL für Temperaturen über 20 K nicht aus, um den Leiter gegen thermische Zerstörung zu schützen. Die Energie, erzeugt durch den anhaltenden resistiven Stromfluss, getrieben durch die Induktivität in Magneten bzw. bis zum Abschalten der Anwendung, wird lokal in Wärme umgesetzt. Beide gezeigten Simulationen bestätigen dieses Verhalten. Neuartige Schutzmechanismen werden für HTSL-Magnete gefordert [113].

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Wärmeleitfähigkeit bietet nicht nur Einblick in das Verhalten der Ladungsträger beim Übergang von Normalleitung in Supraleitung, sondern ist auch für die Stabilität technischer Leiter von entscheidender Bedeutung. Wenn es gilt hohe Ströme stabil zu leiten, ist eine parallele Anordnung bestehend aus einem Supraleiter und einem reinen, normalleitenden Metall zu wählen. Die Wärmeleitfähigkeit dieser supraleitenden Kompositleiter wurde in der vorliegenden Arbeit im Temperaturbereich von 4 K bis 300 K untersucht.

Um die prinzipiellen Unterschiede in der Wärmeleitung verschiedener Materialien besser einordnen zu können, wurde zunächst die Theorie der Wärmeleitung betrachtet und exemplarische Messungen an reinen Supraleiter-Proben, Metallen und Legierungen gezeigt.

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde ein *Physical Property Measurement System* (PPMS) verwendet. Ausgestattet mit verschiedenen Messoptionen kann mit dieser Apparatur eine Vielzahl physikalischer Größen getestet werden. Die Option für thermische Transporteigenschaften erlaubt die Messung der Wärmeleitfähigkeit nach der Axialen-Wärmefluss-Methode. Diese Messmethode, die Apparatur und die Randbedingungen wurden ausführlich im experimentellen Teil der Arbeit diskutiert, sowie auftretende Fehlerquellen berücksichtigt. Im Kapitel Probenpräparation wurden Details zur technischen Realisierung bereitgestellt. Nach Möglichkeit wurde die Vierpunktconfiguration zur Messung verwendet, um Fehler durch die Zuleitungen und Kontaktwiderstände zu vermeiden. Die Verwendbarkeit der Messapparatur wurde anhand von Messungen an Referenzmaterialien demonstriert.

Neben der temperaturvariablen Wärmeleitfähigkeitsmessung konnte auch der elektrische Widerstand der selben Probe bestimmt werden. Anhand dieser Widerstandsdaten wurde der elektronische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit durch das Wiedemann-Franz-Gesetz ermittelt.

Gemeinsam mit der Messung der Wärmeleitfähigkeit eröffnet dies die Möglichkeit, die Kopplung zwischen Phononen und Ladungsträgern zu studieren und daran grundlegende Parameter der Supraleiter zu testen. Eine Schwierigkeit dabei ist stets die geringe Größe supraleitender Einkristalle.

Eine exemplarische Messung an Niob verdeutlichte das typische Verhalten von Elementsupraleitern, nämlich die von Elektronen geprägte Wärmeleitfähigkeit. Um die Wärmeleitfähigkeit im normalleitenden und im supraleitenden Zustand zu unterscheiden, wurden Messungen im Magnetfeld bis maximal 9 T durchgeführt. Im supraleitenden Zustand ist die Wärmeleitfähigkeit stark vermindert, da die Elektronen zu Cooperpaaren kondensiert sind und nicht mehr für den Wärmetransport zur Verfügung stehen.

Da  $MgB_2$ -Kompositdrähte ausführlich untersucht wurden, war es naheliegend auch  $MgB_2$  in Reinform zu messen. Die Wärmeleitfähigkeit von  $MgB_2$  ist vergleichbar mit der von Legierungen, da die Elektron-Defekt-Streuung das Verhalten nicht nur bei tiefen Temperaturen, sondern über den gesamten Temperaturbereich bestimmt. Der Reinheitsgrad und vorallem die Porosität gesinterter Proben sind deshalb ausschlaggebend für die Wärmeleitfähigkeit.

Die Wärmeleitfähigkeit von  $YBCO$  und  $BSCCO$  ist sehr viel geringer als in reinen Metallen oder Legierungen, da die Ladungsträgerdichte sehr klein ist. Folglich dominieren Phononen den Wärmeleitungsmechanismus. Unterhalb der kritischen Temperatur bewirken jedoch auch die Ladungsträger einen deutlichen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit, so daß ein Maximum durchlaufen wird. Im supraleitenden Zustand ohne äußeres Magnetfeld ist die Wärmeleitfähigkeit größer als mit äußerem Feld. Das angelegte Magnetfeld war nicht hoch genug, um den

supraleitenden Zustand zu zerstören, jedoch befand sich die Probe im gemischten Zustand (*Shubnikov-Phase*). Die magnetischen Flussschläuche wirken somit als Streuzentren für die Phononen und für die Ladungsträger und reduzieren dadurch die Wärmeleitfähigkeit.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit an reinen Supraleitern ist ein interessantes Feld für Untersuchungen, beispielsweise an reinen  $MgB_2$ -Proben, wo die Zweibandstruktur des Supraleiters offensichtlich wird. Die vorliegende Arbeit konzentrierte sich mehr auf die Untersuchung supraleitender Kompositstrukturen.

Für diese supraleitenden Kompositstrukturen stellte sich generell heraus, dass die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur durch Parallelschaltung der einzelnen Wärmewiderstände gut modelliert werden kann. Die Verwendung von Literaturdaten der Einzelkomponenten liefert akzeptable Abschätzungen für die Wärmeleitfähigkeit der Kompositstruktur. Für supraleitende Kompositssysteme ist allerdings der Temperaturbereich unterhalb 100 K interessant. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit in diesem Bereich bleibt unumgänglich, da die Reinheiten der metallischen Komponenten in der Regel unbekannt sind bzw. sich während des Herstellungsprozesses signifikant ändern können. Die Ausbildung einer Reaktionsschicht zwischen Metallkomponente und Supraleiter oder zwischen unterschiedlichen Metallkomponenten wird durch die teilweise hohen Temperaturen während des Herstellungsprozesses begünstigt. So zeigen beispielsweise  $MgB_2$ -Drähte eine Reaktionsschicht zwischen dem  $MgB_2$ -Kern und der *Fe*-Hülle. Diese Reaktionsschichten zeichnen sich durch hohe Defektkonzentrationen aus, wodurch die Wärmeleitfähigkeit deutlich reduziert wird.

Die HTSL-Kompositssysteme zeigen das gleiche Verhalten: Die Wärmeleitfähigkeit der Silberdeckschicht der *YBCO*-Bänder ist stark vom Reinheitsgrad abhängig. Beidseitiges Sputtern wie es bei den *Superpower*-Bändern angewendet wird, erzeugt eine reinere Ag-Schicht als Aufdampfen. Mit zunehmender Ag-Schichtdicke steigt auch der Reinheitsgrad und somit die Wärmeleitfähigkeit an der Stelle des Leitfähigkeitsmaximums an, was wiederum ein Beweis für eine unreine Reaktionsschicht ist.

Mit zusätzlichen Komponenten zur mechanischen, elektrischen und thermischen Stabilisierung kann die Wärmeleitfähigkeit der *YBCO*-Bänder über Größenordnungen variabel eingestellt werden. Verwendet man für die metallische Komponente das Wiedemann-Franz-Gesetz, so ermöglicht die Messung der Wärmeleitfähigkeit direkt eine Aussage über die Qualität der elektrischen Stabilisierung. Eine Messung des elektrischen Widerstandes kann dies im Falle der HTSL nicht mehr leisten, da die Supraleitung bereits für vergleichsweise hohe Temperaturen einsetzt und somit den Temperaturbereich des elektrischen Restwiderstandes überdeckt. Dies ist ein bedeutender Aspekt der Wärmeleitfähigkeitsmessung, der ihren vielseitigen Nutzen unterstreicht.

Am BSCCO-AgAu-Kompositssystem wurde die Wärmeleitfähigkeit einzelner Bänder, gelöteter und gesinterter Bandleiterstapel sowie die Wärmeleitfähigkeit normal zur flachen Bandleiterschicht untersucht.

Eine hohe Wärmeleitfähigkeit zwecks guter Stabilisierung steht hier in Konkurrenz zu einer gewünschten niedrigen Wärmeleitfähigkeit aufgrund der Verwendung als Bauteil in einer Hochstromzuführung für supraleitende Anwendungen. Die goldlegierte Silbermatrix stellt einen idealen Kompromiss dar, da die Defektstreuung aufgrund der Goldatome die Wärmeleitfähigkeit deutlich reduziert. Die weitere Verarbeitung der Einzelbänder zu Bandleiterstapel durch Löten, ändert die Wärmeleitung nur geringfügig. Hier zeigte sich, dass eine Modellierung der Kompositleiter durch die Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Komponenten unzurei-

chend ist. Durch den Lötvorgang treten Diffusionsprozesse auf, die eine starke Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit verglichen mit dem reinen Lot bewirken. Folglich kann auf eine gute Lötverbindung der Einzelbänder geschlossen werden. Im Gegensatz hierzu verhalten sich gesinterte Stapel wie ihre Einzelbänder.

Die Messungen der Wärmeleitfähigkeit normal zur Leiterebene unterstreichen die Aussage, daß die gelöteten Stapel einen besseren Kontakt zwischen den einzelnen Bändern besitzen als die gesinterten. Außerdem zeigten die Messungen der Wärmeleitfähigkeit normal zur Bandebene, dass das Modell der parallelen und seriellen Schaltung von Wärmewiderständen nicht mehr ausreichend ist, wenn die Abmessungen der einzelnen Komponenten in der gleichen Größenordnung sind wie die äußeren Abmessungen. Bei diesen Messungen kann nicht mehr von axialem Wärmefluss ausgegangen werden. Jedoch sind sie trotzdem wertvoll, da sie eine obere Abschätzung der Normalkomponente liefern. Die Wärmeleitfähigkeit normal zur Bandebene ist mindestens um einen Faktor 20 kleiner als die Leitfähigkeit in Bandrichtung.

Die Auswirkungen dieser Messergebnisse wurden abschließend in FEM-Simulationen dargestellt. Das Beispiel mit anisotroper Wärmeleitfähigkeit im BSCCO-AgAu-Kompositsystem zeigt, dass eine genauere Abschätzung der zu erwartenden, maximalen Temperaturen im Falle eines Versagens des Supraleiters dadurch möglich ist.

Für YBCO-Bänder bei 77 K, die nur durch die Silberdeckschicht stabilisiert sind, konnte das thermodynamische Verhalten für Hot Spots simuliert werden. Anhand dieser Modellierung wurde die eingangs getätigte Aussage, dass Supraleiter nur in Form von Kompositen technisch relevante Ströme tragen können, auch für diese HTS-Leiter klar bestätigt.

Zur Beschreibung des transienten Verhaltens der HTSL-Kompositsysteme sowie für deren Auslegung, um einen stabilen Betrieb zu gewährleisten, ist die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit unverzichtbar. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, reichen dafür einfache Modellierungen mit Literaturdaten nicht aus, weshalb eine Messung auch in Zukunft unumgänglich bleibt.

## Literatur

- [1] P. Komarek, *Hochstromanwendungen der Supraleitung*. Stuttgart: Teubner Studienbücher, 1995.
- [2] D. Larbalestier, A. Gurevich, D. Feldmann, and A. Polyanskii, "High- $T_C$  superconducting materials for electric power applications," *Nature*, vol. 414, pp. 368–377, 2001.
- [3] Y. Touloukian, "Thermophysical properties of matter," Thermophysical Property Research Center, Purdue University, CINDAS LLC.
- [4] U. Hammerschmidt, "Qualifizierung eines Referenzmaterials als Gebrauchsnorm für die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda \approx 0,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ," Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Tech. Rep., 30.Sept. 2002, Abschlussbericht.
- [5] A. Kantrowitz and Z. Stekly, "A new principle for the construction of stabilized superconducting coils," *Applied Physics Letters*, vol. 6, no. 3, pp. 56–57, 1965.
- [6] Z. Stekly, "Behavior of superconducting coil subjected to steady local heating within the windings," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 1, pp. 324–333, 1966.
- [7] M. N. Wilson, *Superconducting Magnets*. Oxford University Press, 1983.
- [8] L. Dresner, *Stability of Superconductors*. New York: Plenum Press, 1995.
- [9] B. Maddock, G. James, and W. Norris, "Superconductive composites: heat transfer and steady state stabilization," *Cryogenics*, pp. 261–273, 1969.
- [10] A. Martinelli and S. Wipf, "Investigation of cryogenic stability and reliability of operation of  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  coils in helium gas environment," *Proc. Appl. Superconductivity Conf.*, 1972, Annapolis, New York.
- [11] W. Buckel and R. Kleiner, *Supraleitung*, 6th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [12] B. Seeber, Ed., *Handbook of Applied Superconductivity*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1998.
- [13] A. Abrikosov, "On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group," *J. Exptl. Theoret. Phys., USSR*, vol. 32, pp. 1442–1452, 1957, English transl.: Soviet Physics JETP vol 5, number 6, 1174–1182 (1957).
- [14] U. Eckmann and H. Träuble, "The direct observation of individual flux lines in type II superconductors," *Physics Letters*, vol. 24A, no. 10, pp. 526–527, 1967.
- [15] F. Silsbee, "A note on electrical conduction in metals at low temperatures," *Washington Academy of Sciences*, vol. 6, pp. 597–602, 1916.
- [16] Y. Kim, C. Hempstead, and A. Strnad, *Phys. Rev.*, vol. 129, p. 528, 1963.
- [17] C. Bean, "Magnetization of hard Superconductors," *Physical Review Letters*, vol. 8, no. 6, p. 250, 1962.

- [18] P. Anderson and Y. Kim, “Hard Superconductivity: Theory of the Motion of Abrikosov Flux Lines,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 36, p. 39, 1964.
- [19] H. Carslaw and J. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd ed. Oxford University Press, 1959.
- [20] R. Heller et al., “Experimental results of a 68 kA high temperature superconductor current lead demonstrator for the ITER magnet system,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 15, 2005.
- [21] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*. Universität Heidelberg, 2001, Skript zur Vorlesung SS01.
- [22] R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*. Oxford University Press, 1976.
- [23] P. Drude, “The electron theory of metals,” *Ann. Phys.*, vol. 1, pp. 566–613, 1900.
- [24] A. Sommerfeld, “The electron theory of metals on the basis of Fermi statistics,” *Z. Phys.*, vol. 47, pp. 1–32, 1928.
- [25] G. Wiedemann and R. Franz, “The thermal conductivity of metals,” *Ann. Phys.*, vol. 89, pp. 497–531, 1853.
- [26] J. Ziman, *Electrons and Phonons*. Oxford: University Press, 1960.
- [27] M. Ausloos and M. Houssa, “Thermal conductivity of unconventional superconductors: a probe of the order parameter symmetry,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 12, pp. R103–R114, 1999.
- [28] A. V. Sologubenko, N. D. Zhigadlo, J. Karpinski, and H. R. Ott, “Thermal conductivity of Al-doped  $MgB_2$ : Impurity scattering and the validity of the Wiedemann-Franz law,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 184523, 2006.
- [29] C. Uher, *Thermal conductivity of high-temperature superconductors*, ser. Physical properties of high temperature superconductors. World Scientific, vol. III.
- [30] M. Sutherland et al., “Thermal conductivity across the phase diagram of cuprates: Low-energy quasiparticles and doping dependence of the superconducting gap,” *Physical Review B*, vol. 67, p. 174520, 2003.
- [31] N.V. Zavaritskii et al., *Sov. Phys.-JETP Lett.*, vol. 48, p. 242, 1988.
- [32] K.-P. Weiss, “Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes der  $CuO_2$ -Ebenen von Sauerstoffordnung und Druck in  $RBa_2Cu_3O_x$  mit ( $R = Y, Nd$ ),” Dissertation, 2003, wissenschaftliche Berichte FZKA 6926.
- [33] C. Uher, Y. Liu, and F. Whitaker, “The Peak in the Thermal Conductivity of Cu-O Superconductors: Electronic or Phononic Origin?” *Journal of Superconductivity*, vol. 7, no. 2, pp. 323–329, 1994.

- [34] R. Yu, M. Salamon, J. P. Lu, and W. Lee, "Thermal conductivity of an untwinned  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystal and a new interpretation of the superconducting-state thermal transport," *Physical Review Letters*, vol. 69, no. 9, pp. 1431–1434, 1992.
- [35] S. Dorbolo and M. Ausloos, "Quasiparticle contribution to heat carriers relaxation time in  $DyBa_2Cu_3O_{7-x}$  from heat diffusivity measurements," *Physical Review B*, vol. 64, p. 184521, 2001.
- [36] P. J. Hirschfeld and W. O. Putikka, "Theory of thermal conductivity in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3909–3912, Oct 1996.
- [37] X. Sun, S. Ono, X. Zhao, Z. Pang, Y. Abe, and Y. Ando, "Doping dependence of phonon and quasiparticle heat transport of pure and Dy-doped  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  single crystals," *Physical Review B*, vol. 77, p. 094515, 2008.
- [38] K. Goodson and M. Flik, "Electron and phonon thermal conduction in epitaxial high Tc superconducting films," *Journal of Heat Transfer*, vol. 115, pp. 17–25, 1993, transactions of the ASME.
- [39] J. Ehrenberg, J. Bock, and G. Brommer, "Verfahren zur Herstellung einer Spule aus einem Hochtemperatursupraleitermaterial und Hochtemperatursupraleitende Spule mit geringem Wechselstromverlust," Europäische Patentschrift, 1998, eP 1 023 738 B1.
- [40] S. Castellazzi et al., "Thermal conductivity of a BSCCO(2223) c-oriented tape: a discussion on the origin of the peak," *Physica C*, vol. 273, pp. 314–322, 1997.
- [41] J. Bardeen, G. Rickayzen, and L. Tewordt, *Phys. Rev.*, vol. 113, p. 982, 1959.
- [42] L. Tewordt and T. Wölkhausen, *Solid State Commun.*, vol. 70, p. 839, 1989.
- [43] T. Prikhna, W. Gawalek, Y. Savchuk, and et al., "High-pressure synthesis of  $MgB_2$  with addition of Ti," *Physica C*, vol. 402, pp. 223–233, 2004.
- [44] M. Putti, V. Braccini, E. G. d'Agliano, F. Napoli, I. Pallecchi, A. Siri, P. Manfrinetti, and A. Palenzona, "Thermal conductivity of  $MgB_2$  in the superconducting state," *Physical Review B*, vol. 67, p. 064505, 2003.
- [45] T. Muranaka, J. Akimitsu, and M. Sera, "Thermal transport properties of  $MgB_2$ ," *Physical Review B*, vol. 64, p. 020505(R), 2001.
- [46] M. Schneider et al., "Heat and charge transport properties of  $MgB_2$ ," *Physica C*, vol. 363, pp. 6–12, 2001.
- [47] E. Bauer, C. Paul, S. Berger, S. Majumdar, H. Michor, M. Giovannini, A. Saccone, and A. Bianconi, "Thermal conductivity of superconducting  $MgB_2$ ," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, pp. L487–L493, 2001.
- [48] A. V. Sologubenko, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski, and H. R. Ott, "Thermal conductivity of single-crystalline  $MgB_2$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 1, p. 014504, Jun 2002.

- [49] G. Springer, "Thermal conductivities of unidirectional materials," *Journal of Composite Materials*, vol. 1, no. 2, pp. 166–173, 1967.
- [50] U. Hammerschmidt, "Guarded Hot-Plate (GHP) Method: Uncertainty Assessment," *International Journal of Thermophysics*, vol. 23, no. 6, 2002.
- [51] S. Gustafsson, E. Karakacki, and M. Khan, "Transient hot-strip method for simultaneously measuring thermal conductivity and thermal diffusivity of solids and fluids," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 12, pp. 1411–1421, 1979.
- [52] S. Gustafsson, "Transient hot strip techniques for measuring thermal conductivity and thermal diffusivity," *The Rigaku Journal*, vol. 4, no. 1/2, 1987.
- [53] U. Hammerschmidt and V. Meier, "New Transient Hot-Bridge Sensor to Measure Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity and Volumetric Specific Heat," *International Journal of Thermophysics*, vol. 27, no. 3, 2006.
- [54] W. Parker, R. Jenkins, C. Butler, and G. Abbott, "A flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, p. 1679, 1961.
- [55] Quantum Design, "Thermal Transport Option Users Manual," QD Physical Property Measurement System.
- [56] O. Maldonado, "Pulse method for simultaneous measurement of electric thermopower and heat conductivity at low temperatures," *Cryogenics*, vol. 32, no. 10, pp. 908–912, 1992.
- [57] Q. Design, "Application note," online QD Physical Property Measurement System.
- [58] M. Süsser, "Kryogene Temperaturmessung," ITP interne Präsentation, 2005.
- [59] Epoxy Technology Inc., "Technical data sheet, EPO-TEK H20E," [www.EPOTEK.com](http://www.EPOTEK.com).
- [60] Emerson & Cuming, "Technical data sheet, STYCAST 2850FT," [www.emersoncuming.com](http://www.emersoncuming.com).
- [61] G. Hartwig, *Polymer Properties at Room and Cryogenic Temperatures*. New York: Plenum Press, 1994.
- [62] A. Nyilas, K.-P. Weiss, and M. Schwarz, "Final Report on ITER Cryogenic Testing Collaboration Task between CEA Grenoble and Forschungszentrum Karlsruhe," FZKA, Tech. Rep., Dez. 2006, Contract FU06-CT - 2004-00176; EFDA 04-1216.
- [63] Quantum Design, Referenzdaten einer Nickelprobe, persönliche Mitteilung, 18.1.2006.
- [64] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride," *Nature*, vol. 410, pp. 63–64, 2001.
- [65] C. Buzea and T. Yamashita, "Review of the superconducting properties of  $MgB_2$ ," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 14, pp. R115–R146, 2001.

- [66] P. Canfield, S. Bud'ko, and D. Finnemore, "An overview of the basic physical properties of  $MgB_2$ ," *Physica C*, vol. 385, pp. 1–7, 2003.
- [67] M. Eisterer, "Magnetic properties and critical currents of  $MgB_2$ ," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 20, pp. R47–R73, 2007.
- [68] K. Vinod, R. Kumar, and U. Syamaprasad, "Prospects for  $MgB_2$  superconductors for magnet application," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 20, pp. R1–R13, 2007.
- [69] S. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X. Wang, S. Zhou, M. Ionescu, H. Liu, P. Munroe, and M. Tomsic, "Enhancement of the critical current density and flux pinning of  $MgB_2$  superconductor by nanoparticle SiC doping," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 18, pp. 4319–4321, 2002.
- [70] B. Liu, "Improvement of current carrying capability of  $MgB_2$  wires by optimised preparation and doping," persönliche Mitteilung, ITP.
- [71] S. Schlachter, A. Frank, B. Ringsdorf, H. Orschulko, B. Obst, B. Liu, and W. Goldacker, "Suitability of sheath materials for  $MgB_2$  powder-in-tube superconductors," *Physica C*, vol. 445–448, pp. 777–783, 2006.
- [72] S. Soltanian, X. Wang, J. Horvat, A. Li, H. Liu, and S. Dou, "Improvement of critical current density in the  $Cu/MgB_2$  and  $Ag/MgB_2$  superconducting wires using the fast formation method," *Physica C*, vol. 382, pp. 187–193, 2002.
- [73] B.A. Glowacki et al., "Composite  $Cu/Fe/MgB_2$  superconducting wires and  $MgB_2/YSZ/Hastelloy$  coated conductors for ac and dc applications," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 16, pp. 297–305, 2003.
- [74] C. Grovenor, L. Goodsir, C. Salter, P. Kovac, and I. Husek, "Interfacial reactions and oxygen distribution in  $MgB_2$  wires in Fe, stainless steel and Nb sheaths," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 17, pp. 479–484, 2004.
- [75] S. Jin, H. Mavoori, C. Bower, and R. van Dover, "High critical currents in iron-clad superconducting  $MgB_2$  wires," *Nature*, vol. 411, pp. 563–565, 2001.
- [76] M. Ahoranta, J. Lehtonen, and P. Kováč, "Feasibility of iron-sheathed  $MgB_2$  wires for magnet applications," *Physica C*, vol. 400, pp. 89–96, 2004.
- [77] A. Pan, S. Zhou, H. Liu, and S. Dou, "Direct visualization of iron sheath shielding effects in  $MgB_2$  superconducting wires," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 16, pp. L33–L36, 2003.
- [78] A. Stenvall, A. Korpela, R. Mikkonen, and G. Grasso, "Stability considerations of multifilamentary  $MgB_2$  tape," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 184–189, 2006.
- [79] S.K. Chen et al., "Effect of heating rates on superconducting properties of pure  $MgB_2$  carbon nanotube- and nano-SiC-doped in situ  $MgB_2/Fe$  wires," *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 182504, 2005.
- [80] S.X. Dou et al., "Alignment of carbon nanotube additives for improved performance of magnesium diboride superconductors," *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 785–788, 2006.

- [81] J. Kim, W. Yeoh, M. Qin, X.Xu, S. Dou, P. Munroe, H. Kumakura, T. Nakane, and C. Jiang, "Enhancement of in-field  $J_c$  in  $MgB_2/Fe$  wire using single- and multiwalled carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 122510, 2006.
- [82] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. McEuen, "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 87, no. 21, p. 215502, 2001.
- [83] E. Martinez, E. Young, M. Bianchetti, O. Munoz, S. Schlachter, and Y. Yang, "Quench onset and propagation in Cu-stabilized multifilament  $MgB_2$  conductors," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 21, p. 025009, 2008.
- [84] S. Schlachter, A. Frank, W. Goldacker, B. Liu, H. Orschulko, B. Ringsdorf, and A. Will, "Filament microstructure and superconducting properties of  $MgB_2$  wires with thin filaments," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 17, no. 2, pp. 2842–2845, 2007.
- [85] J. Bednorz and K. Müller, "Possible high Tc Superconductivity," *Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter*, vol. 64, pp. 189–193, 1986.
- [86] N. Heinig, R. Redwing, J. Nordman, and D. Larbalestier, "Strong to weak coupling transition in low misorientation angle thin film  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  bicrystals," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 2, pp. 1409–1417, 1999.
- [87] C. Schacherer, M. Noe, A. Kudymow, and M. Schwarz, "Comparison of quench behaviour of different coated conductors," *AIP Conference Proceedings*, vol. 986, no. 1, pp. 494–501, 2008. [Online]. Available: <http://link.aip.org/link/?APC/986/494/1>
- [88] M. Schwarz, C. Schacherer, K.-P. Weiss, and A. Jung, "Thermodynamic behaviour of a coated conductor for currents above  $I_c$ ," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 5, 2008.
- [89] H. Fujishiro, M. Ikebe, K. Noto, T. Sasaoka, and K. Nomura, "Thermal and electrical properties of Ag-Au and Ag-Cu alloy tapes for metal stabilizers of oxide superconductors," *Cryogenics*, vol. 33, no. 11, pp. 1086–1090, 1993.
- [90] H.P. Yi et al., "Effect of alloying additions to Ag on thermal conductivity, electrical and mechanical properties of Ag-sheathed Bi-2223 tapes," *Physica C*, pp. 1176–1180, 2005.
- [91] R. Crisp and J. Rungis, "Thermoelectric power and thermal conductivity in the silver-gold alloy system from 3-300°K," *Phil. Mag.*, vol. 22, pp. 217–236, 1970.
- [92] M. Putti, E. Bellingeri, C. Ferdeghini, G. Grasso, S. Roncallo, D. Mazzone, G. Zanicchi, and M. Rikel, "The thermal conductivity of silver and silver alloy sheaths for Bi-2223 tapes," *Physica C*, pp. 1835–1838, 2002.
- [93] R. Wesche and A. Fuchs, "Design of superconducting current leads," *Cryogenics*, vol. 34, no. 2, pp. 145–154, 1994.
- [94] R. Heller et al., "Development program of a 60kA current lead using high temperature superconductors," *IEEE Trans. on Appl. Superconductivity*, vol. 7, no. 2, pp. 692–695, 1997.

- [95] Landolt-Börnstein, vol. III/15c, chapter 3.3.1.1 Ag-based alloys.
- [96] R. Heller, W. Fietz, P. Keller, B. Ringsdorf, S. Schlachter, M. Schwarz, and K. Weiss, "Electrical, mechanical and thermal characterization of Bi-2223/AgAu material for use in HTS current leads for W7-X," *Proceedings of the MT20 Philadelphia 2007*, 2008, to be published.
- [97] K. Weiss, M. Schwarz, A. Lampe, R. Heller, W. Fietz, A. Nyilas, S. Schlachter, and W. Goldacker, "Electromechanical and thermal properties of Bi2223 tapes," *IEEE Trans. on Appl. Superconductivity*, vol. 17, no. 2, pp. 3079–3082, 2007.
- [98] M. Putti, C. Ferdeghini, G. Grasso, W. Goldacker, and P. Vase, "Thermal conductivity in silver alloys used as sheath for BSCCO tapes: the importance of the phonon contribution," *International Journal of Modern Physics B*, vol. 14, pp. 2908–2913, 2000.
- [99] A. Jung, "REM-Messungen am EHTS sechsfach Stapel," persönliche Mitteilung, ITP, 5.10.2007.
- [100] A. Ballarino, S. Mathot, and D. Milani, "13000 A HTS Current Leads for the LHC Accelerator: from Conceptual Design to Prototype Validation," *Proceedings of EUCAS*, 2003, IHC Project Report 696.
- [101] L. Dresner, "Stability and protection of Ag/BSCCO magnets operated in the 20-40 K range," *Cryogenics*, vol. 33, no. 9, pp. 900–909, 1993.
- [102] S. Wipf, "Review of stability in high temperature superconductors with emphasis on flux jumping," *Cryogenics*, vol. 31, pp. 936–948, 1991.
- [103] Y. Iwasa, "Design and operational issues for 77K superconducting magnets," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 24, no. 2, pp. 1211–1214, 1988.
- [104] R. Bellis and Y. Iwasa, "Quench propagation in high  $T_c$  superconductors," *Cryogenics*, vol. 34, no. 2, pp. 129–144, 1994.
- [105] J. Leveque, D. Netter, J. Caron, C. Martinez, and A. Rezzoug, "Influence of the dispersion of physical parameters on the thermal stability of superconducting coils," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 1, pp. 149–153, 1998.
- [106] M. Flik and C. Tien, "Intrinsic thermal stability of anisotropic thin-film superconductors," *Journal of Heat Transfer*, vol. 112, pp. 10–15, 1990, transactions of the ASME.
- [107] Y. Iwasa, *Case Studies in Superconducting Magnets*. New York: Plenum Press New York, 1994.
- [108] C. Schacherer, "Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Entwicklung supraleitender Strombegrenzer," Dissertation, voraussichtlich 2009.
- [109] A. Heinrich, "Passives und Aktives Schalten von  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Filmen," Dissertation, 2001.
- [110] Haynes International, Inc., "www.haynesintl.com."

- [111] S. Fischer, "Transiente Wärmeentwicklung und Wärmeabfuhr an supraleitenden Strombegrenzern in Flüssigstickstoff," Dissertation, 1999.
- [112] C. Schacherer, A. Kudymow, and M. Noe, "Dissipated energy as a design parameter of coated conductors for their use in resistive fault current limiters," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 97, p. 012193 (5pp), 2008. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1742-6596/97/012193>
- [113] Y. Iwasa, "Stability and protection of superconducting magnets - a discussion," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 15, no. 2, pp. 1615–1620, 2005.

## Danksagung

Danke an alle, die mir bei der Durchführung dieser Doktorarbeit bei Seite gestanden haben.

Herrn Professor Dr. G. Weiß danke ich für die Betreuung der Arbeit als Referent und für die Annahme als Doktorand an der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe. Herrn Professor Dr. H. Wühl danke ich für die fruchtbaren Diskussionen und konstruktiven Korrekturen meiner Arbeit sowie für die Übernahme des Korreferates.

Danke an Herrn Dr. W. Fietz und Herrn Dr. R. Heller sowie allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Fusionsmagnete für die freundliche Aufnahme und die vielfältige Unterstützung. Ebenso gilt mein Dank den Kollegen der Gruppe Supra, insbesondere Frau Dr. S. Schlachter für die Bereitstellung von Proben und die rat- und tatkräftige Hilfe. Weiter möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Technische Physik unter der Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. M. Noe und früher Herrn Prof. Dr. P. Komarek für die Aufnahme als Doktorand und die Bereitstellung sämtlicher technischer Möglichkeiten bedanken.

Ganz besonderen Dank möchte ich Herrn Dr. K.-P. Weiss aussprechen für die direkte Betreuung meiner Doktorarbeit.

Ihnen allen und meiner Familie ein herzliches Vergelt's Gott.