

KfK 2711
Oktober 1978

**Zusammenhang zwischen
Reaktionsbedingungen,
Kornstruktur und
Pinningverhalten bei
filamentisierten
Nb₃Sn-Supraleitern**

W. Schelb
Institut für Technische Physik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Technische Physik

KfK 2711

Zusammenhang zwischen Reaktionsbedingungen, Korn-
struktur und Pinningverhalten bei filamentisierten
 Nb_3Sn -Supraleitern

W. Schelb

Diplomarbeit eingereicht bei der Fakultät für Physik
der Universität Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Zusammenfassung:

Mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Untersuchungsmethoden wurde an kommerziellen Nb₃Sn-Vielkernleitern der Zusammenhang zwischen Volumenpinningkraft F_p und mittlerer Korngröße d des Materials untersucht. Dazu wurden 35 Kurzproben bei unterschiedlichen Bedingungen (570°C - 800°C, 4 h - 200 h) unter Schutzgas einer Diffusionsreaktion ausgesetzt. Ihre kritischen Ströme wurden in transversalen Magnetfeldern bis zu 13 T gemessen und die Stromdichten und Volumenpinningkräfte des Nb₃Sn bestimmt, wobei die Reaktionsflächen elektronenmikroskopisch ausgemessen wurden. TEM-Aufnahmen lieferten die mittlere Korngröße; hierzu wurden die Proben elektrolytisch und durch Sputterätzen vorgedünnt. Entsprechend den Reaktionsbedingungen wurden Korngrößen von 30 nm bis 210 nm ermittelt.

Es ergab sich ein im Rahmen der Meßfehler eindeutiger, unterproportionaler Zusammenhang $F_{pmax} \propto d^{-2/3}$ der maximalen Volumenpinningkraft F_{pmax} mit der inversen Korngröße (= lineare Korngrenzendichte) im Bereich von $5\mu m^{-1} < d^{-1} < 30\mu m^{-1}$ ($210\text{ nm} > d > 33\text{ nm}$). Bei $d^{-1} \approx 30\mu m^{-1}$ ($d \approx 33\text{ nm}$) scheint ein Maximum in diesem Verlauf vorzuliegen. Die vorliegenden Ergebnisse stehen im Widerspruch zu einer bereits veröffentlichten Arbeit (West et al.), jedoch im Einklang mit mehreren anderen Veröffentlichungen (Scanlan et al., Hanak und Enstrom, Shaw) sowie mit einer theoretischen Arbeit. Das Pinning scheint nach unseren Ergebnissen vorwiegend durch die Korngröße, d.h. die Zahl der pinningwirksamen Korngrenzen, festgelegt zu sein, wohingegen Ausscheidungen an den Korngrenzen aufgrund des eindeutigen $F_{pmax}(d)$ -Zusammenhangs über ein weites Intervall von Reaktionsbedingungen offenbar keine entscheidende Rolle spielen. Sowohl die Struktur als auch das Wachstum der Nb₃Sn-Schicht in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen wie auch von der Filamentposition im Leiter konnte untersucht werden.

Etliche Erkenntnisse über die Eignung verschiedener elektronenmikroskopischer Präparationsmethoden zur Untersuchung von filamentisierten Nb₃Sn-Leitern wurden gewonnen, die in entsprechender Weise vermutlich auch auf andere filamentisierte A 15-Materialien übertragen werden können.

Abstract:

Correlations between reaction conditions, grain structure and pinning behaviour of Nb₃Sn multifilament conductors

Commercial Nb₃Sn multifilamentary wires have been investigated by TEM and REM methods to study the relation between volume pinning force F_p and average grain size d . To do this, 35 short samples have been reacted at different conditions (570°C - 800°C, 4h - 200h) in an inert gas atmosphere, critical current has been measured in transverse fields up to 13 Tesla and current density and volume pinning force have been calculated from the reacted area determined by electron microscope investigation. The average grain size was evaluated from TEM photographs and ranged from 30 nm to 210 nm. Before TEM could be applied, the samples had to be thinned first electrolytically and then by sputter etching.

The correlation between the maximum volume pinning force F_{pmax} and the reciprocal grain diameter d^{-1} (= linear grain boundary density) follows a $F_{pmax} \propto d^{-2/3}$ law for $5\mu m^{-1} < d^{-1} < 30\mu m^{-1}$ ($210\text{ nm} > d > 33\text{ nm}$) within the experimental error. At $d^{-1} \approx 30\mu m^{-1}$ ($d \approx 33\text{ nm}$) a maximum seems to exist. Our results contradict those of West et al., but they agree with several other publications (Scanlan et al., Hanak and Enstrom, Shaw) and a theoretical investigation. According to our results pinning is mainly determined by the grain size, i.e. by the number of grain boundaries, whereas precipitates at grain boundaries obviously do not play an important role over a broad interval of reaction conditions, as the unique $F_{pmax}(d)$ correlation indicates. Our experiments gave us the possibility to investigate the structure and growth of the Nb₃Sn layer in dependence on the reaction conditions and the filament position within the conductor.

The thorough experience in sample preparation techniques and electron microscope studies of multicomponent filamentary conductors gained at the present work may be useful for investigations of other filamentary A 15 materials.

Inhaltsangabe

	Seite
1. Einleitung	3
2. Experimentelles	6
2.1 Leiterwahl	6
2.2 Probenherstellung	7
2.3 Darstellung der Kornstruktur	12
a) Abdruckverfahren	12
b) Oberflächenpräparation für REM	17
c) elektrolytisches Abdünnen	18
d) Ionenabdünnen	21
2.4 Reaktionsflächenmessung	24
2.5 I_C - Messungen	26
2.6 T_C - Messungen	30
3. Ergebnisse und Diskussionen	31
3.1 Kornstruktur	31
3.2 Reaktionsfläche	43
3.3 T_C - Messungen	51
3.4 I_C - und j_C - Messungen	52
3.5 Korrelation $F_{p \max}$ - Korngröße d	62
4. Abschätzung der Korngröße aus I_C - Messungen	67
5. Ausblick	71
Literatur	72
Anhang	A-1
A1 Abdruckverfahren	A-1
A2 Elektrolytische Abdünnung	A-10
A3 Rasterelektronenmikroskopie	A-13
A4 Abdruck einer Bruchfläche	A-13
Tabellen	A-16

1. Einleitung

Die Supraleiter vom A15-Typ sind aufgrund ihrer hohen kritischen Daten sowohl technologisch attraktiv als auch physikalisch interessant. Materialien wie Nb_3Sn und V_3Ga werden in zunehmendem Maße in der Magnettechnologie zur Erzeugung hoher Magnetfelder eingesetzt. Den derzeitigen "Weltrekord" von 17,5 Tesla hält ein Hybrid-Supraleitungsmagnet mit Spulensätzen aus Nb_3Sn - und V_3Ga -Bandleitern¹⁾. Derartige Hochfeldmagnete sind heute noch überwiegend aus Bandleitern gewickelt, die nach dem Feststoff-Diffusionsverfahren reagiert werden (Nb_3Sn ²⁾, V_3Ga ³⁾) oder im Falle von Nb_3Sn auch durch ein CVD-Verfahren hergestellt werden können⁴⁾. Seit 1970 und 1972 die ersten erfolgreichen Versuche unternommen wurden, Nb_3Sn auch als filamentierte, drahtförmige Leiter herzustellen⁵⁾⁶⁾, werden diese in zunehmendem Maße im Spulen- und Magnetbau eingesetzt. Die betreffenden Leiter bestehen dabei aus mehreren tausend feinen Nb-Filamenten, die in eine CuSn-Bronze-Matrix eingebettet sind. Durch Behandlung bei Temperaturen $550^{\circ}C < T_R < 850^{\circ}C$ bildet sich infolge Festkörperdiffusion eine schlauchförmige Nb_3Sn -Schicht um einen evtl. Nb-Restkern (externes Bronze-Verfahren). Allerdings bringt die mechanische Anfälligkeit dieser Leiter (Sprödigkeit) erhebliche Anforderungen an die Fertigungstechnik mit sich.

Die kritische Stromdichte in Typ II-Supraleitern ist abhängig von ihrer Mikrostruktur: Flußschläuche erfahren durch Wechselwirkung mit im Kristall vorhandenen strukturellen Inhomogenitäten eine Erniedrigung ihrer freien Enthalpie und werden danach lokal festgehalten ("gepinnt"). Eine mit Energieverlusten verbundene Flußschlauchbewegung findet erst wieder statt, wenn die durch Wechselwirkung des Transportstroms mit dem angelegten Magnetfeld entstehende Lorentz-Kraft auf einen einzelnen Flußschlauch ausreicht, die Erniedrigung der Selbstenergie an dem jeweiligen Pinning-Zentrum aufzuheben. Die als Pinning-Zentrum

wirkenden strukturellen Inhomogenitäten können sämtliche Störungen des idealen Kristallgitters sein wie Punktdefektreihen und Versetzungen (eindimensionale Pinning-Zentren), Korngrenzen (zweidimensionale P. Z.), größere normaleitende Bezirke und Poren (dreidimensionale P.Z., zurückführbar auf zweidimension. P. Z.), außerdem Ausscheidungen, die in jeder Dimensionalität vorkommen können.

In A15-Supraleitern wird nach heutigem Wissen das Pinning vorwiegend durch deren Kornstruktur beeinflusst, da die Korngrenzen offenbar der einzige Defekt sind, der in genügender Konzentration vorhanden ist ^{7) 8)}. Bisher nahm man an, daß die entscheidende Differenz der freien Energie eines Flußschlauches durch die H_{c2} -Anisotropie zweier benachbarter, unterschiedlich orientierter Körner zustande kommt ^{9) 10) 11)}. Neuere Messungen zeigen jedoch für V_3Si , daß die H_{c2} -Anisotropie nicht ausreicht, die gemessenen Volumenhaftkräfte zu erklären ¹²⁾. Nach Das Gupta ¹³⁾ liegt bei Nb an Korngrenzen sogar starkes Pinning vor, wenn die aufgrund der H_{c2} -Anisotropie zu erwartenden Volumenhaftkräfte verschwinden. Dies läßt vermuten, daß das Pinning durch die Korngrenze selbst vermittelt wird. Zur grundsätzlichen Klärung dieser Frage ist es unumgänglich, den Zusammenhang zwischen Pinningverhalten und Konzentration der in Frage kommenden Pinningzentren, d.h. der Korngrenzendichte, herauszufinden. Dies ist das Thema der vorliegenden Arbeit.

Zu Beginn dieser Arbeit lagen schon einige derartige Untersuchungen vor: Gifkins et al. ¹⁴⁾ untersuchten die magnetische Remanenz einer Pb-Tl-Legierung für Korngrößen $\geq 45 \mu m$; Love und Koch ¹⁵⁾ untersuchten eine NbZr-Legierung elektronenmikroskopisch, wobei sie die Korngröße zwischen $0,1 \mu m$ und $1 mm$ variierten. Untersuchungen an Nb_3Sn waren bis dahin durchgeführt von Hanak und Enstrom ¹⁶⁾ an Nb_3Sn -Bändern, von Shaw ¹⁷⁾ an Filamentleitern, die nach dem internen Bronze-Verfahren hergestellt waren, und von Scanlan et al. ⁷⁾, die einen speziell den Erfordernissen der Elektronenmikroskopie angepaßten Multifilamentleiter benutzten. Die letzten beiden Arbeiten konnten

den Zusammenhang zwischen maximaler Volumenhaftkraft F_{pmax} und dem mittleren Korndurchmesser d nur im Intervall $500 \text{ nm} \geq d \geq 100 \text{ nm}$ befriedigend klären, weshalb wir Proben mit Korngrößen bis hinab zu $d = 30 \text{ nm}$ untersuchten.

Das Programm umfaßte:

- die Herstellung von 35 Kurzproben, die zur Korngrößenvariation bei verschiedenen Reaktionsbedingungen gegläht wurden,
- die Messung der kritischen Ströme im He-Bad im Feldbereich $0 - 13 \text{ Tesla}$,
- das Ausmessen der reagierten Nb_3Sn -Schicht zur Ermittlung der kritischen Stromdichten und der Volumenpinningkräfte,
- die Ermittlung der mittleren Korngröße,
- das Messen der Übergangstemperaturen T_c , um Hinweise auf eine evtl. Degradation von H_{c2} zu erhalten, da T_c und $H_{c2}(0)$ gekoppelt sind ¹⁸⁾.

2. Experimentelles

2.1 Leiterwahl

Im Gegensatz zu ⁷⁾, wo ein Leiter durch Walzen zu einem Band speziell den Erfordernissen der Elektronenmikroskopie angepaßt wurde, sollte bei uns ein technischer Drahtleiter untersucht werden. Der Rundleiter vermied auch eine durch den Walzprozess eventuell hervorgerufene Anisotropie des kritischen Stromes bezüglich der Richtung des äußeren Magnetfeldes, worauf in Kapitel 3.1 noch näher eingegangen wird. Um weiterhin eine mögliche, fertigungstechnisch bedingte Vorzugsrichtung innerhalb des Leiters selbst auszuschließen, wurde dieser mit einer Steighöhe von 4 mm getwistet, wobei die Länge der Meßstrecke bei der Bestimmung des kritischen Stromes I_c (4-Punkt-Verfahren) mindestens einer halben Twist-Steighöhe entsprechen sollte. Für die weiteren Parameter Geometrie, Sn-Gehalt, Filamentzahl und Durchmesser waren zwei Aspekte ausschlaggebend:

- Meßtechnische Gesichtspunkte sprachen für einen Leiter mit niedrigem I_c , da auch temperaturvariable Messungen oberhalb 4,2 K geplant sind. In diesem Fall befindet sich die Probe im Vakuum und ist über Wärmediffusionsstäbe aus Cu an ein He-Bad gekoppelt. Mit Hilfe einer Heizung an der Probenhalterung kann eine Temperatur oberhalb 4,2 K eingestellt werden. Da der Strom in den Supraleiter über die hochresistive Bronze-Matrix eingespeist werden muß, wird in der Nähe der Meßstrecke Wärmeenergie frei, deren Betrag quadratisch mit dem Strom wächst, und die bei hohen Strömen eine Stabilisierung der Temperatur erfahrungsgemäß wesentlich erschwert ¹⁹⁾.

Des weiteren sollten die Werte der kritischen Ströme möglichst unbeeinflusst von irgendwelchen Geometrie- und Stabilisierungsfaktoren sein.

Obige Erwägungen sprechen also für einen Einkernleiter oder einen niedrig filamentisierten Mehrkernleiter.

- Die Tatsache, daß die zu erwartenden Korngrößen bis hinab zu 30 nm reichten, schloß die Notwendigkeit ein, die Proben elektronenmikroskopisch zu untersuchen. Diese Untersuchungen erwiesen sich als sehr schwierig (siehe Anhang) und stellten an den Leiter zum vorigen Punkt entgegengesetzte Auswahlkriterien: Die Wahrscheinlichkeit, in einem gegebenen Nb₃Sn-Leiter eine untersuchbare Stelle zu erhalten, ist proportional dem Flächenanteil des Nb₃Sn am Leiterquerschnitt. Dies spricht für einen hochfilamentisierten Leiter (einige 1000 Filamente) mit sehr dünnen Filamenten (ca. 5 µm) sowie einen hohen Sn-Gehalt der Bronze, um möglichst dicke Reaktionsschichten zu erhalten. Die Verwendung eines hohen Sn-Gehalts begünstigt außerdem die Bildung kleiner Nb₃Sn-Körner²⁰⁾. Als Kompromiß wurde ein Nb₃Sn-Diffusionsleiter der Firma Vacuumschmelze GmbH, Hanau, gewählt, der nach dem externen Bronze-Verfahren reagiert wurde und folgende Spezifikationen aufwies:

Leitertyp:	Vacryflux NS-F 1159
	Rundleiter
Durchmesser	: 0,38 mm
Filamentzahl, -durchm.	: 1159; 5,6 µm
getwistet, Steighöhe	: 4 mm
Bronze/Nb-Verhältnis	: 3:1
Sn-Gehalt der Bronze	: 13,5 Gew.-%
	unstabilisiert

Ein Querschnitt dieses Leiters ist in Abb. 1 zu sehen.

2.2 Probenherstellung

Die Reaktionsglühung der Leiterproben erfolgte unter kontinuierlichem Fluten des Reaktionstopfes mit Helium-Schutzgas. Die Proben wurden auf einem speziellen Reaktionsprobenhalter aus keramischem Material (Lavamat)²¹⁾ geglüht und mußten auf den Probenhalter für die I_c- (und T_c-) Messung umgesetzt werden. Ein direktes Reagieren auf dem I_c-Meßhalter hatte sich bei früheren Messungen¹⁹⁾ als unzweckmäßig erwiesen, da der Berührungskontakt

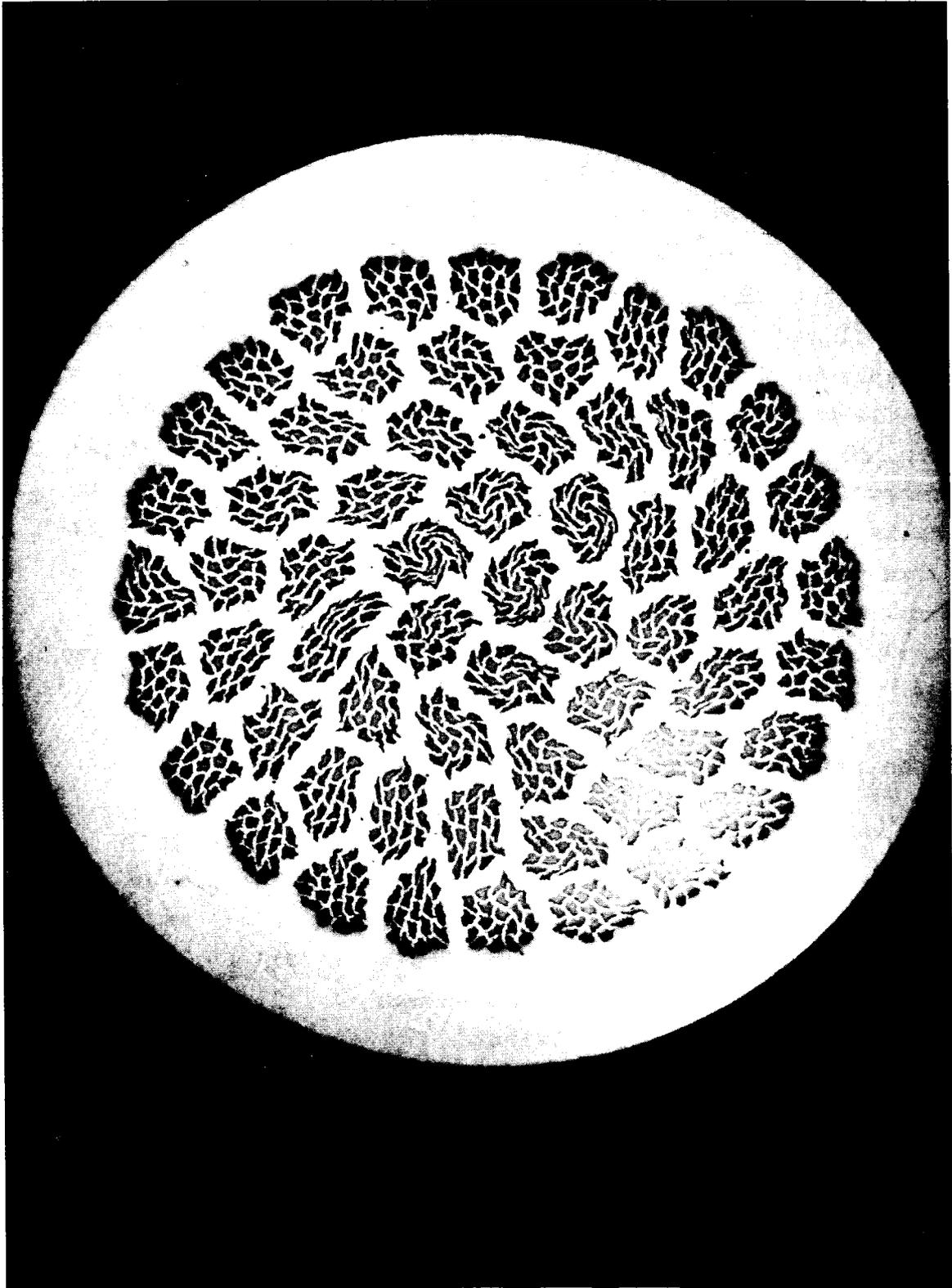


Abb.1: Querschnitt des untersuchten Nb₃Sn-Filament-Supraleiters mit 61 Filamentpaketen zu je 19 Filamenten (= 1159 Filamente)

400-fach; 1 cm $\hat{=}$ 25 μ m

des Leiters mit den Kupferteilen des I_c -Probenhalters eine Abdiffusion des Zinns aus der Bronze zur Folge hat. Dies führte zu Inhomogenitäten in der Reaktionsschichtdicke von einem Faktor 3, die - verbunden mit eventuellen Einflüssen auf die Kornstruktur - für unsere Messungen unzulässig waren. Die benutzte Glühhalterung ist in Abb. 2 skizziert. Sie besaß an der Oberseite wie auch an der Unterseite je zwei U-förmige und zwei gerade Nuten, in die Leiterstücke des unreaktierten Leiters gelegt wurden. Die im größeren U eingelegten Proben dienten zur I_c -Messung im He-Bad, während die im kleineren U zur I_c -Messung bei höheren Temperaturen vorgesehen sind. Die langen Schenkel dienten als Kontaktierungsstrecke zum I_c -Meßhalter; die I_c -Meßstrecke der Proben betrug 1,5 cm. Die geraden Leiterstücke dienten zur T_c -Messung und Darstellung der Kornstruktur und Reaktionsschicht. Diese Anordnung garantierte, daß sämtliche Messungen an Proben vollzogen wurden, die identischen Reaktionsbedingungen ausgesetzt waren; die zweifache Ausfertigung stellte eine Ersatzprobe zur Verfügung. Bei der Verwendung des beschriebenen Halters zeigte sich, daß die Proben einen mehr oder weniger starken Fremdstoffbelag aufwiesen, der ein anschließendes Einlöten der Probe unmöglich machte und als eindeutig aus dem Lavamat-Halter stammend identifiziert wurde (Lavamat ist ein zunächst leicht bearbeitbares Material (hydriertes Aluminium-Silikat), das erst nach dem Aushärten bei ca. 1200°C seine keramischen Eigenschaften erlangt). Anhand von Schliffbildern und T_c -Messungen wurde sichergestellt, daß dieser Belag auf die Oberfläche des Leiters beschränkt war und die Werte der kritischen Ströme innerhalb der erlangten Meßgenauigkeit nicht verfälschte. Der erwähnte Belag - vermutlich Silizium - war gegen Säuren und Laugen resistent. Er konnte dennoch mit folgendem Verfahren entfernt werden:

Die Probe wurde ca. 30 Minuten in konzentrierte Salzsäure gelegt. Diese drang an Oberflächenrauigkeiten in kleine Risse des Belags ein und unterwanderte diesen, ohne die Bronze stark anzugreifen. Danach wurde die Probe für einige Sekunden in

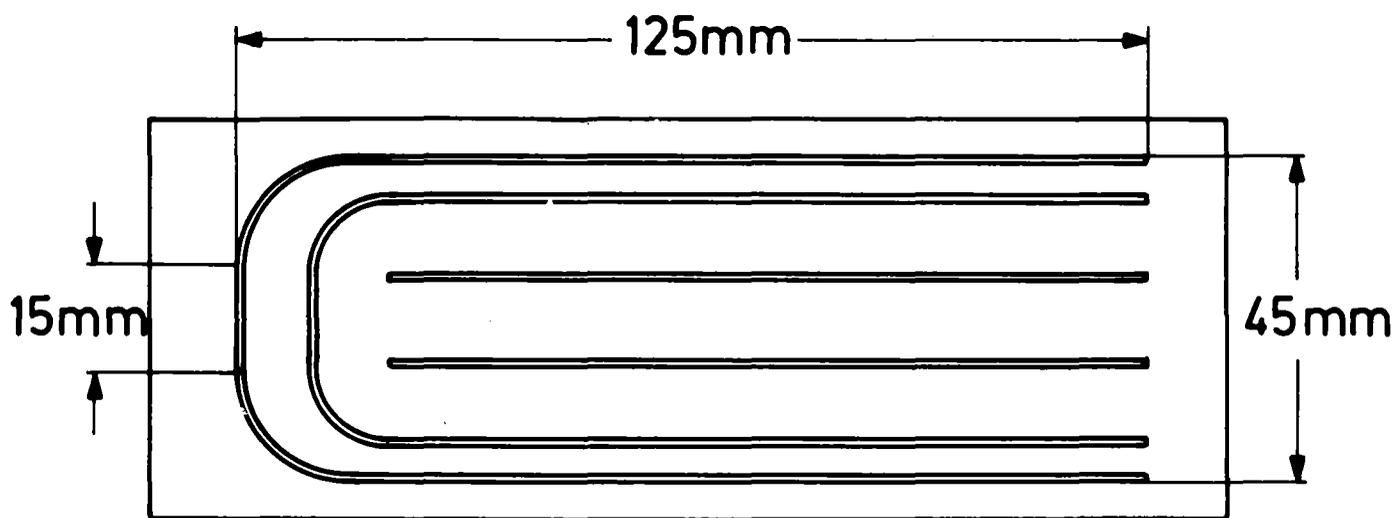


Abb.2: Skizze der Glühhalterung für die Wärmebehandlung der Proben

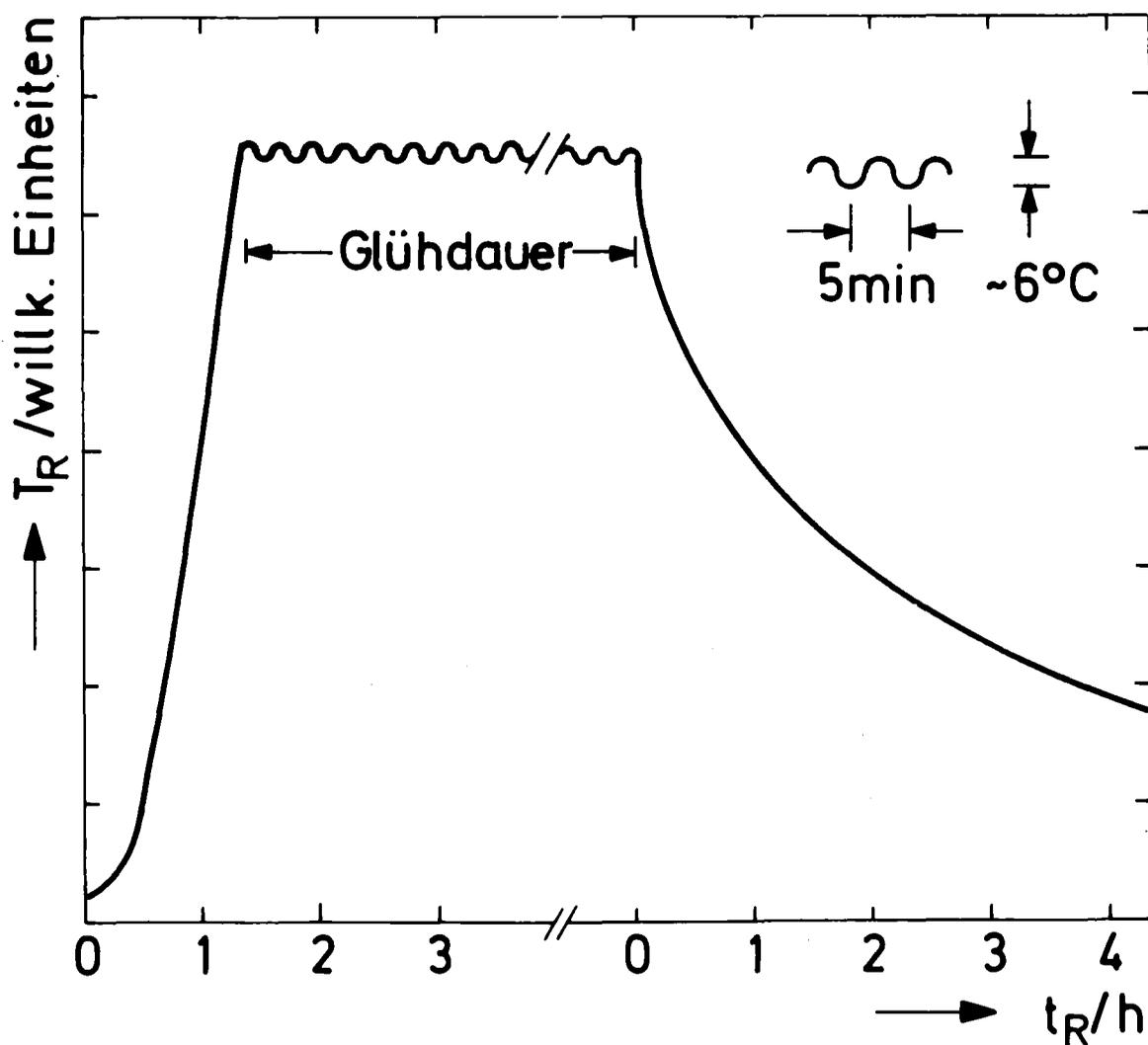


Abb. 3: Typischer Reaktionszyklus bei der Wärmebehandlung

konzentrierte Salpetersäure getaucht. Der sehr starke Angriff der Salpetersäure auf die Bronze und die damit verbundene Gasentwicklung führten zu einem augenblicklichen Absprengen des Belags. Nach intensiver Spülung in H_2O dest. konnte die Probe dann einwandfrei eingelötet werden.

Um einen Einfluß dieser Behandlung auf die kritischen Stromwerte auszuschließen, wurden zwei bei identischen Bedingungen hergestellte Proben, die gerade noch lötbar waren, ohne und mit dieser Behandlung gemessen. Die Abweichungen lagen bei 2%, was wie aus Kapitel 3.3 ersichtlich im Rahmen des durch das Meßverfahren bedingten Fehlers liegt.

Die Herstellung einer Probe verlief somit wie folgt:

Leiterstücke des verwendeten Leiters wurden nach Entfetten mit Aceton in den Glühhalter gelegt, dieser mit zwei Deckeln verschlossen und in ein Reagiergefäß aus VA-Stahl montiert, welches mit einem Flansch vakuumdicht verschlossen wurde. Nach Montage im Ofen wurde ein in Abb. 3 als Beispiel dargestellter Reaktionszyklus mit strömendem He-Schutzgas durchlaufen. Nach Abkühlen wurde die Probe vorsichtig aus dem Glühhalter entfernt. Sie löste sich aufgrund ihres Eigengewichts von selbst aus der Halterung, so daß eine mechanische Degradation des Leiters vermieden wurde. Die durch das Reagieren formstabil gewordene I_C -Meßprobe wurde sodann dem geschilderten Säuberungsverfahren unterzogen und mit Hilfe einer Montierschablone vorsichtig auf die I_C -Meßhalterung aufgeschoben. Danach erfolgte das Einlöten. -

Das beschriebene Vorgehen gewährleistete eine minimale mechanische Beanspruchung der Proben.

Nach dem beschriebenen Verfahren wurden 35 Proben bei verschiedenen Reaktionsbedingungen hergestellt, die in Tabelle 1 aufgeführt sind.

2.3 Darstellung der Kornstruktur

Die Darstellung der Nb₃Sn-Kornstruktur erwies sich als ein äußerst langwieriges, schwieriges Problem. Im folgenden werden deshalb nur die verschiedenen möglichen Verfahren aufgeführt; das schließlich benutzte Verfahren wird detailliert geschildert. Im Anhang sind sämtliche durchgeführten Versuche eingehend beschrieben.

Zur Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie stehen vier verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

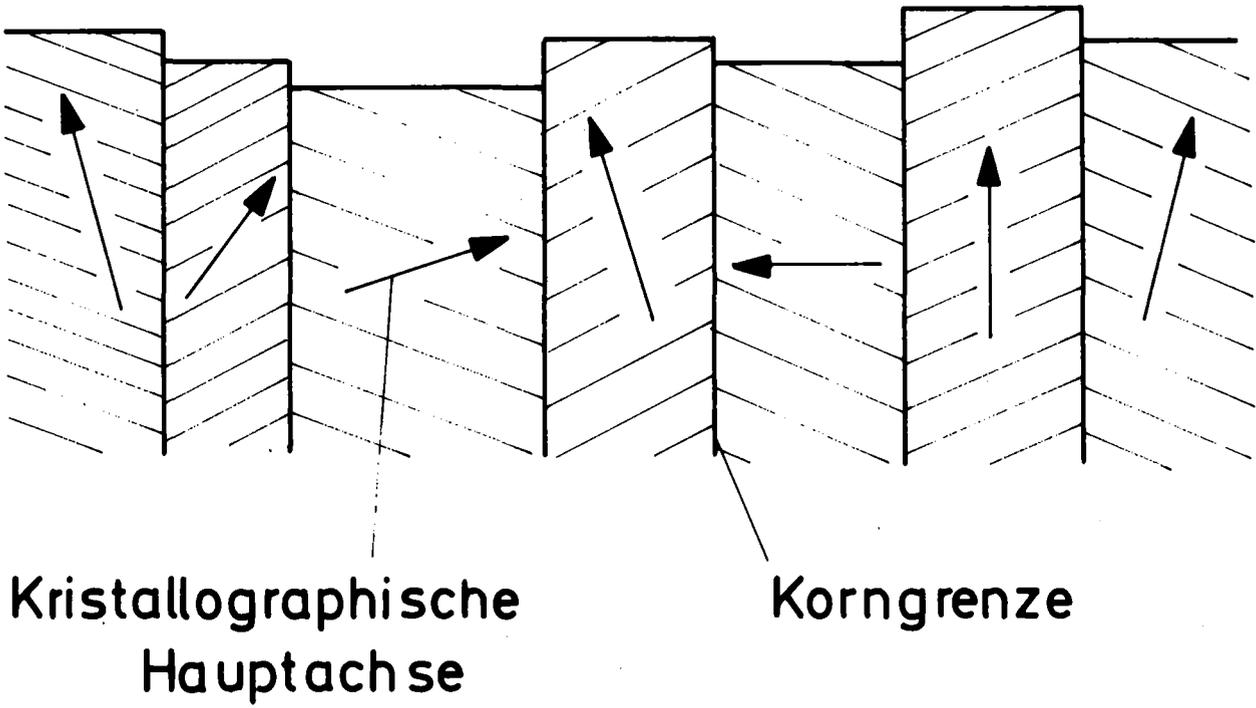
- a) Abdruckverfahren (TEM),
- b) Oberflächenpräparation für REM ,
- c) elektrolytisches Abdünnen (TEM),
- d) Ionenabdünnen (TEM) .

Die ersten beiden Verfahren sind Vorbereitungen zur Oberflächenuntersuchung; sie fanden bei der Sichtbarmachung der Reaktionsschicht Anwendung (s.u.). Bei den letzten beiden Verfahren handelt es sich um Präparationen für die Durchstrahlungsmikroskopie; Verfahren c) wurde als vorbereitendes, Verfahren d) als eigentliches Verfahren zur Darstellung der Kornstruktur benutzt.

zu a): Die diversen Abdruckverfahren ²²⁾ (siehe auch Anhang) basieren alle auf folgendem Prinzip:

Das zu untersuchende Material wird mit geeigneten Methoden glatt geschliffen und poliert. Dann wird die Oberfläche chemisch geätzt, um die zu untersuchende Struktur sichtbar zu machen. Im Falle von Korngrenzen gibt es die beiden Möglichkeiten der Korngrenzenätzung und Kornflächenätzung (Skizze Abb. 4). Von dieser so präparierten Oberfläche wird mittels geeigneter Materialien (organische Lacke, Kunstharze, Kohle, Metallaufdampfschichten ²²⁾ (Anhang)) ein

Kornflächenätzung



Korngrenzenätzung

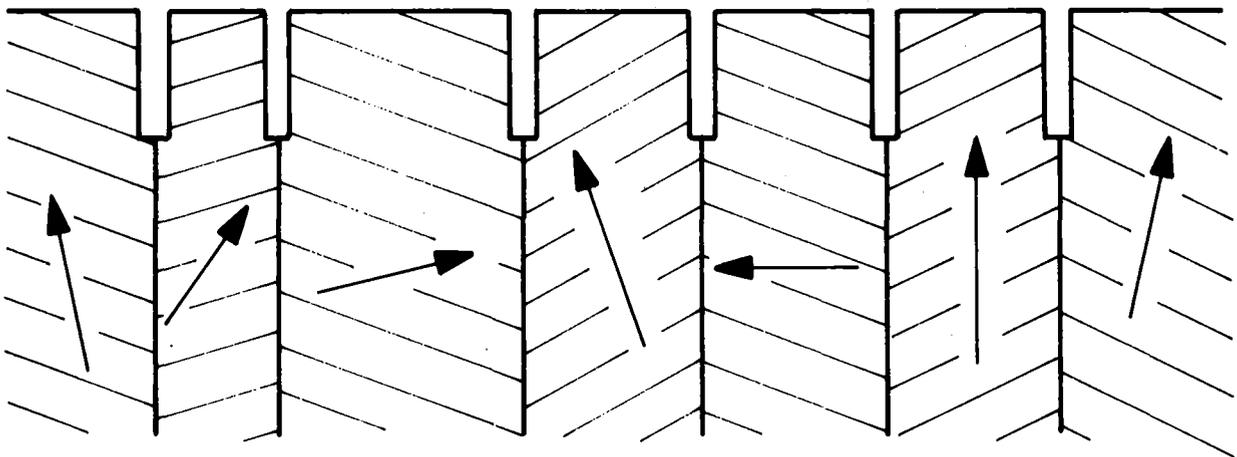
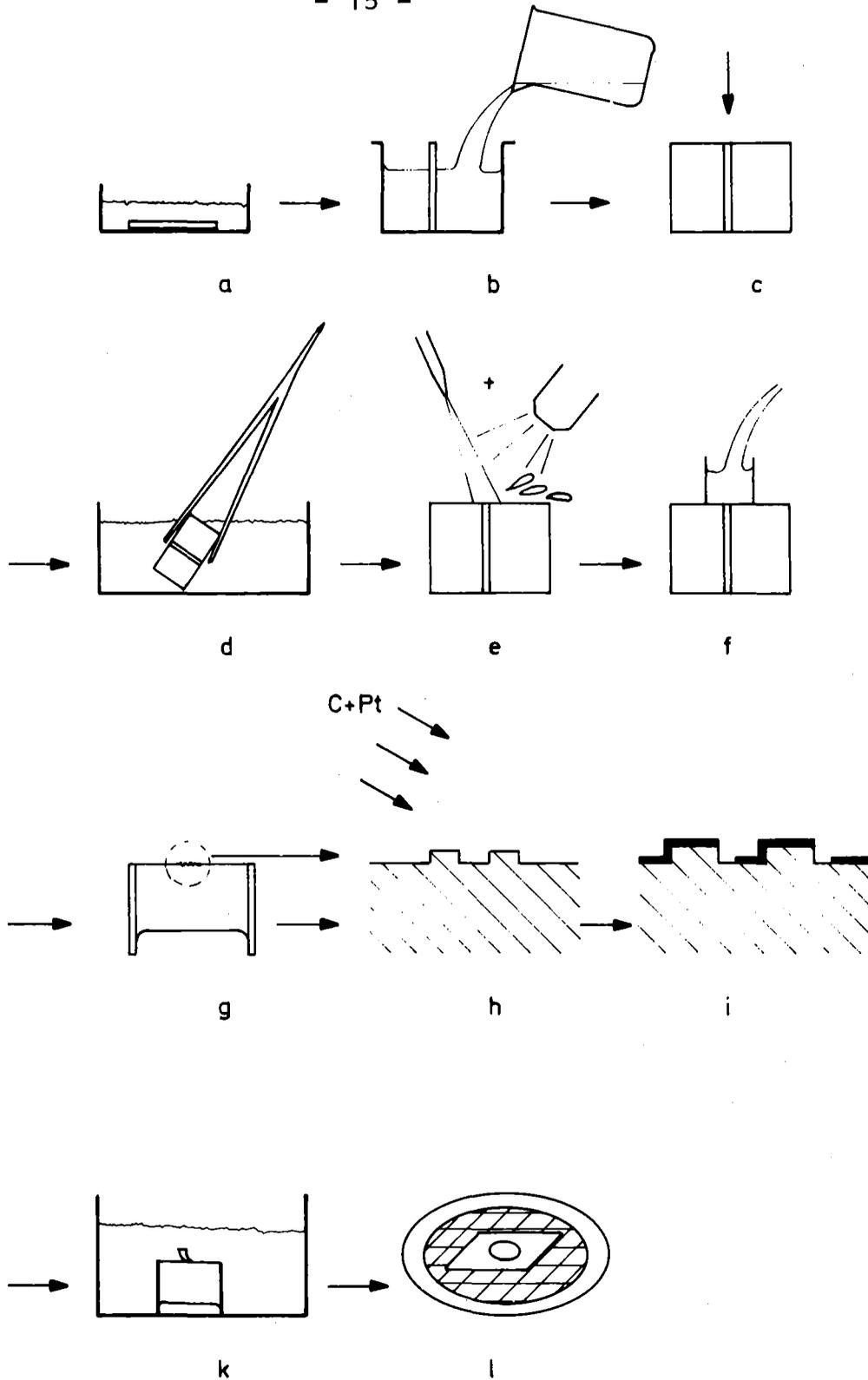


Abb.4: Ätzangriff bei einer Kornflächen- und einer Korngrenzenätzung

Abdruck genommen, dessen Dicke typisch zwischen 20 und 50 nm liegt. Dieser wird in einem Niederspannungselektronenmikroskop (im ITP: Zeiss EM9, 60 kV) durchstrahlt, wobei der Kontrast (in diesem Fall reiner Absorptionskontrast) durch die unterschiedlichen Massendicken des Abdruckmaterials an den jeweiligen Objektstrukturen erfolgt. Man erhält damit eine indirekte Abbildung der zu untersuchenden Fläche. Im allgemeinen werden zur Kontraststeigerung noch stark absorbierende Schwermetallatome in geeigneter Weise eingelagert.

Zur besseren Illustration sei hier das zur Darstellung der Nb₃Sn-Reaktionsschicht benutzte Abdruckverfahren genau aufgeführt (Abb. 5):

Die in Methanol und Aceton gereinigte und entfettete Probe wird in einer genormten Eingießform mit einem Kunstharz senkrecht zur Unterlage stehend eingegossen (5a,b). Nach Aushärten wird sie quer zur Leiterachse angeschliffen, mit üblichen Methoden glattgeschliffen und mit Hilfe von Tonerdeaufschlammung (0,25 µm Körnigkeit) vibrationspoliert (5c). In diesem Stadium ist im Lichtmikroskop selbst bei 1000-facher Vergrößerung keinerlei Oberflächenstruktur zu erkennen. Anschließend wird die Probe ca. 8 Minuten in 7%-iger wässriger Lösung von NH₄F bei 80°C geätzt (5d). Diese Ätzlösung greift fast nur die Nb₃Sn-Schicht an und läßt das Nb wie auch die Bronze-Matrix fast unberührt. Sie eignet sich deshalb gut zur Darstellung der Phasengrenzen Nb-Nb₃Sn bzw. Nb₃Sn-CuSn. Nach Ätzung wird die Probe im Alkoholbad ultraschallgereinigt, anschließend abgefönt (5e). Über die so präparierte Oberfläche wird nun das Abdruckmaterial Technovit 5071 ²³⁾ gegossen, welches sich nach Aushärten leicht ablösen läßt (5f, 5g). Die ursprüngliche Oberflächenstruktur ist nun als Negativ auf dem Technovit kopiert (Matrize). Diese Matrize wird unter einem geeigneten Winkel (ca. 30°) mit einer ca. 20 nm dicken Kohle-Platin Mischschicht durch Kathodenzerstäubung bei ca. $1,5 \cdot 10^{-3}$ Pa beschichtet (5h,i). Nach Einritzen in geeigneter Größe wird die beschichtete Technovit-Matrize in einem Chloroform-Bad aufgelöst, wobei sich die Kohle-Platin-Schicht unbeschädigt ablöst (5k) und mit einem Objektträgernetzchen aufgefischt wird (5l). Die so erhaltene Kohle-Platin-Folie trägt wieder die ursprüngliche Oberflächenstruktur der Probe als Positivrelief und kann direkt im Elektronen-



- a) Reinigen, Entfetten
- b) Eingießen in Kunstharz
- c) Oberfläche polieren
- d) Ätzen
- e) Mit Alkohol reinigen und abfönen
- f) Technovit aufgießen

- g) Abgezogene Technovit-matrize
- h) Schräg C-Pt-beschichten
- i) Beschichtete Struktur
- k) C-Pt in Chloroform ablösen
- l) Fertiges Präparat

Abb.5: Darstellung des Technovit-Abdruckverfahrens zur Sichtbarmachung der reagierten Nb_3Sn -Schicht

mikroskop betrachtet werden. Die schräge Beschichtung führt zu einer mit der Oberflächenstruktur variierenden Foliendicke (5i) und aufgrund der starken Absorption der Elektronen durch die Platinatome zu einer wesentlichen Kontrast-Erhöhung. Sie führt aber auch zu Schattenwurf (5i), was in gewissen Fällen die Anwendung dieses Verfahrens einschränkt.

Natürlich ist die Kleinheit auflösbarer Strukturen beschränkt. Nach Reimer ²²⁾ beträgt die Bestauflösung einer Doppelstufe mit Technovit-Abdruck 13 nm, mit Kohle-Platin-Abdruck 7 nm. Die Gesamtauflösung ist also durch den Technovit-Abdruck beschränkt und dürfte bei Routine-Abdrucken etwa 20-30 nm betragen (eingehende Parameter: Sauberkeit der präparierten Oberfläche, Viskosität des Technovits beim Aufgießen, Vakuum beim Beschichten mit Kohle-Platin, Beschichtungswinkel, Dicke der C-Pt-Schicht, Säuberung der abgelösten C-Pt-Schicht).

Abb. 8 zeigt einen so entstandenen Abdruck.

Abdrucke besitzen den großen Vorteil, daß die zu untersuchenden Flächen sehr groß sein können (bis zu Probengröße). Diesem Vorteil stehen jedoch einige erhebliche Nachteile gegenüber:

- Die Präparation der jeweiligen Oberflächenstruktur bedingt die Notwendigkeit eines diese Struktur darstellenden Ätzmittels. Da die Entscheidung über die Brauchbarkeit einer Ätzlösung bei uns nur anhand des Elektronenmikroskops getroffen werden konnte, mußte bei jedem Ätzversuch die gesamte zeitaufwendige Präparation bis hin zur Abbildung im Elektronenmikroskop durchgeführt werden: ein erheblicher Nachteil, denn für Nb_3Sn existieren noch so gut wie keine Ätzverfahren, da sich die Übergangsmetalle metallographisch sehr widerspenstig benehmen (siehe auch Anhang).
- Das beschränkte Auflösungsvermögen setzt der Kleinheit der zu untersuchenden Struktur Grenzen. So kann z.B. eine Korngrenzenätzung, bei der die Breite einer angeätzten Korngrenze in diesem Fall 5 - 10 nm nicht übersteigt, mit einem optimalen C-Pt-Direktabdruck gerade noch aufgelöst werden (die Korngrenzenätzung ist

eine metallographisch bevorzugte Ätzung, da das Gefüge hierbei in einer leicht und eindeutig interpretierbaren, netzartigen Struktur sichtbar wird). Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß in allen Fällen, in denen das Gefüge mittels des Abdruckverfahrens andeutungsweise sichtbar gemacht werden konnte, eine Kornflächenätzung vorlag (siehe auch Anhang).

- Die Artefaktbildung ist eine häufige Eigenheit der Abdruckverfahren: Durch verschiedenartige, schwer kontrollierbare Ursachen (mikroskopischer Dreck, Verätzung, Luftfeuchtigkeit, zu dicke Folie, etc.) können bei den verschiedenen Stadien der Abdruckherstellung künstliche Strukturen entstehen, die in Wirklichkeit gar nicht im Objekt vorhanden sind. Dies kann teilweise zu Fehlinterpretationen führen und bringt großen Zeitverlust mit sich (siehe auch Anhang).

Obige drei Gründe hatten zur Folge, daß die Abdruckverfahren bei der Darstellung der Nb₃Sn-Kornstruktur nicht zum Ziel führten.

- zu b) Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die Oberfläche der Probe mit einem monochromatischen, elektro-
nenoptisch gebündelten Elektronenstrahl abgerastert. Durch die Messung der dabei emittierten Sekundärelektronen, deren Menge eine Funktion der Oberflächenneigung ist, kann elektronisch ein Bild der betreffenden Oberfläche aufgebaut werden. Die Notwendigkeit einer strukturierten Oberfläche bringt auch hier dieselben Schwierigkeiten mit sich wie beim Abdruckverfahren: Die zu untersuchende Oberfläche muß zuerst in geeigneter Weise morphologisch dargestellt, in der Regel geätzt, werden. Das Auflösungsvermögen hängt bei der REM in erster Linie vom Durchmesser des gebündelten Elektronenstrahls ab. Da zur Abbildung Sekundärelektronen benutzt werden, geht jedoch das zu

untersuchende Material selbst sehr stark in das Auflösungsvermögen ein. Nb und Nb₃Sn sind sehr schlecht Sekundärelektronen emittierende Materialien. Aus Abb. A6 (Anhang), das die Aufnahme einer gebrochenen Nb₃Sn-Schicht zeigt, ist deutlich ersichtlich, daß Strukturen wesentlich unterhalb 100 nm nicht mehr auswertbar sind, obwohl es sich hier aufgrund des Bruches um sehr ausgeprägte Oberflächenstrukturen handelt und das betreffende Mikroskop eine Bestauflösung von 4 nm besitzt.

Somit schied die REM aus ähnlichen Gründen wie die Abdruckverfahren zur Darstellung der Kornstruktur aus.

zu c) Die elektrolytische Abdünnung ist eine Methode der Präparation metallischer Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Sie basiert darauf, daß bei der elektrolytischen Abtragung eines Metalls unter gewissen Bedingungen ein Poliereffekt auftritt: Mikroskopische Unebenheiten Δx der Oberfläche werden im Laufe der Abtragung schnell eingeebnet. Da die Dicke X einer in TEM noch durchstrahlbaren, d.h. noch zur Abbildung geeigneten Zone, typisch 100 - 150 nm beträgt, werden an die Glattheit der Oberfläche sehr hohe Anforderungen gestellt: $\Delta x \ll X$. Der erwähnte Poliereffekt macht sich bei geeigneter Elektrodenanordnung durch ein Plateau in der Strom-Spannungs-Kennlinie der elektrolytischen Zelle bemerkbar. Temperaturerniedrigung bewirkt in vielen Fällen eine Verbreiterung des Polierbereichs, desgleichen die Verdünnung mit Alkohol, Glycerin, etc.

Das Prinzip der elektrolytischen Abdünnung ist in Abb. 6a dargestellt: Eine für den Halter des Elektronenmikroskops passend gestanzte Probe (z.B. Scheibchen mit 3 mm Durchmesser) mit einer Ausgangsdicke von 80 - 100 μm ist in einem Halter montiert und elektrisch als Anode geschaltet.

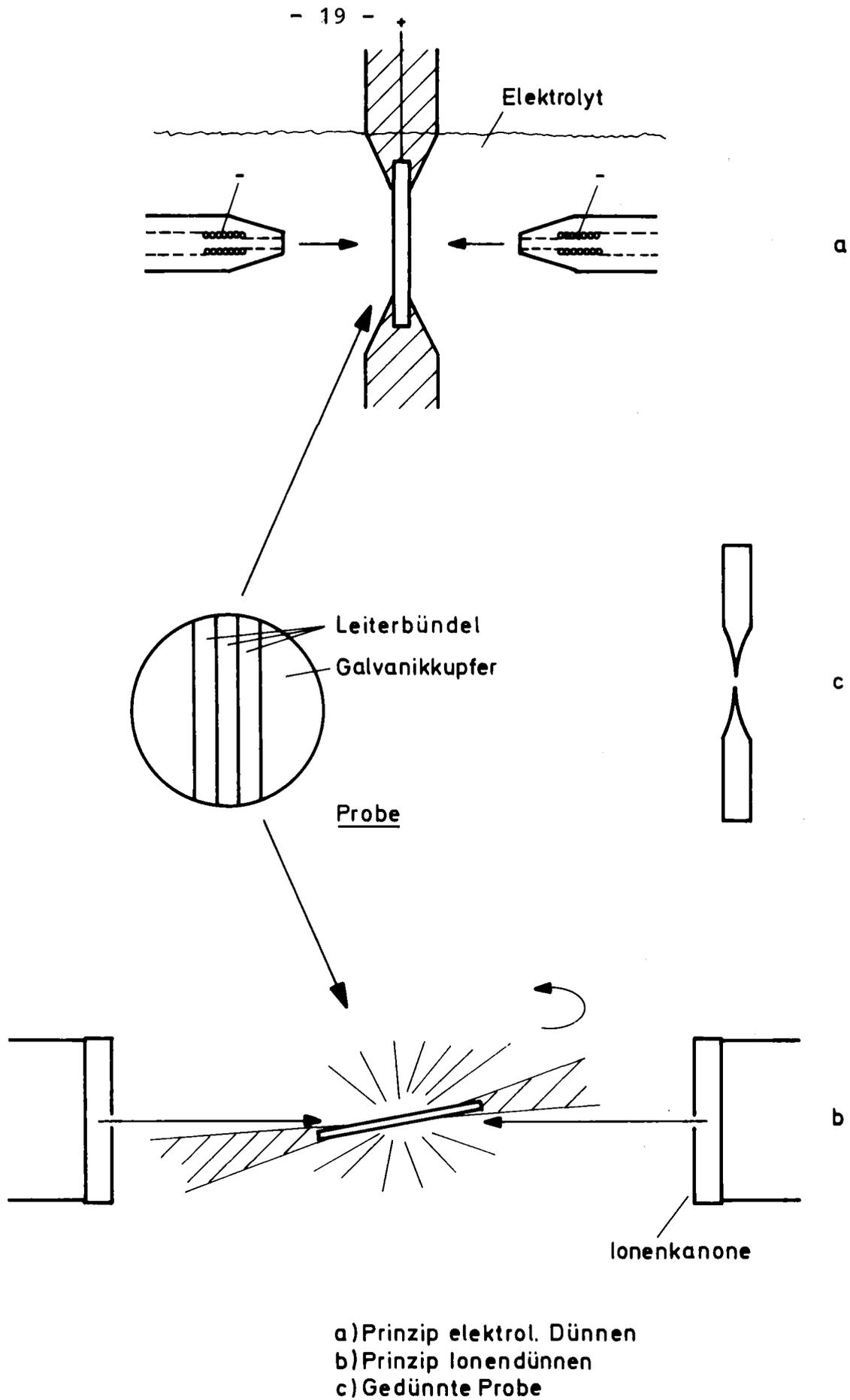


Abb.6: Schematische Darstellung des elektrolytischen (a) und des Ionen-Abdünneverfahrens (b)

Die Probe taucht in den Elektrolyten ein, der zusätzlich durch zwei Düsen beidseits auf die Probe geschossen wird. Die beiden Düsen sind ihrerseits mittels innenliegender Platinwendeln als Kathode geschaltet. Die Bewegung des Elektrolyten über die Probenoberfläche ist sehr wichtig, da ansonsten durch Gasblasenbildung das Ausbilden einer zur Politur notwendigen viskosen Elektrolytschicht eventuell verhindert wird. Die geometrische Anordnung bewirkt nun die Abdünnung der Probe beidseits in Form zweier sich in die Probe fortpflanzender Kugelkalotten. Die Krümmung dieser Halbkugeln ist abhängig vom Abstand Probe - Düse, der eingestellten Spannung, der Elektrodenanordnung und der Geschwindigkeit, mit der der Elektrolyt auf die Probe geschossen wird. In dem Augenblick, in dem sich die beiden polierten Halbkugeln tangential berühren (Abb. 6c). entsteht ein Loch, dessen keilförmige Berandungen in günstigen Fällen zur Untersuchung im Elektronenmikroskop dünn genug sind. Voraussetzung ist jedoch rechtzeitiges Abschalten der angelegten Spannung, da die dünnen Zonen wegen der hohen elektrischen Feldstärke innerhalb weniger Sekunden (manchmal Sekundenbruchteile) weggelöst sind. Deshalb wird die Lochbildung mittels einer Photozelle festgestellt und die angelegte Spannung automatisch abgeschaltet²⁴⁾. Für gewisse Materialien (z.B. Stähle, Kupfer) sind die geeigneten Elektrolyten sehr gut bekannt. Im Falle von Nb_3Sn existiert jedoch auf diesem Gebiet nur sehr wenig Wissen. Man befindet sich deshalb gegenwärtig in dem Stadium, aus zur Politur von Nb geeigneten Elektrolyten durch Abwandlung, Verdünnung, Kühlung, etc. Elektrolyte zu finden, die auch zur Politur von Nb_3Sn geeignet sind. Da das Nb_3Sn in der Regel jedoch nicht als bulk-Material vorliegt, sondern als sehr fein filamentisierte intermetallische Verbindung zusammen mit anderen Materialien (CuSn und Nb), werden an einen solchen Elektrolyten noch weitere Forderungen gestellt:

- Sämtliche vorhandenen Materialien müssen unter denselben Potentialverhältnissen gleichzeitig poliert werden.
- Die Abtragungsgeschwindigkeit muß bei allen vorkommenden Materialien ungefähr gleich sein.

Es ist sofort klar, daß diese beiden Forderungen wegen der Vielzahl der vorkommenden Komponenten praktisch unmöglich zu erfüllen sind. Es gelang zwar, durch drastische Verdünnung und Abkühlung eines bekannten Nb-Elektrolyten die erste Forderung zu erfüllen (siehe Anhang), aber stets wurde die Bronze-Matrix unter diesen Bedingungen schneller abgetragen als das Nb und Nb₃Sn. Das machte das Erhalten größerer dünner Nb₃Sn-Bereiche prinzipiell unmöglich. Obwohl die elektrolytische Abdünnung gegenüber den Abdruckverfahren den Vorteil höherer Auflösung und geringerer Artefaktbildung besitzt und gegenüber dem weiter unten zitierten Ionenabdünungsverfahren keine Strahlenschädigung erzeugt, war sie aus den erwähnten Gründen zur Korngrenzendarstellung ungeeignet.

Zu d): Das Ionenabdünungsverfahren ist wie die elektrolytische Abdünnung ein Präparationsverfahren zur TEM. Es führte hier als einziges zum Ziel und wird deshalb in der durchgeführten Form im Detail beschrieben: Die Probe wird nach mechanischer und gegebenenfalls elektrolytischer Vordünnung in einen rotierenden Halter gespannt und in einem Vakuum von $2,5 \cdot 10^{-2}$ Pa von beiden Seiten unter Winkeln von $7^\circ - 12^\circ$ mit 6 kV-Argonionen beschossen (Abb. 6b). Durch die Ionen werden einzelne Atome der Proben abgesputtert und diese so gedünnt. Die dabei eingestellten flachen Winkel bewirken durch bevorzugte Abtragung von Spitzen einen Poliereffekt, dessen einbnende Wirkung jedoch weit geringer als die der elektrolytischen Politur ist. Auch liegt die Abtragungsgeschwindigkeit nur bei ca. 1 $\mu\text{m}/\text{h}$. Nach Lochbildung lassen sich wiederum

die Randzonen in TEM untersuchen. Der Vorteil des Ionendünnens liegt darin, daß die Probe unabhängig vom Material immer poliert wird und daß bei Proben mit mehreren Materialien unterschiedliche Abtragsraten durch Wahl sehr flacher Winkel annähernd kompensiert werden können. Hierdurch nimmt die Abtragsrate jedoch stark ab, was in unserem Falle die Notwendigkeit der elektrolytischen Vordünnung mit sich brachte.

Die Proben wurden somit folgendermaßen präpariert:

Leiterstücke wurden in einem Bad von 1 l H₂O dest. + 130 g CuSO₄ + 50 g H₂SO₄ bei 50°C galvanisch gebündelt und bis zu einem Durchmesser von 3 mm verkupfert. Die Bündelung erhöhte durch den vergrößerten Nb₃Sn-Anteil an der Gesamtprobe bei der Abdünnung die Wahrscheinlichkeit des Auftretens dünner Stellen. Dieses galvanisierte Paket wurde längs angeschliffen; hieraus ausgestanzte 3 mm-Scheibchen dienten als Ausgangsproben (Querschnitte waren nicht möglich, da auch beim Ionendünnen die CuSn-Bronze schneller abgetragen wurde als die Filamente). Nach Vorschleifen auf Papier mit 800-er Körnung bis zu einer Dicke von etwa 30 µm folgte eine elektrolytische Vordünnung der Proben nach dem unter c) beschriebenen Verfahren (Elektrolyt: 93 % Methanol, 2 % HF, 5 % H₂SO₄; T = - 55°C, U = 30 V). Das mechanische Schleifen auf derart kleine Enddicken ist unüblich, da Gitterstörungen erzeugt werden können; das Gefüge, das hier jedoch allein interessierte, bleibt hingegen unverändert. Die elektrolytische Vordünnung schaffte die für die Ionendünnung notwendige geringe Ausgangsdicke von ca. 5 - 10 µm und gleichzeitig eine polierte Ausgangsoberfläche. Die so behandelten Proben wurden nun ionengedünnt und sodann in TEM (Mikroskop: Jeol, JEM 150) bei 150 kV Beschleunigungsspannung in kinematischer Abbildung untersucht. Abb. 7 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme



Abb. 7a: Lichtmikroskopische Aufnahme einer ionen-
gedünnten Probe: Übersichtsvergrößerung,
deutlich schnellerer Abtrag von Cu und CuSn
gegenüber Nb₃Sn
70-fach; 1 cm $\hat{=}$ 0,14 mm

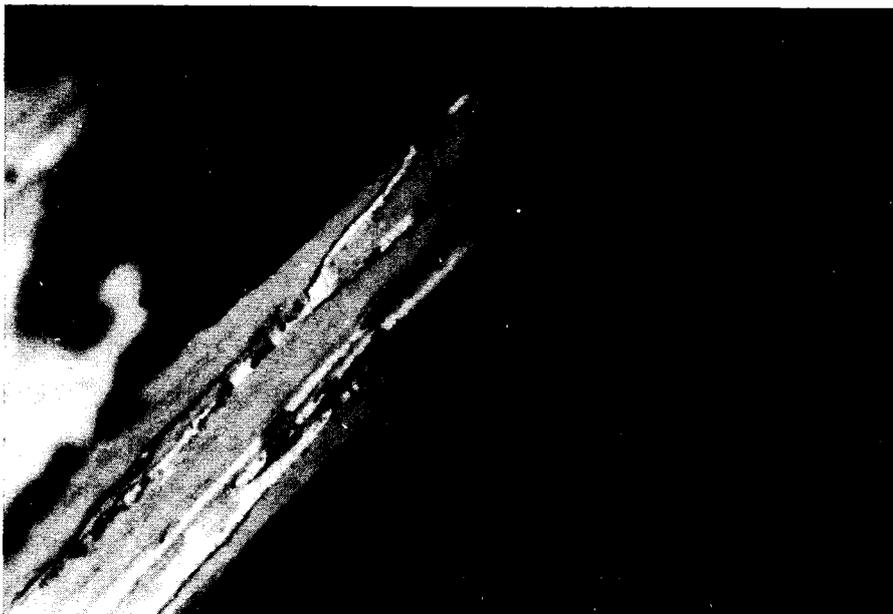


Abb 7b: Lichtmikroskopische Aufnahme einer ionen-
gedünnten Probe: Ausschnittvergrößerung, im
Elektronenmikroskop u.U. durchstrahlbare Stellen
1200-fach; 1 cm $\hat{=}$ 8,3 μ m

einer abgedünnten Probe. Man erkennt deutlich den schnelleren Abtrag der Bronze. Aufgrund dieser unterschiedlichen Abtragungsgeschwindigkeit konnten gute Ergebnisse nur bei sehr flachen Dünnwinkeln erzielt werden ($<10^\circ$), die jedoch aus Zeitgründen nur bei Proben mit sehr kleinen Körnern (<60 nm) angewandt wurden (Die Erniedrigung des Abdünnwinkels von 12° auf 9° bewirkt einen Anstieg der Abdünnzeit auf etwa das Doppelte).

Beim Abdünnen unter sehr flachen Winkeln zeigte sich außerdem, daß eine mit abnehmendem Dünnwinkel wachsende Rückdiffusion des abgesputterten Zinns auf die Probenoberfläche stattfand, so daß die Oberfläche nach der Dünnung durch kurzzeitiges Nachdünnen unter größerem Winkel (18°) von dieser mikropolykristallinen Schicht befreit werden mußte. Hierdurch wurde ein Teil der dünnen Bereiche wieder zerstört.

Bei der Dünnung unter extrem flachen Winkeln ($<7^\circ$) kann die Probenerwärmung während des Dünnens trotz Montage auf einem Kühltisch zu ernsthaften Problemen führen (Rekristallisation!), da die großen Zonen dünner Flächen nur noch sehr schlechte Wärmeabfuhr an den Kühltisch erlauben. So wurden z.B. bei einer Probe in einem schlecht gespülten Rezipienten bereits Anlauffarben durch den Restsauerstoffgehalt festgestellt.

2.4 Reaktionsflächenmessung

Die Fläche der reagierten Nb_3Sn -Schicht wurde bei großen Schichtdicken mit dem in 2.3.a) geschilderten Abdruckverfahren bestimmt (Abb. 8). Bei kleineren Schichtdicken unterhalb ca. $0,7 \mu m$ traten an der $CuSn-Nb_3Sn$ -Phasengrenze Löcher auf, die bei der C-Pt-Bedampfung der Matrix durch Schattenwurf eine partielle Verdeckung der Reaktionsschicht verursachten und so die Ausmessung fehlerhaft gestalteten. Deshalb wurden diese Proben mit REM untersucht (Abb. 9). Die Fläche

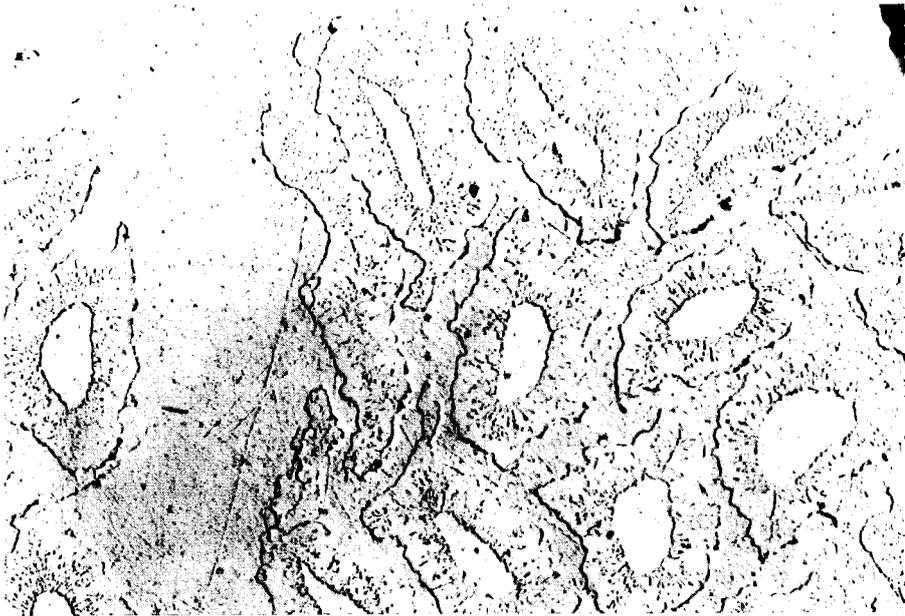


Abb. 8: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer nach dem Technovit-Abdruckverfahren hergestellten Probe zur Bestimmung der reagierten Nb_3Sn -Fläche

3600-fach; $1 \text{ cm} \hat{=} 2,78 \mu\text{m}$

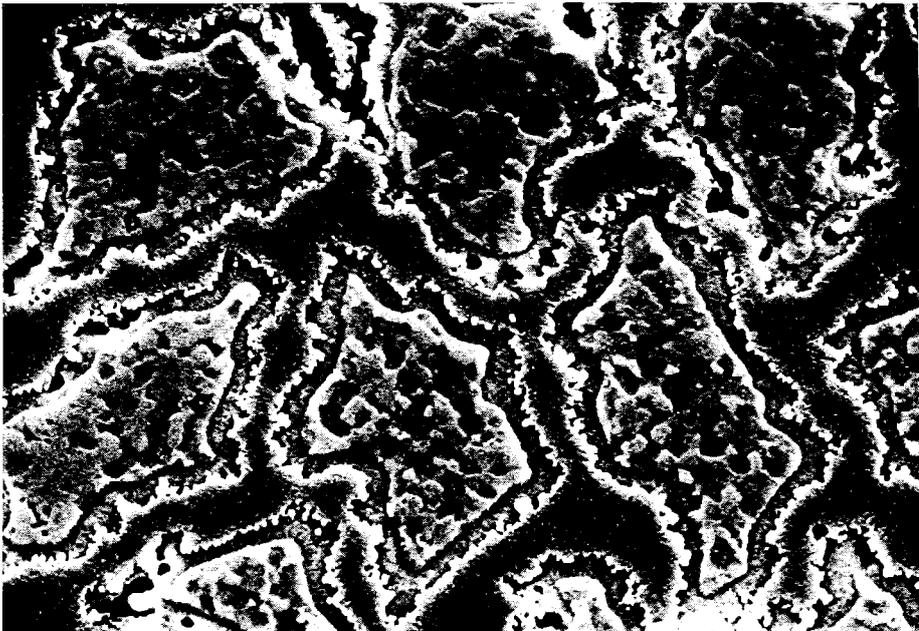


Abb.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zur Bestimmung der reagierten Nb_3Sn -Fläche bei kleiner Schichtdicke, deutlich sichtbare Löcher innerhalb der Reaktionsschicht

6000-fach; $1 \text{ cm} \hat{=} 1,67 \mu\text{m}$

wurde durch Ausplanimetrieren von 50-80 Filamenten mit einem Präzisionsplanimeter ²⁵⁾ bestimmt. Da die Reaktionsschichtdicke in Abhängigkeit der Entfernung der Filamente vom Leitermittelpunkt systematisch variierte, wurde die Zahl der gemessenen Filamente mit einem Wichtungsfaktor versehen, der die Position der ausplanimetrierten Filamente im Leiter berücksichtigte.

Leider stellte sich nach der Auswertung heraus, daß die Vergrößerungen der beiden benutzten Mikroskope voneinander abwichen. Die Abweichung war vergrößerungsunabhängig und kommt vermutlich durch die seitens der Gerätehersteller zur Eichung benutzten, unterschiedlichen Eichpräparate zustande. Der Unterschiedsfaktor konnte jedoch durch Messung von 3 Proben an beiden Mikroskopen und durch Vergleich einer Eichprobe bestimmt werden zu $1,20 \pm 3 \%$, was eine nachträgliche Korrektur der durch die verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte erlaubte.

2.5 I_c -Messungen

Die kritischen Ströme wurden bei 4,2 K (He-Bad) in einem äußeren transversalen Magnetfeld von Null bis 13 Tesla gemessen. Das Feld wird von einem aus Nb_3Sn -Bandleitern gefertigten Solenoiden von IGC ²⁶⁾ in einer Bohrung von 65 mm erzeugt (Beschreibung siehe ¹⁹⁾). Die zur Feldmessung seitens des Herstellers eingebauten Magnetowiderstandssonden (Kupferwicklungen an der Spuleninnenfläche) sind aufgrund des Hysterese- und Remanenzverhaltens der Nb_3Sn -Spulen nicht geeignet, das Feld am Probenort unterhalb ~ 5 Tesla hinreichend reproduzierbar zu bestimmen. Deshalb diente eine Hallsonde in der Nähe der I_c -Meßstrecke zur Feldmessung, die jeweils beim "virgin-run" des Magneten mittels der Cu-Sonde geeicht wurde. Als I_c -Meßmethode diente eine übliche 4-Punktmessung mit $5\mu V/1,5$ cm ($3,3 \mu V/cm$) I_c -Kriterium. Unterhalb ca. 8 T trat i.a. "take-off" vor Erreichen des Spannungskriteriums auf und bestimmte so I_c . Abb. 10 zeigt ein Beispiel der mit einem X-Y-Schreiber direkt aufgezeichneten Meßkurven. Die Reproduzierbarkeit des kritischen Stromes bei konstanten äußeren Verhält-

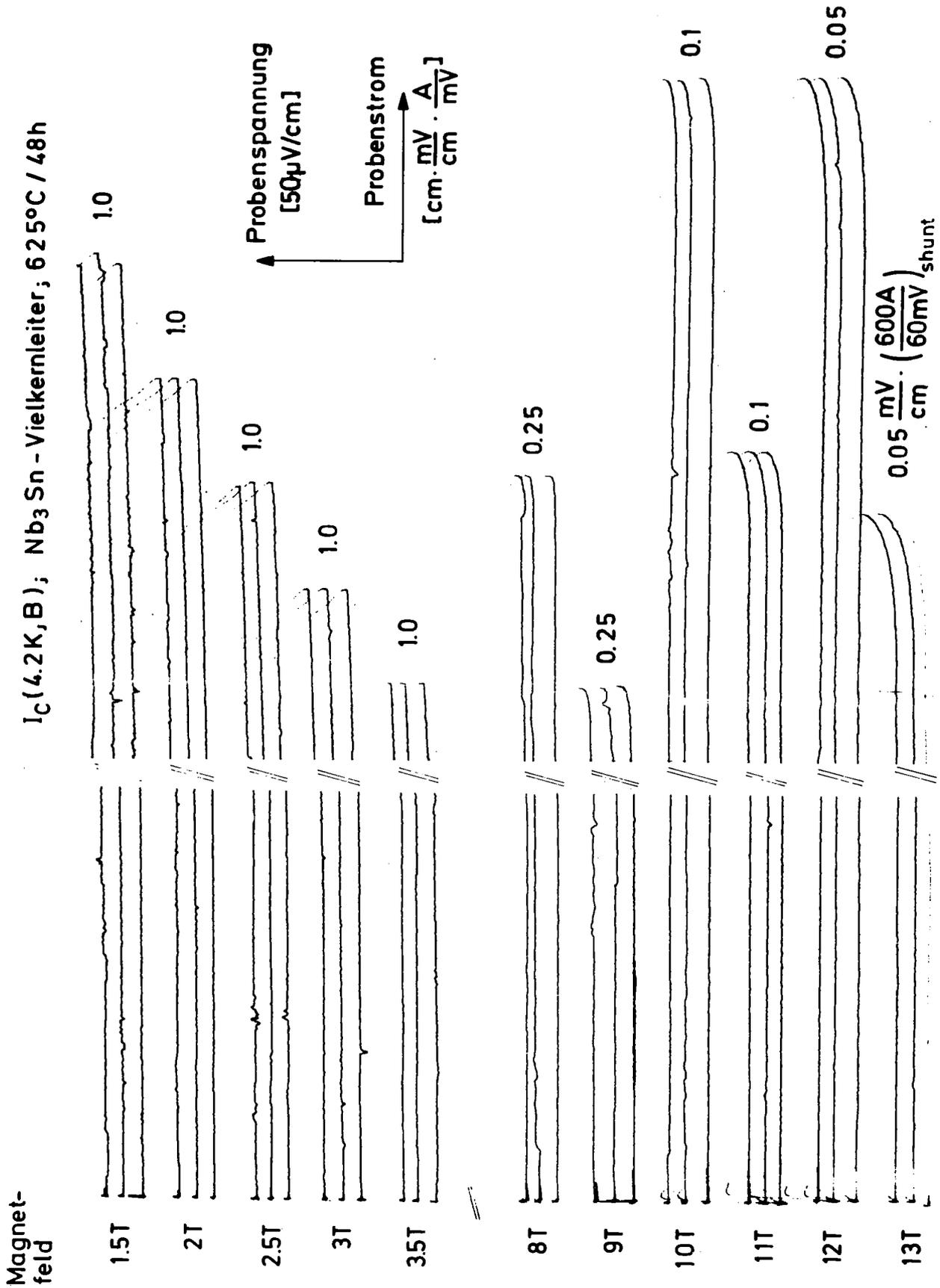


Abb. 10: Beispiel für Strom-Spannungscharakteristiken zur Bestimmung des kritischen Stroms der Nb_3Sn -Leiter (Schreiberprotokoll)

nissen lag i.a. im $^{\circ}/\infty$ -Bereich. In einigen Fällen wurden die Proben in zunehmendem und abnehmendem Feld gemessen. Die dabei aufgetretenen Abweichungen von maximal 1 % sind auf Fehler der Magnetfeldmessung zurückzuführen.

Bei Proben mit sehr kleinen mittleren Korngrößen (<70 nm) traten bei Feldern < 3 T größere statistische Abweichungen der kritischen Ströme von ca. 3 % verbunden mit einer an der Meßstrecke auftretenden Spannung, d.h. normalleitenden Zonen, auf. Dies ist vermutlich auf die bei den betreffenden Proben sehr kleinen Reaktionsschichten zurückzuführen. Hierdurch entsteht ein wachsender Einfluß durch Inhomogenitäten der Nb₃Sn-Schichtdicke längs eines Filaments, da an einer Nb₃Sn-Einschnürung der Strom durch die normalleitenden Anteile (Matrix, Niob) fließt oder "flux-flow" im Supraleiter hervorruft, was zum Auftreten einer Spannung führt (Abb. 10). Der Einfluß dieser Inhomogenitäten macht sich insbesondere bei hohen Strömen (kleinen Magnetfeldern) durch die stärkere Wärmeentwicklung bemerkbar.

Abb. 11 zeigt den benutzten Probenhalter:

Zwei J-förmige Hälften aus Kupfer sind mit zwei Deckplatten aus GFK zu einem U zusammenschraubt. Der zwischen den beiden Hälften verbleibende Spalt (1 mm) wird durch einen eingeklebten VA-Steg (15 x 3 x 3 mm) überbrückt, der in seiner Mitte wie auch die beiden Kupferbügel eine 1 x 1 mm tiefe Nut trägt. In diese Nut wurde der Leiter mittels einer Schablone eingelegt (siehe 2.2) und mit Indium eingelötet. Das im VA-Steg verlaufende 15 mm lange Teilstück des Leiters befand sich im zentralen Transversalfeld des Magneten und stellte die Meßstrecke dar. Es wurde mit Stycast eingegossen, einem Kunstharz, dessen Ausdehnungskoeffizient dem des Cu angepaßt ist. Hiermit konnten mechanische Belastungen des Leiters durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten weitgehend unterbunden werden und I_c-Degradationen, wie sie bei Eingießen mit anderen Kunstharzen oder Fett vorkamen, waren ausgeschlossen.

Die Spannungskontakte waren jeweils am Ende der VA-Brücke auf ± 2 mm genau angebracht. Die Ungenauigkeit entspricht einem Fehler im I_c-Kriterium von 15 %, beim kritischen Strom von ca. 1,5 %. Dieser Fehler

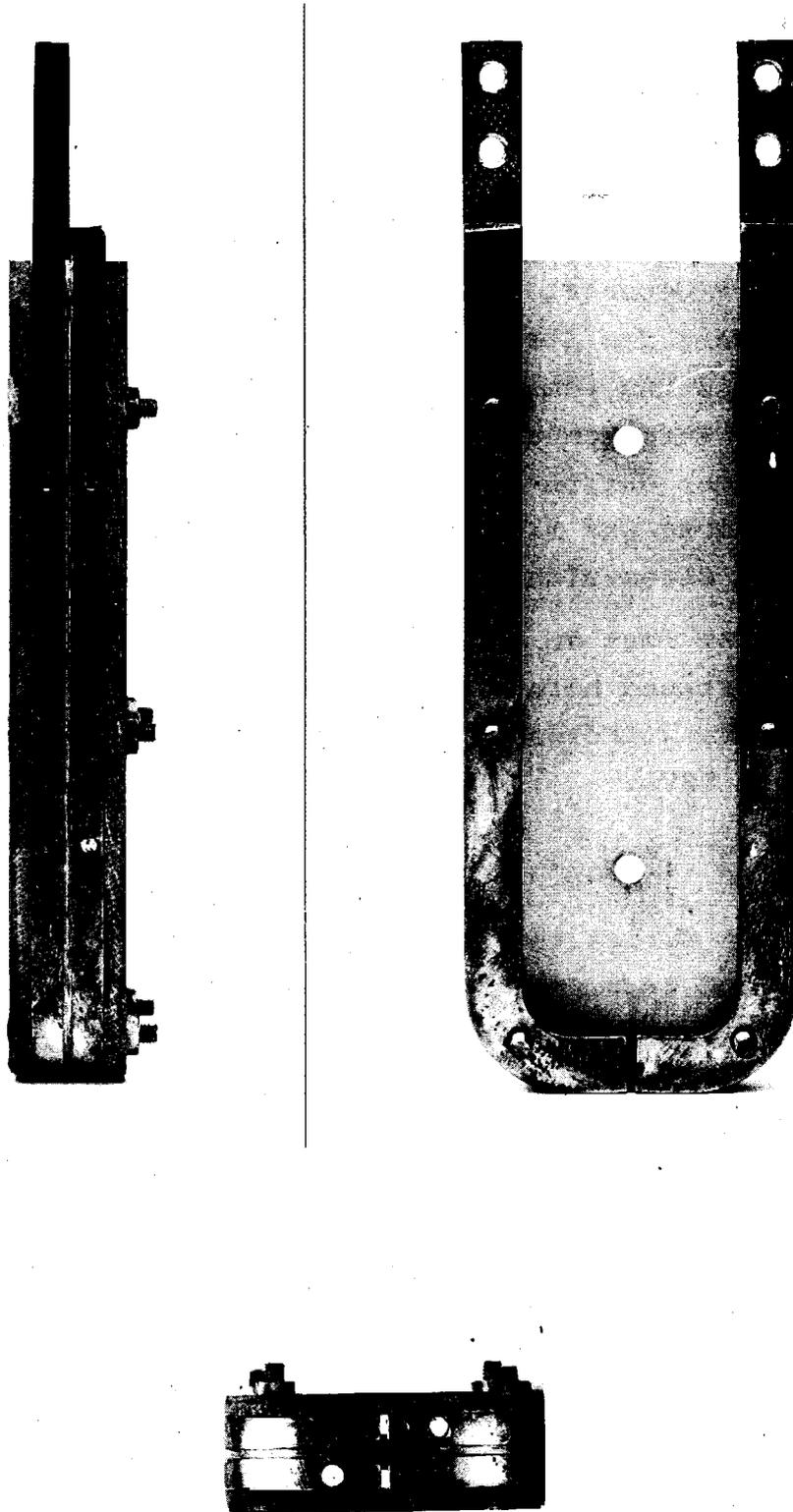


Abb. 11: Dreiseitige Ansicht des zur Messung des kritischen Stromes benutzten Probenhalters (Maßstab 1:1),
Beschreibung siehe Text

bezieht sich allerdings nur auf 13 T-Meßwerte, da dort der "flux-flow" am ausgeprägtesten war; er nimmt unterhalb 13 T kontinuierlich ab und ist bei ~ 8 T, wo "take-off" den kritischen Strom begrenzt, nicht mehr nachweisbar.

Die langen Schenkel der beiden Kupferhälften dienten zur Stromeinspeisung in den Supraleiter. Eine grobe Abschätzung ergab mit dieser Geometrie eine Temperaturerhöhung infolge der beim Durchgang des Stromes durch die Bronze-Matrix produzierten Wärmeleistung von maximal 50 mK (bei $I = 600$ A). Der Einfluß der Stromkontaktierungen auf die Werte des kritischen Stromes durfte somit vernachlässigt werden. Der Probenhalter selbst war mit 4 Schrauben (M5) an die Helium-Abgas-gekühlten Stromzuführungen angekoppelt.

Die Hallsonde war fest an das die Stromzuführungen tragende Gestänge montiert und befand sich etwa 1,5 cm von der Meßstrecke entfernt, wo Feldabweichungen vernachlässigbar sind (7 ‰ in 5 cm DSV).

2.6 T_c -Messungen

Die T_c -Messungen wurden resistiv an den I_c -Meßproben selbst durchgeführt, und zwar in einem Probenhalter, bei dem bis zu 4 Proben durch jeweils 4 federnde Kontakte (je 2 Strom- und 2 Spannungskontakte) gegen ein isolierendes GFK-Plättchen gedrückt werden. Die Probenträger sind auf einem Cu-Block montiert, in den die zur Temperaturmessung benutzte Ge-Widerstandssonde eingelassen ist. Ein über diese Anordnung montiertes Cu-Schutzrohr sorgt für ein quasi abgeschlossenes He-Gasvolumen im Inneren und dadurch für eine homogene Temperaturverteilung. Der Probenhalter wurde in den Gasraum einer Heliumkanne eingeführt, wobei seine Höhe über dem flüssig-Helium-Spiegel seine Temperatur ($\geq 4,2$ K) bestimmte.

Die absolute Genauigkeit dieser Temperaturmessung wird auf etwa 0,2 K bei $T = 20$ K geschätzt, die Reproduzierbarkeit ist besser 0,1 K.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die wichtigsten Ergebnisse der verschiedenen Messungen sind in Kurzform in Tabelle 1 zusammengefaßt.

3.1 Kornstruktur

Die mittlere Korngröße d wurde mittels der linear-line-intercept-Methode ermittelt. Dabei wurde eine Linie durch die Kornstruktur gelegt und die Zahl N der diese Linie schneidenden Korngrenzen entlang der Strecke l gezählt. Mit der Vergrößerung V ergibt sich damit d zu $d = \frac{l}{(N-1) \cdot V}$. Die so ermittelte Korngröße ist aufgrund der dreidimensionalen Anordnung der Körner nicht gleich der absoluten mittleren Korngröße, jedoch in geometrisch eindeutiger Weise mit dieser korreliert (für ein stark vereinfachendes Modell gleich großer Kugeln ergibt sich für die wahre Korngröße der $\sim 2,5$ -fache Wert ($=\pi^2/4$)). - Der Kehrwert der von uns ermittelten mittleren Korngröße d ist gleich der Dichte der Pinning-Zentren in einer Ebene und damit die für unsere Untersuchungen relevante Größe.

Die untersuchten Proben wiesen durchschnittliche Korngrößen d von $210 \text{ nm} \geq d \geq 30 \text{ nm}$ auf. Diese waren eindeutige Funktionen der Reaktionsbedingungen, welche in Abb. 12 dargestellt sind. Man erkennt, daß die durchschnittlichen Korngrößen in erster Linie stark abhängig von der Reaktionstemperatur sind, daß aber auch eine systematische Abhängigkeit von der Reagierzeit besteht. Es findet schon bei niedrigen Reaktionstemperaturen ($\geq 625^\circ\text{C}$) Rekristallisation statt, die zu höheren Temperaturen hin stark zunimmt. Anhand der durch die Meßpunkte gelegten Kurven wurde für jede Probe eine "korrigierte Korngröße" $d_{\text{korr.}}$ ermittelt als arithmetisches Mittel der beiden Werte, die sich aus den Diagrammen in Abb. 12 ergaben, wenn die Meßpunkte auf die jeweiligen Ausgleichskurven gelegt wurden. Dieses Verfahren legt also die Annahme zugrunde, daß die Korngröße eine eindeutige, glatte Funktion der Reaktionsbedingungen ist. Die Größe $d_{\text{korr.}}$ wird unten in einigen graphischen Darstellungen benutzt (Abb. 26 b, Abb. 27 b).

Abb. 13 a-c zeigen die Kornstruktur dreier bei unterschiedlichen Temperaturen reagierter Proben bei derselben Vergrößerung $V = 100.000$.

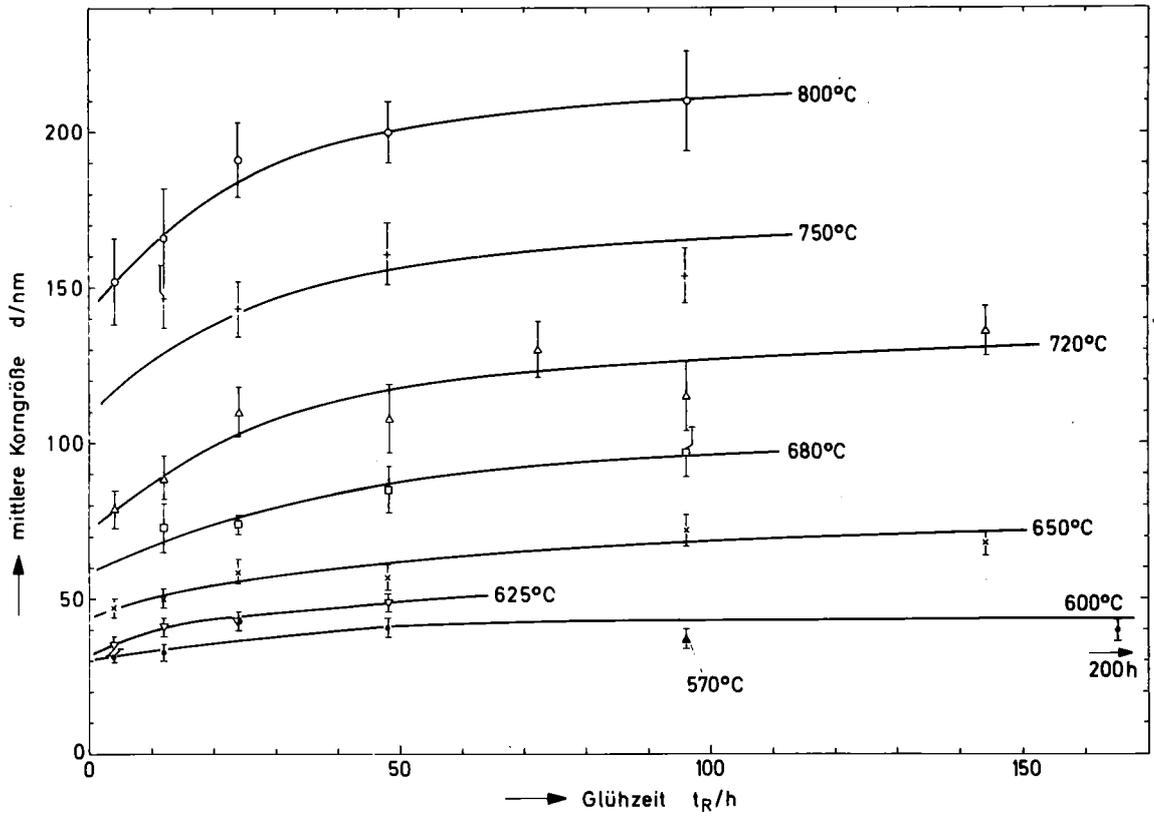


Abb. 12a: Mittlere Korngröße d in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t_R bei verschiedenen Reaktionstemperaturen T_R

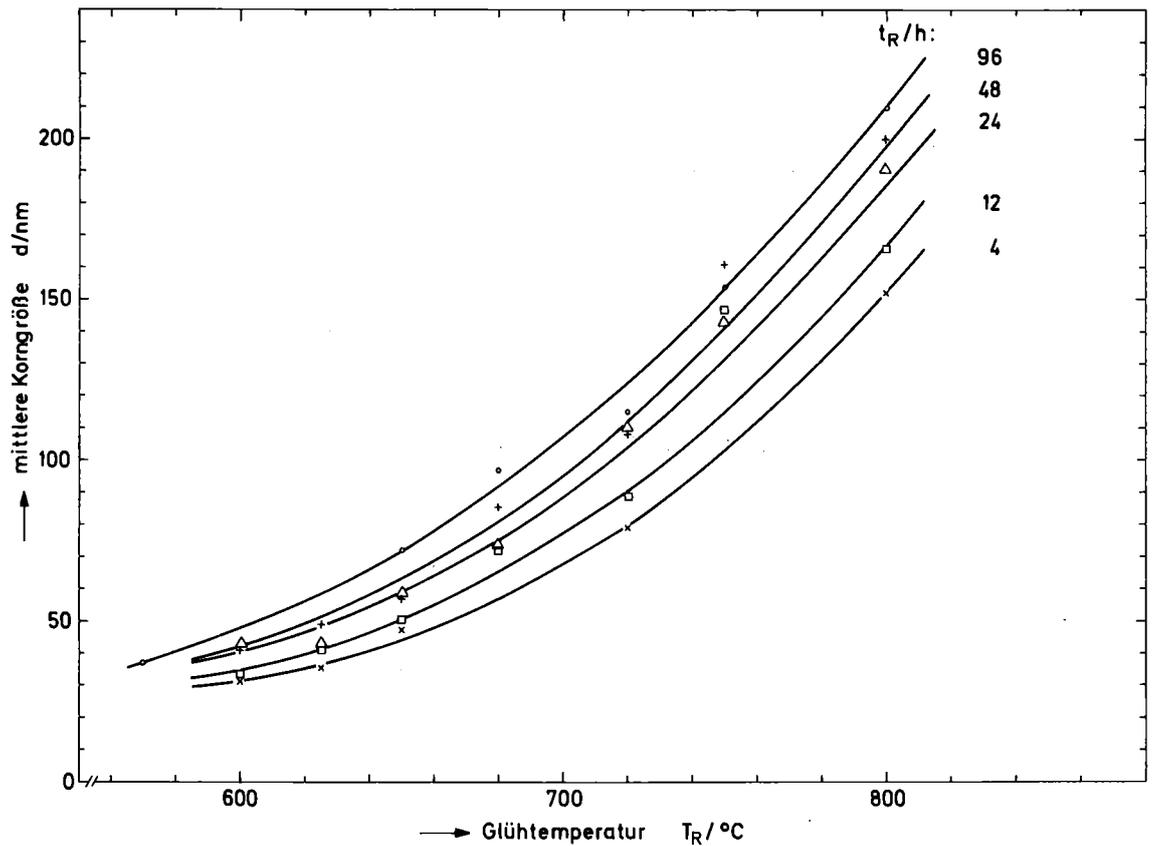


Abb. 12b: Mittlere Korngröße d in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur T_R für verschiedene Reaktionszeiten t_R

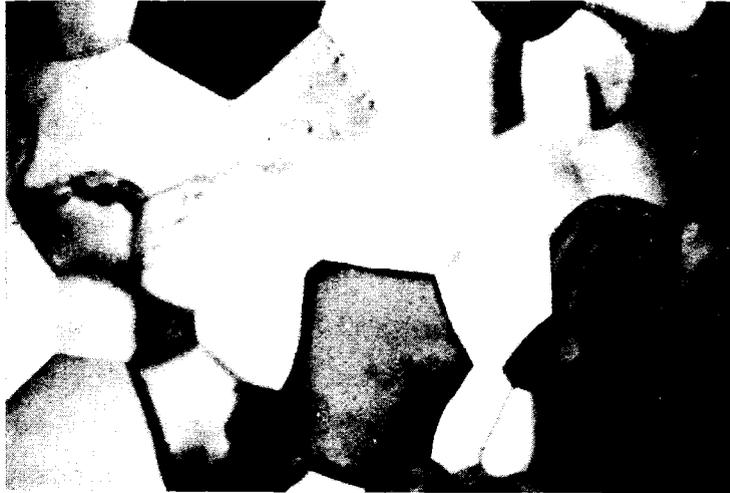


Abb. 13a



Abb. 13b



Abb. 13c

Abb. 13: Transmissionselektronenmikroskopische (TEM-) Aufnahmen der Nb_3Sn -Kornstruktur unterschiedlich reagierter Proben
100 000-fach; $1\text{cm} \hat{=} 100\text{ nm}$

Abb. 13a: $800\text{ }^\circ\text{C}/48\text{ h}$, Abb. 13b: $680\text{ }^\circ\text{C}/48\text{ h}$,
Abb. 13c: $600\text{ }^\circ\text{C}/200\text{ h}$

Die Struktur der Körner ist unabhängig von der Reaktionstemperatur vorwiegend hexagonal oder octagonal. Desweiteren erscheint das Material völlig versetzungsfrei. Auch andere Defekte wie Ausscheidungen zweiter Phasen o.ä. sind nicht zu erkennen. Interessanterweise ist das Nb_3Sn im Gegensatz zum Nb scheinbar auch gegen Strahlenschädigung durch das Ionenabdünungsverfahren weitgehend resistent (Abb. 13 c). Der einzige zusätzlich zu Korngrenzen sichtbare Kontrast (kreisförmiger Kontrast inmitten mancher Körner) stammt vermutlich von Sn, das beim Ionendünnen auf die Oberfläche zurückdiffundierte. Allerdings sind derartige Kontraste auch schon von ⁸⁾ an V_3Ga beobachtet worden. Um diese Ungestörttheit des Nb_3Sn noch weiter zu erhärten, wurde bei einer Probe Dunkelfeldabbildung mit einem niedrig indizierten Reflex durchgeführt. Aufgrund der sehr kleinen Körner ist dies sehr schwierig, da bei Feinbereichsbeugung der Bereich, der zum Beugungsdiagramm beiträgt, minimal ca. $1 \mu m^2$ beträgt. Es konnte also nur ein relativ großes Korn hierzu benutzt werden. Abb. 14 a, b zeigen diese Aufnahmen in Hellfeld- (Abb. 14 a) und Dunkelfeldabbildung (Abb. 14 b). Da bei der Dunkelfeldabbildung das Bild mit an einer Netzebenenschar durch Bragg-Reflexion gebeugten Elektronen erzeugt wird, machen sich hier Versetzungen und inkohärente Ausscheidungen bei Störung der betreffenden Netzebenen infolge ihres Spannungsfeldes durch deutlichen, dunklen Kontrast bemerkbar. Abb. 14 a, b weisen jedoch keinerlei solchen Kontrast auf. Als Kristallstörungen bleiben somit nur noch die Korngrenzen und evtl. an diesen befindliche Ausscheidungen übrig ^{22) 24)}.

Leider konnte, bedingt durch die Kompliziertheit des vorliegenden Materials, die gesamte Nb_3Sn -Schicht nur in ganz seltenen Fällen untersucht werden. Aus diesen wenigen Untersuchungen und Ergebnissen bei der Präparation mit Hilfe des Abdruckverfahrens (siehe Anhang) kann jedoch über Form und Verteilung der Körner in der Nb_3Sn -Schicht folgendes ausgesagt werden:

- Die Nb_3Sn -Schicht wächst auf das Nb in stark radial ausgerichteter, säulenartiger Struktur auf. Dieser Säulencharakter kann insbesondere bei hohen T_R sehr ausgeprägt sein und 50 % - 75 % der Schicht ausmachen; er wurde außer bei Nb_3Sn auch schon bei anderen

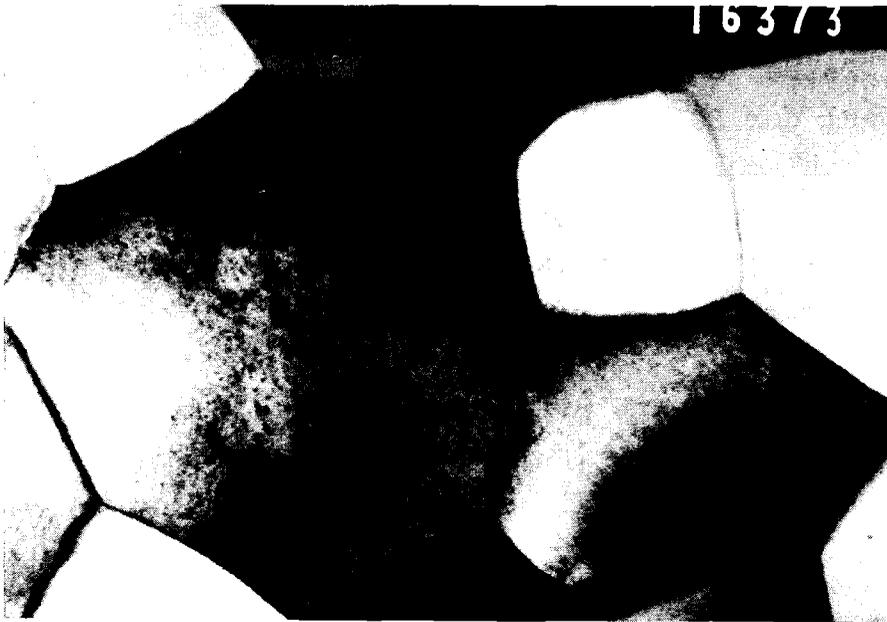


Abb. 14a



Abb. 14b

Abb. 14: TEM-Aufnahme von Nb₃Sn-Körnern in Hellfeld-
abbildung (Abb. 14a) und in Dunkelfeldabbildung
(Abb. 14b)

220 000-fach; 1cm = 45 nm

A15-Materialien beobachtet ²⁷⁾²⁸⁾. Abb. 15 a, b zeigt eine derartige Struktur. Da bei der Präparation Längsschnitte verwendet wurden, ist die Zahl der Fälle, in denen die Säulenstruktur zu sehen ist, auf Äquatorialschnitte oder direkt benachbarte Schnitte begrenzt (siehe auch Abb. 18). Mit der elektronenmikroskopischen Kontrasttheorie verträglich sind zwei Vorstellungen:

- Die sichtbare Säulenstruktur ist tatsächlich säulenförmig-ungleichachsig,
- Der entsprechende Kontrast wird erzeugt durch Bragg-Reflexion an mehreren Körnern gleichzeitig, wobei diese Körner eine kristallographische, vermutlich radial ausgerichtete Achse gemeinsam haben.

Die zweite Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß die radial laufende Struktur Einschnürungen aufweist und oft auch im Zick-Zack verläuft. Auch die Versuche, die Kornstruktur mittels des Abdruckverfahrens darzustellen, ergaben, daß sich die betreffende Schicht chemisch anders verhielt als die umliegende gleichachsige Struktur (schnellere, deutlichere Ätzung) (Abb. 15 c).

Es handelt sich demnach um entweder säulenförmige Kristalle oder Kristalle mit kristallographischer Vorzugsorientierung oder um beides. *In jedem Falle aber liegt eine stark anisotrope Kornstruktur innerhalb des Nb_3Sn vor.* Diese könnte Anlaß zu anisotropem Pinningverhalten geben, das an Rechteckleitern schon beobachtet wurde ²⁹⁾; dies bedeutet außerdem, daß Rechteckleiter, deren Filamentform bewußt extrem anisotrop gehalten wird, weit besser optimiert werden könnten als Rundleiter, wo die azimuthale Isotropie der Kornstruktur zu einer Mittelung der Pinningeigenschaften führt. (siehe auch Kapitel 3.5).

Nicht nur in radialer Richtung unterscheidet sich die Form der aufwachsenden Körner von der übrigen Kornstruktur, sondern auch in der zu dieser Richtung senkrechten Ebene. Abb. 16 a zeigt eine solche Ebene in unmittelbarer Nachbarschaft des Nb. Im Gegensatz zur polygonalen Struktur in größerer Entfernung vom Nb (Abb. 16 b) erscheinen die Korngrenzen hier gekrümmt. Der o.a. Kontrast inmitten mancher Körner (evtl. Sn-Rückdiffusion) ist hier auch häufiger als in weiterer Entfernung vom Nb (siehe auch Abb. 18).



Abb. 15a

70 000-fach
1 cm $\hat{=}$ 140 nm



Abb 15b

70 000-fach
1 cm $\hat{=}$ 140 nm

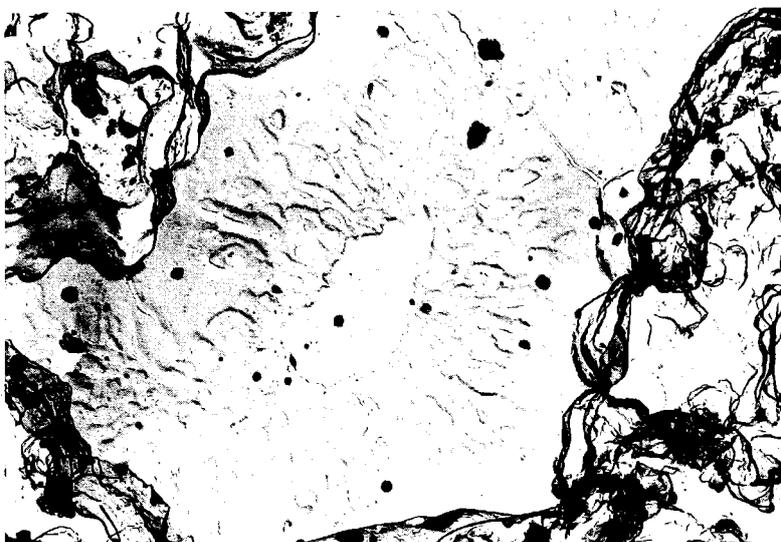


Abb. 15c

16 500-fach
1 cm $\hat{=}$ 610 nm

Abb 15: Säulenförmig auf dem Nb aufwachsende Nb₃Sn-Struktur in TEM (Abb. 15 a,b; Längsschnitt) und mittels C-Pt-Direktabdruckverfahren (Abb. 15c; Querschnitt)



Abb. 16a

75 000-fach

1 cm $\hat{=}$ 130 nm

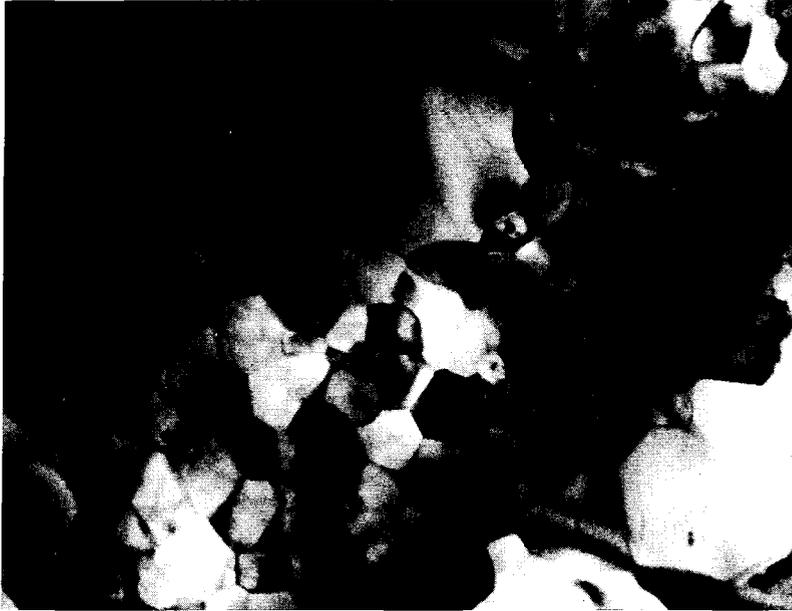


Abb. 16b

60 000-fach

1 cm $\hat{=}$ 167 nm

Abb. 16: Schnitt durch die Nb₃Sn-Kornstruktur parallel zur Nb-Nb₃Sn Phasengrenzfläche nahe dem Nb (Abb. 16a) und weiter vom Nb entfernt (Abb. 16b), "gerundete" Korngrenzen und ringförmige Kontraste innerhalb der Nb₃Sn-Körner in Abb. 16a erkennbar



23 000-fach
1 cm $\hat{=}$ 440 nm

Abb. 17: Ein- bis zweilagige Schicht sehr großer Körner am Rande der Nb₃Sn-Schicht nahe der Phasengrenze Nb₃Sn - CuSn

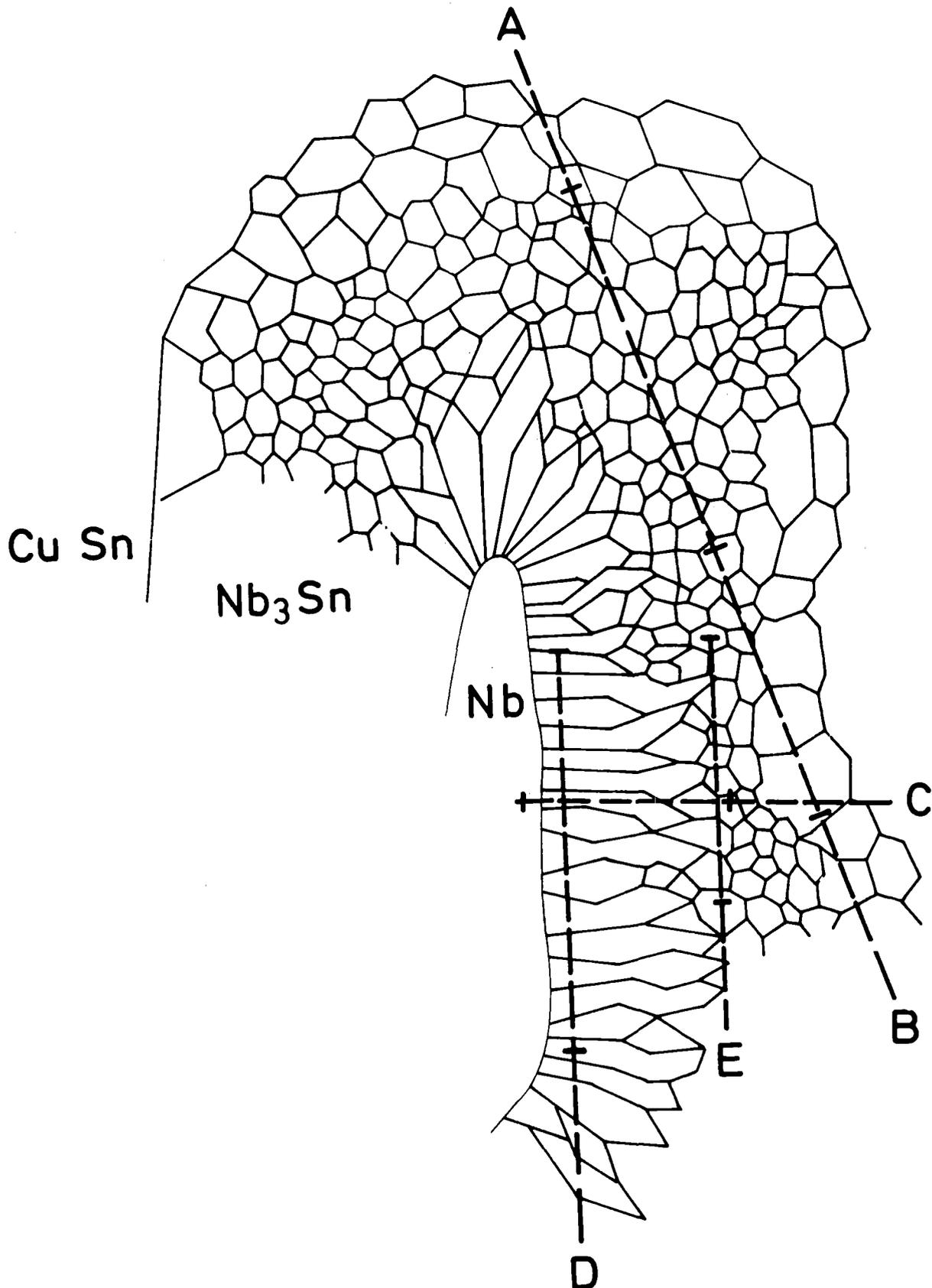


Abb. 18: Prinzipieller Aufbau der Nb₃Sn-Kornstruktur nach unseren Untersuchungen; die eingezeichneten Schnitte stellen die Schnittebenen der Aufnahmen in folgenden vorangegangenen Abbildungen dar:

- | | |
|--------------------------|---------------------|
| Schnitt A: Abb. 13 a,b,c | Schnitt B: Abb. 17 |
| Schnitt C: Abb. 15 a,b,c | Schnitt D: Abb. 16a |
| Schnitt E: Abb. 16b | |

Bemerkt sei hier noch, daß die erwähnte Säulenstruktur bei sämtlichen Reaktionsbedingungen auftrat, allerdings von diesen abhängig ist. Die Beurteilung dieser Abhängigkeit konnte nur aufgrund von Abdruck-Aufnahmen geschehen, wonach es so scheint, als ob der Säulencharakter mit zunehmender Glühzeit und zunehmender Glühzeit ebenfalls zunimmt; er könnte somit mit der Sn-Konzentration der Bronze zusammenhängen.

- Nach der Säulenstruktur folgt eine Schicht gleichachsiger, polygonaler (s.o.), in ihrer Größe relativ homogener Körner, deren Größe zum CuSn hin leicht zunimmt. Diese Schicht macht bei großen Schichtdicken meist den größten Teil des Nb₃Sn aus.
- An der Grenze CuSn-Nb₃Sn befindet sich eine ein- oder zweilagige Schicht sehr großer Körner, deren mittlerer Durchmesser ein Vielfaches der Größe der sonstigen Körner beträgt (Abb. 17).

Aus obigem ist klar ersichtlich, daß die mittlere Korngröße eine Angabe ist, die nur mit gewissen Einschränkungen und entsprechender Unsicherheit die Korngrößenverhältnisse charakterisiert.

Um einen größeren Einfluß der o.a. anisotropen Struktur zu verhindern, wurde jedes Bild mittels der linear-line-intercept-Methode in zwei zueinander senkrechten Richtungen ausgewertet.

Relativer Fehler (statistischer Fehler) der Korngrößen:

Fehlereinflüsse sind hier vor allem:

- Der Vergrößerungsfehler des benutzten Elektronenmikroskops von etwa 7 %,
- Der Fehler, der durch die Größenverteilung der Körner in der Nb₃Sn-Schicht entsteht,
- Der Fehler, der durch eine eventuelle Variation der mittleren Korngröße in Abhängigkeit der Filament-Position im Leiter entsteht,
- Längenmeßfehler beim Auswerten.

Der letzte Fehler liegt im 0/00-Bereich und ist damit vernachlässigbar. Die ersten drei Fehlereinflüsse lassen sich wie folgt berücksichtigen: Nimmt man an, daß die Nb₃Sn-Korngrößen im gesamten Leiter normalverteilt sind, so hat man bei der Auswertung infolge des hinzutretenden Fehlers des Elektronenmikroskops wieder eine Normalverteilung vorliegen, da die beiden Fehlereinflüsse (Kornverteilung und Vergrößerungsfehler) unabhängig voneinander sind und somit dem zentralen Grenzwertsatz der Statistik gehorchen. Werden pro Aufnahme genügend Körner ausgemessen, um den Fehler der

mittleren Korngröße einer Aufnahme klein zu halten (insgesamt wurden pro Aufnahme etwa 100 - 200 Körner ausgemessen), so handelt es sich bei einer Anzahl von N (≈ 12) Aufnahmen um eine Stichprobe vom Umfang N . Wichtig hierbei ist, daß aufgrund der Zufälligkeit der Abdünnung die Stellen der Nb_3Sn -Schicht, von der die jeweiligen Aufnahmen stammen, auch zufällig sind.

Der statistische Fehler ergibt sich hiermit zu $\Delta d = (\sigma_d^2 / N)^{1/2}$ wobei σ_d^2 die Varianz der bei der Auswertung vorliegenden Verteilung und N die Anzahl der Aufnahmen ist. Mit einer mittleren Anzahl ausgewerteter Aufnahmen $\bar{N} \approx 12$ ergibt sich ein mittlerer relativer Fehler $\frac{\Delta d}{d} = 6,5 \%$.

Die in den entsprechenden Diagrammen eingetragenen Fehlerbalken für d wurden auf obige Art und Weise für die jeweiligen Proben getrennt errechnet.

Systematische Fehler der Korngrößen:

Systematische Fehler treten aufgrund folgender Umstände auf:

- Bei kleinen Korndurchmessern ($d < 80$ nm) kann die Foliendicke einen beträchtlichen Teil eines Korndurchmessers betragen oder diesen sogar übersteigen. Beides führt zur Vortäuschung einer höheren Korngrenzendichte, da mehrere übereinanderliegende Körner gleichzeitig scharf abgebildet werden. Solche Stellen sind i.a. jedoch gut erkennbar und wurden bei der Auswertung so gut wie möglich ausgeschlossen. Durch Aufnahme von Stereopaaren hätte dieser Fehler verkleinert werden können; es wäre dadurch jedoch ein nicht gerechtfertigter Mehraufwand entstanden, da schon 450 Bilder ausgewertet wurden und sich diese Zahl verdoppelt hätte. Außerdem bedingt die Aufnahme von Stereopaaren gleiche Kontrastverhältnisse, die bei dem vorliegenden polykristallinen Material mit Sicherheit nicht gegeben wären.

Die absolute Größe des erwähnten Fehlers kann nur gefühlsmäßig zu ca. 20 % abgeschätzt werden. Damit können die kleinsten mittleren Korndurchmesser um etwa 20 % zu klein gemessen sein. Der Fehler nimmt mit zunehmendem d stetig ab.

- Bei der Auswertung konnte ein nachträglich durch Eichen verifizierter Fehler in der Vergrößerungseichung des benutzten Mikroskops entdeckt werden. Danach war die angegebene Vergrößerung bei kleiner Vergrößerung (15000-fach) korrekt und wich zu großen Vergrößerungen hin monoton steigend nach oben ab bis zu einem Fehler von ca. 5 % bei der größten benutzten Vergrößerung (67000-fach). Da die benutzte Vergrößerung systematisch mit kleiner werdendem d stieg, ist somit d auch systematisch zu klein gemessen. Bei allen auch weiter unten aufgeführten Kurven ist deshalb dieser Fehlereinfluß bei großen $d > 100$ nm nicht vorhanden und nimmt für kleiner werdendes d monoton zu bis auf den vollen Wert von 5 % bei $d \approx 50$ nm. Bei $d \leq 50$ nm beträgt die Abweichung konstant 5 %.

Beide genannten Fehler gehen in die gleiche Richtung und können somit systematisch Körner mit bis zu 25 % zu kleinen Durchmessern vortäuschen.

Da der letzte der beiden systematischen Fehler erst nach Auswerten sämtlicher Proben verifiziert werden konnte, wurde eine Korrektur in den jeweiligen Diagrammen aus Zeitgründen nicht mehr vorgenommen.

3.2 Reaktionsfläche

Die Reaktionsflächen A des Leiterquerschnitts sind in Abb. 19 a und b als Funktion der Reaktionszeit t_R und der Reaktionstemperatur T_R dargestellt. Man erkennt, daß das Wachstum der Nb_3Sn -Schicht systematisch mit den Reaktionsbedingungen verläuft und wie das Kornwachstum eine starke Funktion der Glühtemperatur ist. Die eingezeichneten Kurven wurden zur Bestimmung einer "korrigierten Reaktionsschicht" A_{korr} benutzt; die Größe A_{korr} geht weiter unten in eine graphische Darstellung ein (Abb. 26 b). Beschreibungen dieser Kurven sind nicht möglich, da die Verhältnisse metallurgisch und geometrisch kompliziert sind:

- In bisherigen Beschreibungsversuchen zur Bildung der Nb_3Sn -Schicht³⁰⁾ wurde das Wachstum der Nb_3Sn -Schichtdicke auf der Basis vereinfachender Diffusionsmodellvorstellungen beschrieben; es ist jedoch klar, daß bei der teilweise sehr komplizierten Geometrie der Filamente in unserem Fall die Nb_3Sn -Schichtfläche nicht mehr in einfacher Weise mit der Schichtdicke zusammenhängt und deshalb auch nicht einfach umgerechnet werden kann. Man kann aufgrund des unregelmäßigen Umrisses der Filamente, der durch den steilen Twist bedingt ist (siehe auch Abb. 9), keine Formel angeben, die den Zusammenhang zwischen mittlerer Schichtdicke und Schichtfläche beschreibt.
- Farrell und Gilmer³⁰⁾ nahmen eine ebene, zweidimensional unendliche Phasengrenze als Grundlage ihres Modells; auch dies ist bei uns nicht erfüllt.
- Die Voraussetzung einer konstanten Sn-Konzentration in der Bronze-Matrix, die bei³⁰⁾ gleichfalls gemacht wird, ist bei uns auch nicht gegeben: Es handelte sich vielmehr um einen Leiter, bei dem das in der Bronze enthaltene Sn gerade ausreichend, das gesamte vorhandene Nb zu Nb_3Sn zu reagieren.

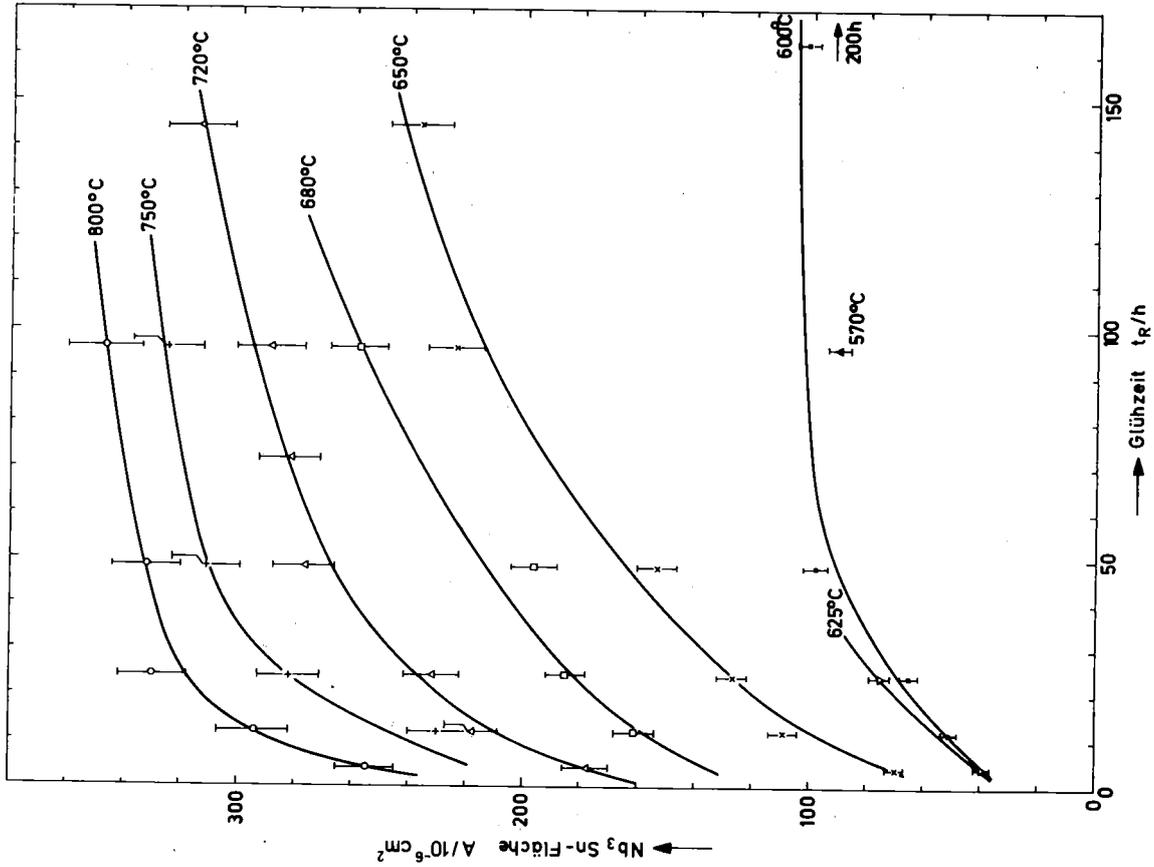


Abb. 19b

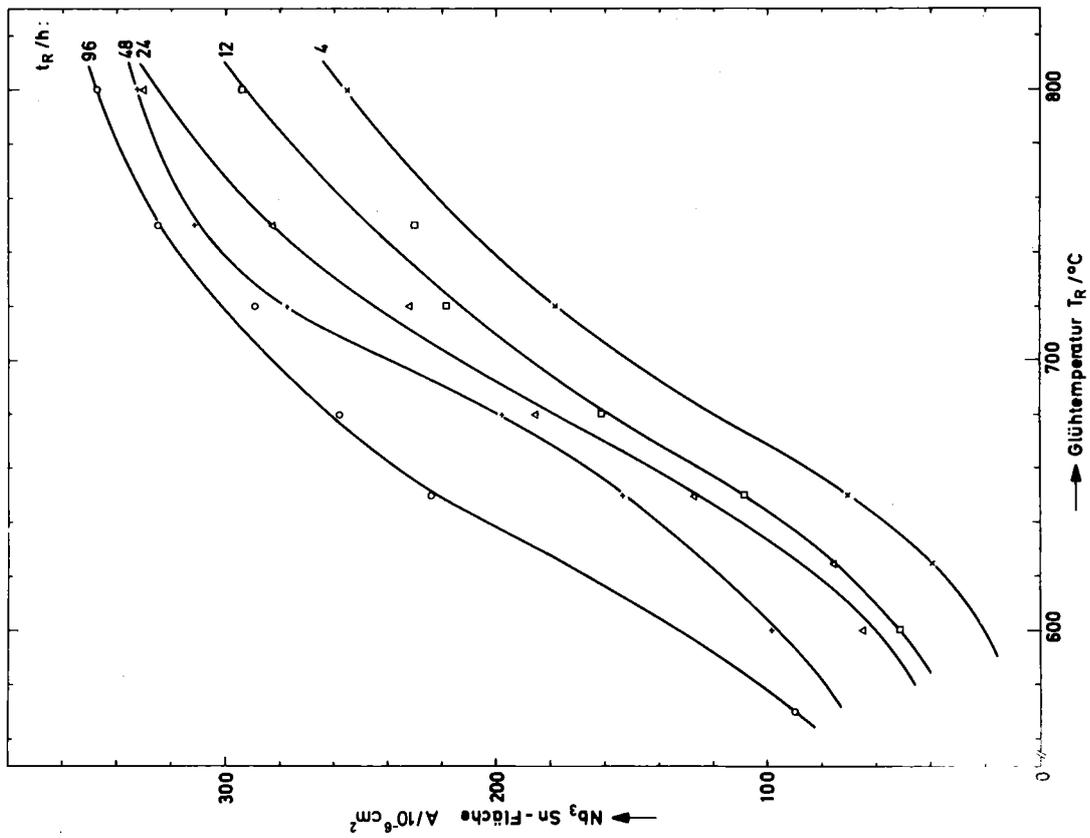


Abb. 19a

Abb. 19: Nb_3Sn -Reaktionsfläche A des Leiters in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur T_R bei verschiedenen Reaktionszeiten t_R (Abb. 19a), in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t_R bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (Abb. 19b)

Damit erhält man schon bei sehr kleinen Reaktionsschichten erhebliche Reduktionen der Sn-Konzentration der Bronze. Dies wird noch dadurch verstärkt, daß sich der Hauptzinnvorrat in einem relativ dicken Bronze-Ring am Rand des Leiters befindet (siehe Abb. 1), und so eine noch schnellere Reduktion des Sn-Gehalts im Innern des Leiters bewirkt (siehe auch weiter unten Kapitel 3.2).

Die Voraussetzungen für das Modell von Farrell und Gilmer ³⁰⁾ sind bei uns deshalb nur bei sehr dünnen Reaktionsschichten ($\delta < 1 \mu\text{m}$) annähernd erfüllt, so daß ein Vergleich mit den dortigen Ergebnissen nur für diese Proben, d.h. für niedrige Glühtemperaturen und kleine Glühzeiten, erfolgen könnte. In diesem Bereich sind jedoch zu wenige Proben untersucht worden; auch dürften die großen Meßfehler der Flächen im Bereich dieser kleinen Schichtdicken (s.u.) den Vergleich erschweren. Abgesehen davon befindet man sich bei diesen Schichtdicken im Bereich niedriger Reaktionstemperatur, für den die bei ³⁰⁾ gemachten Voraussetzungen bezüglich des Kornwachstums und des Verhaltens der bulk- bzw. Korngrenzendiffusionskoeffizienten von Sn nicht mehr zu gelten brauchen (siehe auch 3.1). Trotzdem lassen sich die vorliegenden Ergebnisse $A(T_R, t_R)$ zumindest qualitativ beschreiben und verstehen.

Abb. 19a zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsfläche A von der Glüh-
temperatur T_R mit der Glühzeit t_R als Parameter:
Nach ³⁰⁾ verläuft bei konstanter Reaktionszeit die Reaktions-
schichtdicke gemäß $\delta \sim e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}$ mit der Temperatur.
Unterhalb einer Fläche von $100 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ ist es in unseren Experi-
menten noch möglich, ein derartiges Gesetz für den $A(T_R)$ -
Zusammenhang anzupassen, oberhalb jedoch wird das exponen-
tielle Wachsen durch die stark abnehmende Sn-Konzentration
der Bronze gebremst, was einen Sättigungsverlauf der Kurven
bewirkt.

Abb. 19b zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsfläche A von der Glüh-
zeit t_R mit der Glüh-temperatur T_R als Parameter:
Die Kurvenschar läßt sich in drei Bereiche aufteilen:
- Der Verlauf der Kurven bei 800°C und bei 750°C ist vor
allem durch die starke Abnahme der Sn-Konzentration ge-
prägt; so laufen sie sehr schnell in eine Sättigung
(bei Durchreaktion der Nb-Filamente ist der Sn-Gehalt der
Bronze erschöpft!).

- Mit abnehmender Reaktionstemperatur T_R erscheint eine immer mehr ausgeprägte starke Zeitabhängigkeit der Reaktionsschichtfläche für mittlere Glühzeiten $12\text{h} \leq t_R \leq 48\text{h}$, die bei $T_R = 650^\circ\text{C}$ am ausgeprägtesten ist.
- Bei sehr niedrigen Glühtemperaturen (625°C , 600°C) werden die Kurven sehr flach, was auf einen schnell zurückgehenden Diffusionskoeffizienten des Sn im Nb_3Sn bei diesen Temperaturen zurückgeführt werden kann, sodaß trotz hoher Sn-Konzentration nur noch minimales Schichtwachstum erreicht wird. Nach ³⁰⁾ erfolgt das Nb_3Sn -Wachstum bei diesen Temperaturen vorwiegend durch Korngrenzendiffusion im bereits gebildeten Nb_3Sn . Da nach 3.1 zumindest für 625°C schon ein merkliches Wachstum der Nb_3Sn -Körner mit der Glühzeit T_R auftritt, könnte die damit verbundene Verdünnung der Korngrenzendichte gleichfalls einen Grund für das verminderte Schichtwachstum darstellen.

Bei der Bestimmung der Reaktionsschichten konnte außerdem die Abhängigkeit der Reaktionsschichtfläche a pro Filament von der Position des jeweiligen Filaments im Leiter ermittelt werden.

Der Leiter ist aus 61 Filamentpaketen zu je 19 Filamenten aufgebaut, wobei sich ein Filamentpaket in der Mitte des Leiters befindet und die anderen in 4 konzentrischen Kreisen um den Leitermittelpunkt angeordnet sind (siehe Abb.1). Aus dieser Anordnung resultiert ein definierter Abstand eines Filamentpakets vom Leitermittelpunkt. Aus den Messungen lassen sich prinzipiell die in Abb. 20 dargestellten Abhängigkeiten der Reaktionsflächen vom Abstand zum Mittelpunkt des Leiters ablesen. Aufgetragen sind links die Reaktionsflächen des einzelnen Filaments in Abhängigkeit der Position des Filaments bezüglich des Leitermittelpunkts, wie sie sich prinzipiell aus unseren Messungen ergaben. Rechts sind jeweils Beispiele dazu dargestellt. Die Filamente sind bei $a = 30\ \mu\text{m}^2$ jeweils durchreagiert.

- Bei hohen Reaktionstemperaturen von z.B. 800°C (Abb. 20a) werden zunächst die Filamente am Rand des Leiters ($r = R$) schnell reagiert und es ergibt sich bei kleinen Reaktionszeiten eine ausgeprägte Abnahme der Reaktionsschicht zum

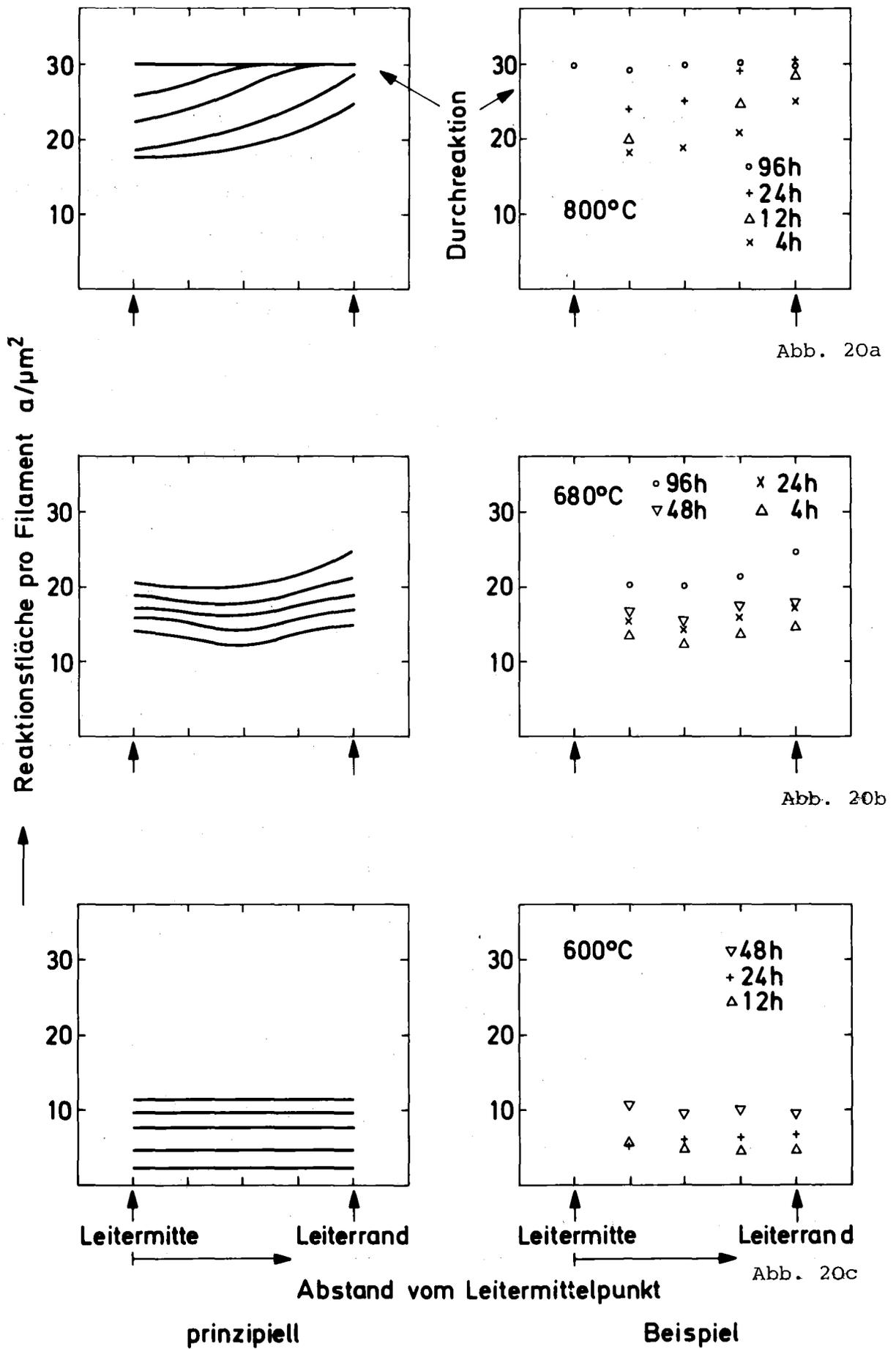


Abb. 20a

Abb. 20b

Abb. 20c

Abb. 20: Profile der reagierten Nb₃Sn-Schicht in Abhängigkeit vom Abstand der Filamente vom Leitermittelpunkt

Leitermittelpunkt $r=0$: $a(r = R)/a(r = 0) \approx 1,4$. Bei zunehmender Glühzeit werden die Filamentpakete sukzessive von außen nach innen durchreagiert bis bei großer Glühzeit der Leiter praktisch vollkommen durchreagiert ist.

- Bei mittleren bis niedrigen Glühtemperaturen (680°C , 650°C) tritt zu der beschriebenen Abnahme der Reaktions-schichtfläche mit kleiner werdendem Abstand vom Mittelpunkt ein Wiederansteigen der Kurve zum Mittelpunkt hin auf (Abb. 20 b, Beispiel 680°C). Die Kurven verlaufen also durch ein flaches Minimum bei etwa $r = 1/2 R$ ($r =$ Abstand vom Leitermittelpunkt, $R =$ Leiterradius). Der Wiederanstieg zum Leitermittelpunkt hin ist gering ($\approx 10\%$). Der Anstieg vom Minimum zum Maximalwert bei $r = R$ beträgt im Gegensatz zu hohen Temperaturen nur noch $\approx 20\%$. Der Kurvenverlauf bleibt hier bis zu hohen Glühzeiten gleich, da Durchreaktion nicht mehr erreicht wird.
- Bei sehr niedrigen Reaktionstemperaturen ($<650^{\circ}\text{C}$) ist der Anteil des reagierten Nb-Volumens für alle Reaktionszeiten unabhängig von der Position des Filaments und $\leq 1/3$ (Abb. 20c).

Die oben beschriebenen Kurvenverläufe gehen stetig ineinander über. Sie lassen sich qualitativ wie folgt verstehen: Wie schon erwähnt befindet sich ein großer Teil des Sn, nämlich ca. 56 %, in einem dicken Bronzering am Rande des Leiters. Bei Durchreaktion des Leiters wird jedoch fast sämtliches Sn benötigt, so daß ein Netto-Sn-Transport vom Rande des Leiters zu dessen Mittelpunkt stattfinden muß. Ohne diesen Sn-Transport wäre der Sn-Gehalt der Bronze im Inneren des Leiters bereits nach Bildung einer Schicht von weniger als $150 \mu\text{m}^2$ verbraucht. Bei hohen Temperaturen (800°C , 750°C) liegen die Nb_3Sn -Flächen sämtlich über diesem Wert. Im Verlaufe der Reaktion tritt also im Inneren des Leiters eine erhebliche Reduktion der Sn-Konzentration auf, wodurch sich, verbunden mit dem langen Diffusionsweg des Sn vom äußeren Bronze-Ring nach innen, ein starkes

Sn-Konzentrationsgefälle aufbaut, was zu dem beobachteten Gefälle der Reaktionsfläche führt. Nimmt man an, daß zu kleinen Temperaturen hin (680°C , 650°C) der Diffusionskoeffizient des Sn im CuSn weniger stark abnimmt als der des Sn im Nb_3Sn , so wird bei der Diffusion des Sn von außen nach innen nicht mehr so viel Sn durch die auf dem Wege liegenden Nb_3Sn -Senken eliminiert; das Sn-Konzentrationsgefälle über den Leiterquerschnitt wird flacher und dementsprechend auch das Gefälle der Schichtwachstumsgeschwindigkeiten. Zu niedrigeren Temperaturen hin würde dieser Effekt noch größer und das von außen nach innen bestehende Sn-Konzentrationsgefälle noch flacher. Verbunden mit dem geringen Anteil des reagierten Nb-Volumens von $< 30\%$ erklärt dies somit das über den Leiterquerschnitt konstante Schichtwachstum. Nicht erklärbar wird damit das Auftreten eines (flachen!) Minimums der Reaktionsschichtfläche in Abhängigkeit des Abstands vom Leitermittelpunkt bei mittleren Reaktionstemperaturen.

Aus der Tatsache, daß eine maximale Variation der Wachstumsgeschwindigkeit über den Leiterquerschnitt von $\approx 40\%$ existiert, lassen sich zur Beurteilung dieses speziellen Leiters folgende Konsequenzen ziehen:

- Durch die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten ist die Bildung einer großen Nb_3Sn -Fläche im Inneren des Leiters verbunden mit langen Reaktionszeiten; dies führt nach 3.1 zu Rekristallisation in den äußeren Zonen des Leiters, da diese im Mittel "älter" sind als solche im Inneren des Leiters. Nach 3.5 hat dies in den Randzonen vermindertes Pinning zur Folge (größerer mittlerer Korndurchmesser).
- Nach ²⁰⁾ hat die Sn-Konzentration der Bronze Einfluß auf die durchschnittliche Korngröße. Bei einem Sn-Konzentrationsgefälle über den Leiterquerschnitt resultiert also auch eine systematische Variation der mittleren Korngröße über den Leiterquerschnitt. Dies führt zu einer Verschmierung der Korngrößenverteilung bezogen auf den Gesamtquerschnitt und somit nach 3.5 zu verminderten Pinningeigenschaften.

Das Auftreten eines Sn-Konzentrationsgefälles während der Reaktion wirkt sich folglich in jedem Fall ungünstig auf das Pinningverhalten aus und reduziert so die erreichbaren, optimalen $I_c(B)$ -Werte. Die geometrische Auslegung unseres Leiters ist also nicht optimal; der außen befindliche CuSn-Ring ist über-, der CuSn-Anteil im Inneren unterdimensioniert.

Bei der Konzipierung eines hinsichtlich seiner Stromtragfähigkeit optimierten Nb₃Sn - Vielkernleiters ist nach Möglichkeit darauf zu achten, daß die geometrische Anordnung von CuSn - Bronze, Nb - Filamenten und gegebenenfalls Stabilisierungsmaterialien ein gleichmäßiges Diffusionschichtwachstum gewährleistet.

Fehlerbetrachtung Reaktionsfläche:

Bei der Bestimmung der Nb₃Sn-Schichtfläche treten folgende statistischen Fehler auf:

- Vergrößerungsfehler der benutzten Elektronenmikroskope von 6 % (Transmissionsmikroskop EM9) bzw. 10 % (Rastermikroskop CWIK-Scan)
- Fehler der lichtmikroskopischen Nachvergrößerung von ca. 1%
- Meßfehler des Planimeters von ca. 1 % pro Messung
- Schwankung des Filamentdurchmessers längs eines Filaments.

Der Fehler in der planimetrischen Flächenmessung ist aufgrund der Vielzahl gemessener Filamente pro Probe (40-80) vernachlässigbar. Die drei übrigen Fehler wirken sich genau wie in Kapitel 3.1 auf die bei der Auswertung vorliegende Verteilung der durchschnittlichen Filamentgröße pro Filamentpaket aus, so daß die Fehlerberechnung vollkommen analog verläuft, wobei diesmal der Umfang der Stichprobe $n = 9$ betrug (9 Aufnahmen pro Probe). Bis auf zwei Proben mit sehr kleiner Reaktionsschicht ergab sich somit ein mittlerer Fehler von etwa 4 %.

Systematische Fehler werden hervorgerufen durch:

- teilweise Verschmutzung der REM-Proben und daraus resultierende teilweise Verdeckung der Nb₃Sn-Schicht,
- teilweise mögliche Fehlinterpretation der Abdruckaufnahmen durch zu starken Schattenwurf,
- Fehleichung des benutzten Elektronenmikroskops.

Die ersten beiden Fehlereinflüsse wurden durch Ausmessen der möglichen maximalen und minimalen Reaktionsschicht zu 2-3 % bestimmt, der letzte Fehlereinfluß kann aufgrund der Abweichungen verschiedener Eichpräparate bis zu 10 % betragen (siehe auch Kap. 2.4). Die Vergrößerungen wurden auf die Vergrößerung des Zeiss EM-9 umgeeicht, die auf etwa 6 % systematisch abweichend geschätzt wird. Die gemessenen Flächen können damit um ca. 12 % zu hoch, die Stromdichten und Volumenpinningkräfte um ca. 12 % zu tief liegen.

3.3 T_C -Messungen

Die Übergangstemperatur T_C ist, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, nur eine schwache Funktion der Reaktionszeit. Erst für Reaktionstemperaturen $T_R \leq 650^\circ\text{C}$ besteht eine mit abnehmender Reaktionstemperatur zunehmende Abhängigkeit $T_C(t_R)$: der T_C -Onset steigt mit zunehmender Reaktionszeit um ca. 1,0 K. Hingegen besteht für alle Glühzeiten eine Abhängigkeit $T_C(T_R)$: die T_C -Onsetwerte fallen von einem Maximalwert bei $T_R = 750^\circ\text{C}$ zu tiefen Reaktionstemperaturen monoton um 1 - 1,3 K (z.B. für $t_R = 96$ h von 18,2 bis 17,2 K). Der kontinuierliche Abfall des T_C zu niedrigeren Glühtemperaturen hin ist verbunden mit einer wachsenden Übergangsbreite. Sie nimmt besonders für $T_R < 650^\circ\text{C}$ stark zu und wächst von etwa 0,4 K bei $T_R = 750^\circ\text{C}$ bis zu ca. 1,0 K bei $T_R = 600^\circ\text{C}$. Die T_C -Absenkung bei abnehmender Reaktionstemperatur deutet auf ein wachsendes Ausmaß innerer Spannungen, die zunehmende Übergangsbreite auf einen wachsenden Anteil von Fremdphasen innerhalb der Nb_3Sn -Schicht hin. Die Abnahme von T_C für hohe Reaktionstemperaturen ($T_R = 800^\circ\text{C}$) könnte auf eine verstärkte Einlagerung von Verunreinigungen zurückzuführen sein (evtl. Diffusion von Schutzgasrestverunreinigungen in den Leiter).

Trägt man die Übergangstemperaturen in Abhängigkeit der inversen Korngröße (= Korngrenzendichte) auf, so ergibt sich, daß T_c bis zu einer gewissen Korngrenzendichte von ca. $15 \mu\text{m}^{-1}$ etwa konstant ist. Bei höheren Korngrenzendichten nimmt T_c bei wachsender Übergangsbreite ab. Dieser Punkt wird in 3.5 nochmals aufgegriffen.

Interessant ist die Tatsache, daß die Abhängigkeit der Übergangstemperaturen $T_c(T_R)$ mit einer ähnlichen Abhängigkeit der kritischen Stromdichten bei hohen Feldern (13 Tesla) von der Reaktionstemperatur (3.4) korreliert ist.

3.4 I_c - und j_c -Messungen

Abb. 21 zeigt den kritischen Strom I_c bzw. die Gesamtstromdichte j_c overall bei 5 Tesla in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen, Parameter ist die Reaktionszeit. Bei sämtlichen anderen Magnetfeldern sind die Kurvenverläufe qualitativ gleich, so daß wir uns bei der Diskussion auf die 5 T-Werte beschränken können. Abb. 22a,b zeigt den I_c - bzw. j_c overall- und j_c -B-Verlauf für verschiedene Reaktionsbedingungen anhand typischer Beispiele; die gesamten $I_c(B)$ -Ergebnisse sind tabellarisch im Anhang zusammengestellt (Tabelle 2).

Die Kurvenschar in Abb. 21 durchläuft ein ausgeprägtes Maximum, wobei sich dieses von langen zu kurzen Glühzeiten nach rechts zu höheren Glühtemperaturen hin verschiebt. Bei Glühtemperaturen $< 800^\circ\text{C}$ steigt der kritische Strom monoton stark mit zunehmender Glühzeit an. Die optimalen Reagierbedingungen bei den von uns benutzten Reagierzyklen für diesen Leiter zur Erzeugung eines hohen $I_c(5 \text{ T})$ liegen bei Reaktionstemperaturen $680^\circ\text{C} \leq T_R \leq 720^\circ\text{C}$ und langen Glühzeiten $100 \text{ h} \leq t_R \leq 150 \text{ h}$.

Wie schon erwähnt, verlaufen die Kurven bei anderen Feldern qualitativ gleich. Quantitativ ergaben sich jedoch Unterschiede: Die optimalen Reagierbedingungen für I_c -Werte bei 13 Tesla liegen bei höherer Reaktionstemperatur, $T_R \approx 750^\circ\text{C}$,

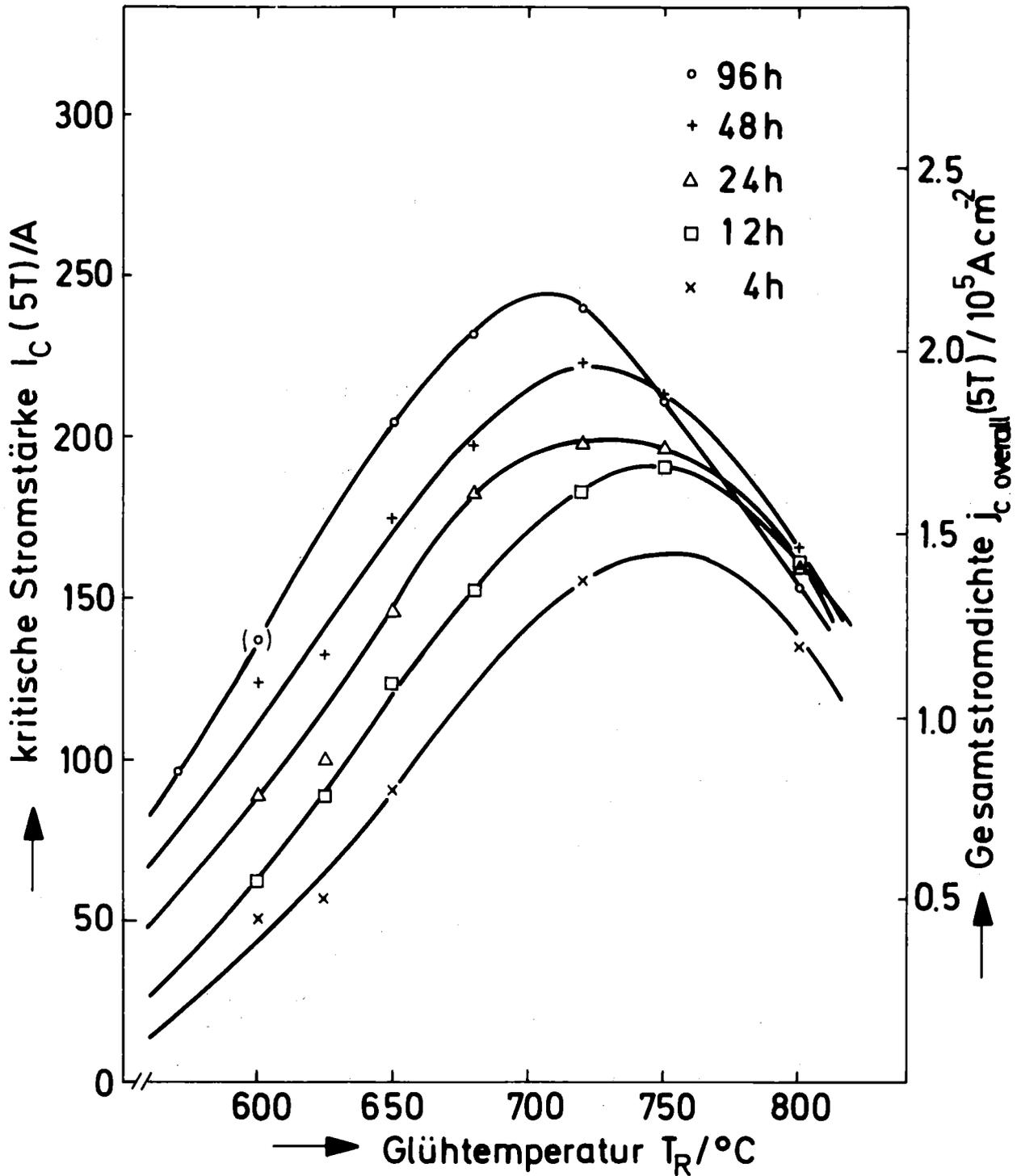


Abb. 21: Kritischer Strom I_c und Gesamtstromdichte $j_{c, \text{overall}}$ der Nb_3Sn Leiterproben bei 5 Tesla in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei verschiedenen Reaktionszeiten

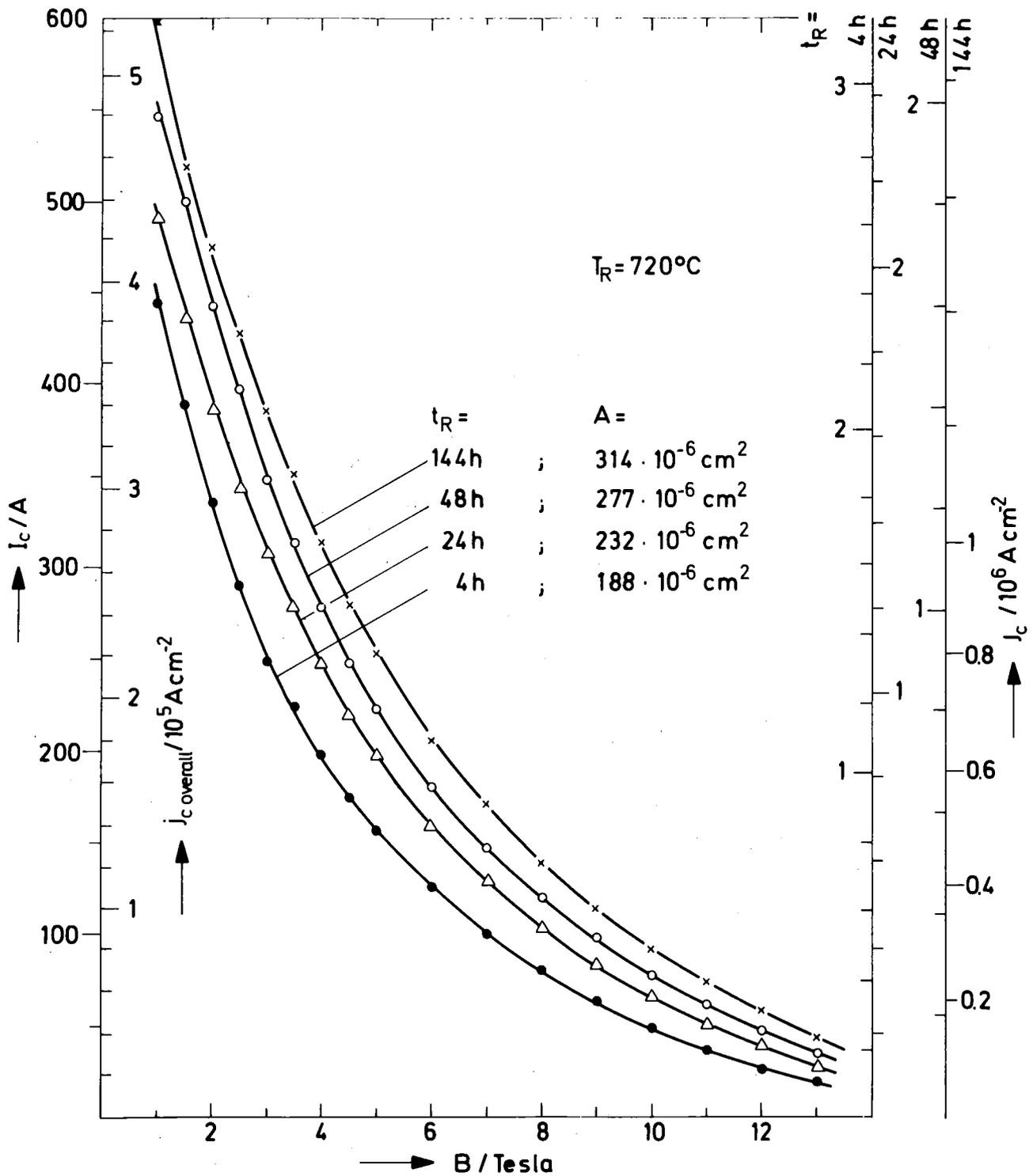


Abb. 22a: Kritischer Strom I_c , Gesamtstromdichte j_c overall und Stromdichte im Nb_3Sn j_c als Funktion des Magnetfeldes bei $T_R = 720^\circ\text{C}$ Reaktionstemperatur für verschiedene Reaktionszeiten t_R und -flächen A

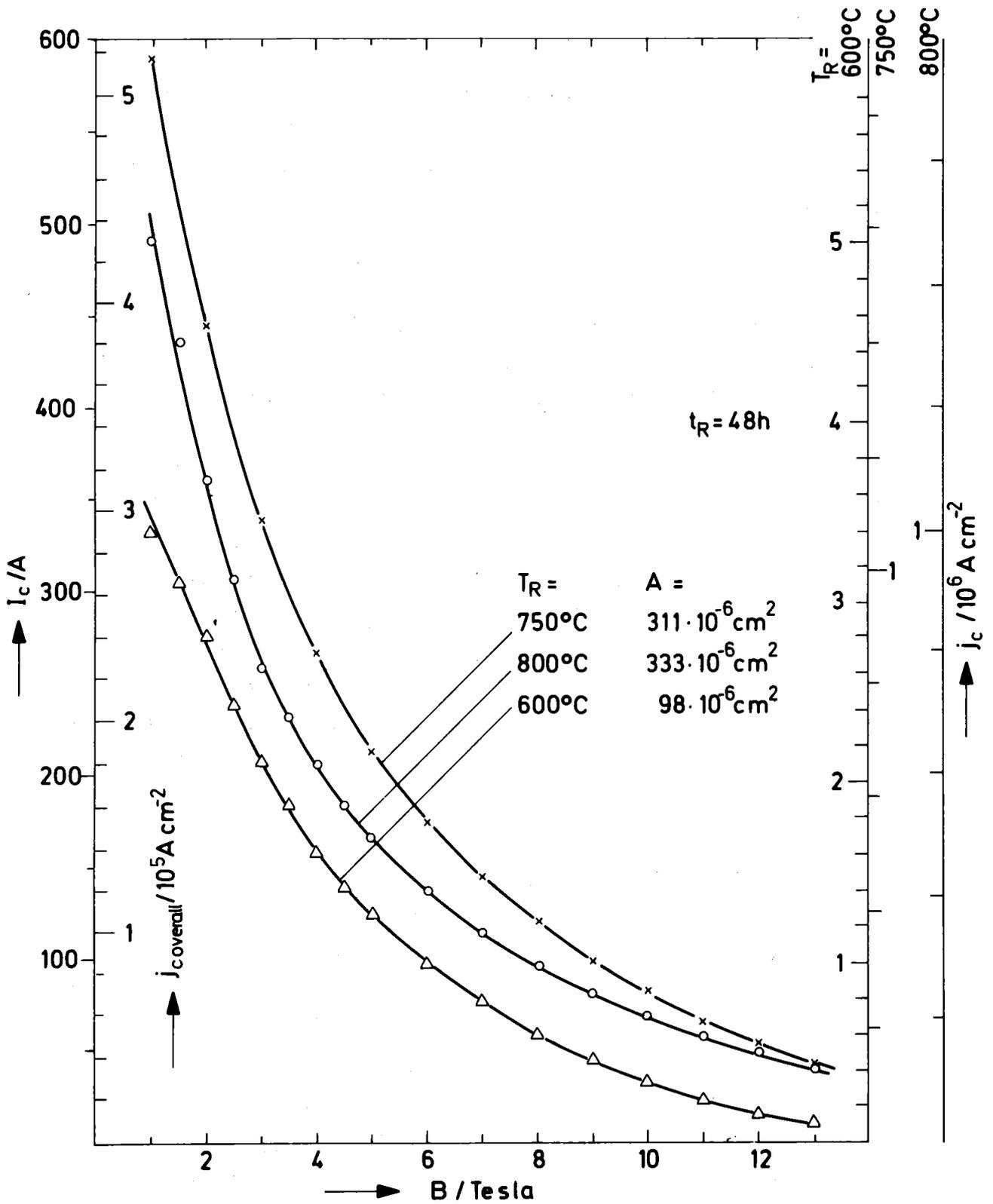


Abb. 22b: Kritischer Strom I_c , Gesamtstromdichte j_c overall und Stromdichte im Nb_3Sn als Funktion des Magnetfeldes bei $t_R = 48h$ Reaktionszeit für verschieden Reaktionstemperaturen T_R und -flächen A

und langen Reagierzeiten. Außerdem wird der Abfall zu niedrigeren Reaktionstemperaturen hin stärker. Das Wandern des I_C -Maximums nach rechts mit abnehmender Reaktionszeit ist gleichfalls vorhanden.

Die Kurvenschar läßt sich wie folgt interpretieren:

Der Gesamtstrom des Leiters ist das Produkt aus kritischer Stromdichte und reagierter Nb_3Sn -Schichtfläche. Wie aus Kap. 3.5 zu ersehen ist, ist die Stromdichte eindeutig mit der mittleren Korngröße korreliert, die ihrerseits wieder eindeutig durch die Reaktionsbedingungen (3.1) festgelegt wird. Grob läßt sich sagen, daß die kritische Stromdichte bei 5 Tesla mit abnehmender Korngröße zunimmt. Die Kurvenschar in Abb. 21 ist somit durch zwei Faktoren bestimmt, das Kornwachstum und das Nb_3Sn -Flächenwachstum. Bei Glühtemperaturen $\leq 750^\circ C$ ist nach Kap. 3.1 zwar schon ein Kornwachstum mit zunehmender Reaktionszeit vorhanden, sein I_C -absenkender Einfluß wird jedoch durch das Flächenwachstum (Kap. 3.2) überkompensiert. Das Ansteigen des Gesamtstroms mit zunehmender Reaktionszeit, bei gleichzeitig abnehmender kritischer Stromdichte im Nb_3Sn selbst, ist also Folge der zunehmenden Dicke der supraleitenden Nb_3Sn -Schicht.

Das gleiche ist der Fall, wenn man bei konstanter Glühzeit die Glühtemperatur erhöht: das Wachstum der Nb_3Sn -Schichtfläche überwiegt den Effekt, den das Zunehmen des mittleren Korndurchmessers mit steigender Glühtemperatur mit sich bringt.

Rechts der Maxima ist das Umgekehrte der Fall. In diesem Reaktionsbereich ist wegen der bereits großen reagierten Schichtdicke die CuSn-Bronze derart an Sn verarmt, daß die Rekristallisation der Nb_3Sn -Körner sowohl mit zunehmender Reaktionszeit als auch Reaktionstemperatur den Effekt des Flächenwachstums überwiegt: so sind z.B. die Nb-Flächen der $800^\circ C$ -Proben ab 24h Glühzeit praktisch durchreagiert; die

Nb_3Sn -Rekristallisation führt durch Verdünnung der Pinningzentrenkonzentration zur Abnahme des Gesamtstroms mit zunehmender Reagierzeit.

Die Lage des Maximums bei konstanter Reaktionszeit wird also dadurch bestimmt, daß der Effekt der Pinningzentrenverdünnung durch das Kornwachstum mit zunehmender Reaktionszeit auf j_c den Effekt des Schichtwachstums gerade kompensiert. Auch das Wandern des Maximums mit zunehmender Reaktionszeit wird dadurch verständlich: bei einer Reaktionstemperatur von z.B. 730°C überwiegt bei kleiner Reaktionszeit (4h) das Flächenwachstum wegen der geringen Nb_3Sn -Umsetzung noch das Kornwachstum, d.h. bei Erhöhung der Reaktionstemperatur nimmt I_c noch zu. Bei derselben Reaktionstemperatur ist jedoch bei langer Reaktionszeit durch die bereits große gebildete Nb_3Sn -Schicht die Bronze derart Sn-verarmt, daß das Kornwachstum dominant wird, was bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur diesmal zu einer Abnahme des kritischen Stromes führt.

Abbildung 23a zeigt die Volumenpinningkraft F_p als Funktion des Magnetfeldes für verschiedene Glühtemperaturen bei konstanter Glühzeit. Man erkennt die starke Abhängigkeit des Pinningkraftmaximums von der Reaktionstemperatur. Zur besseren Illustration sind für dieselben Proben in Abb. 23b die kritischen Stromdichten im Supraleiter bei 4,5 T und bei 13 T in Abhängigkeit der Glühtemperatur dargestellt. 4,5 Tesla wurde deshalb gewählt, weil bei diesem Feld die meisten Proben ihr maximales F_p hatten. Im Gegensatz zu den 4,5 T-Werten, die mit abnehmender Reaktionstemperatur stark zunehmen, nimmt die kritische Stromdichte bei den 13 T-Werten unterhalb $T_R=750^\circ$ monoton ab. Die Abnahme ist aber bei weitem nicht so ausgeprägt wie die Zunahme bei 4,5 T. Die Kurven in Abb. 23a und b lassen vermuten, daß das verminderte Pinning im Hochfeldbereich durch ein erniedrigtes H_{c2} zustande kommt, da nach ³¹⁾ der

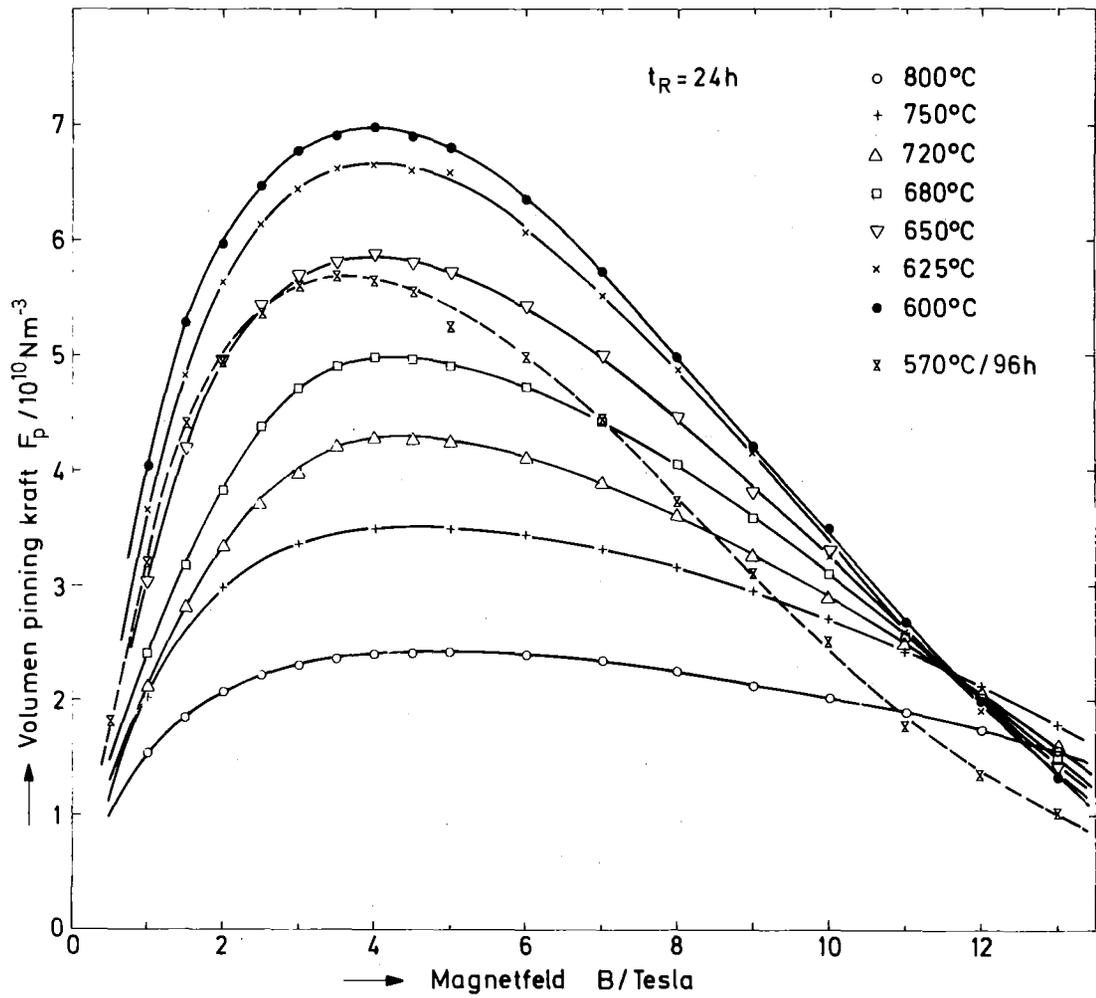


Abb. 23a: Volumenpinningkraft in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei $t_R = 24 \text{ h}$ Reaktionszeit für verschiedene Reaktionstemperaturen T_R

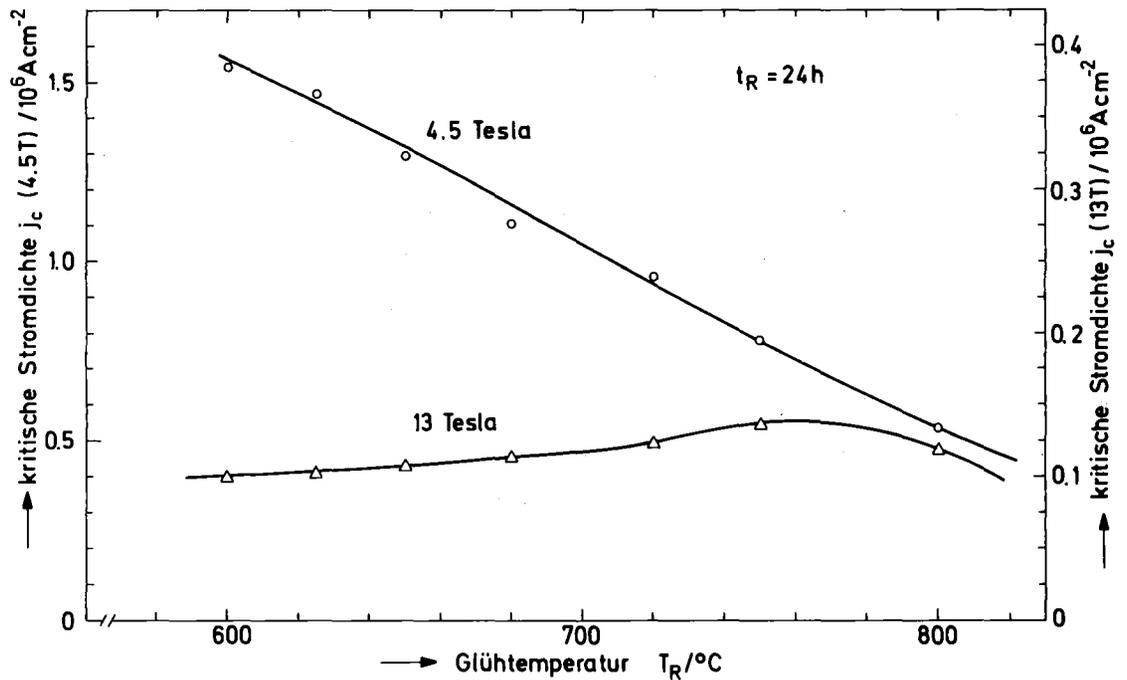


Abb. 23b: Stromdichte im Nb_3Sn bei 4,5 und 13 Tesla in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur T_R bei $t_R = 24 \text{ h}$ Reaktionszeit

Hochfeldverlauf der Pinningkurven in reduzierter Darstellung F_p ($h = H/H_{c2}$) analytisch gleich ist und die in Abb. 23a in nichtreduzierter Darstellung auftretenden Überschneidungen also nur durch verschiedene H_{c2} -Werte hervorgerufen werden können.

Diese Vermutung wird noch durch die Abnahme des T_c für abnehmende Glühtemperaturen ($<750^\circ\text{C}$) gestützt (siehe Kap. 3.3). Oberhalb 750°C Reaktionstemperatur nehmen auch die F_p -Werte bei 13 T wegen der niedrigen Pinningzentrenkonzentration wieder ab.

Die in Abb. 23a, b dargestellten Kurvenverläufe sind typisch und gelten auch für andere Glühzeiten. Die Abhängigkeit der j_c -Werte von der Reaktionszeit ist weit weniger ausgeprägt. Sie zeigt bei 4,5 T nur eine leichte Tendenz zu höheren Werten bei abnehmender Reaktionszeit.

Die in Abb. 24 dargestellte Abhängigkeit der j_c -Werte bei 13 Tesla von der Glühzeit ist kompliziert. Als Tendenz läßt sich ablesen, daß in den $j_c(T_R)$ -Kurven mit abnehmender Reaktionszeit bei tiefer Reaktionstemperatur ein zweites Maximum entsteht oder zumindest das Abnehmen von j_c bei $T_R=650^\circ\text{C}$, 625°C schwächer wird. Auffallend ist, daß dies gerade in dem Bereich der Reaktionstemperaturen der Fall ist, wo die Reaktionsflächen mit abnehmender Reaktionszeit stark abnehmen, sodaß die Vermutung naheliegt, daß diese Flächenreduktion mit dem Verhalten der Stromdichte korreliert ist. Folgende Gründe könnten für das $j_c(T_R)$ -Verhalten in Frage kommen:

- das Auftreten anderer NbSn-Phasen neben Nb_3Sn , die als zusätzliche Pinningzentren wirken könnten; dieser Effekt ist unabhängig von der Reaktionsfläche,
- ein möglicher Einfluß von Oberflächenpinning; in diesem Fall ist der kritische Strom in zwei Anteile aufzuspalten: einen von der Reaktionsfläche unabhängigen Anteil I_{c1} , der vom Pinning durch Oberflächen herrührt, und einen Anteil I_{c2} , der proportional zur Nb_3Sn -Fläche ist:

$$I_c = I_{c1} + I_{c2} \rightarrow j_c = (I_{c1}/A) + (I_{c2}/A)$$

Der "bulk"-Beitrag (rechter Term) wird bei Erniedrigung der Reaktionstemperatur bei kleiner werdendem H_{c2} auch kleiner (siehe z.B. in Abb. 24 die Kurve für 96 h Glühzeit); der Oberflächenbeitrag (linker Term) kann jedoch - auch bei Erniedrigung von H_{c2} - bei drastischer Verkleinerung der Reaktionsfläche schnell größer werden, was zu einem Ansteigen der kritischen Stromdichte mit abnehmender Reaktionstemperatur führen kann.

- bei niedrigen Reaktionstemperaturen betragen die Reaktions-schichtdicken teilweise nur 100 nm. Dies kann in Bereichen, wo die Reaktionsschicht parallel zum äußeren Feld läuft, zu einer Erhöhung von $H_{c,th}$ und damit H_{c2} führen, da die Eindringtiefe für Nb_3Sn $\lambda \approx 200$ nm beträgt³⁷⁾.
- möglich wäre auch ein verfälschender Einfluß des gewählten I_c -Kriteriums, da der flux-flow-Bereich i.a. mit abnehmender Reaktionstemperatur größer wurde, d.h. I_c (13 T) zu groß gemessen wurde. Dieser Einfluß liegt bei den in Frage kommenden T_R unterhalb 4 % und kann somit für den prinzipiellen Verlauf der Kurven in Abb. 24 als nicht signifikant ausgeschlossen werden.

Um obige Punkte, die hier nur Spekulation sein können, besser klären zu können, sind an den betreffenden Proben Messungen des oberen kritischen Feldes vorgesehen, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr durchgeführt werden konnten.

Fehlerbetrachtung I_c, j_c, F_p :

Statistische Fehler des I_c werden vor allem durch die nicht genau reproduzierbare Montage der Proben auf der I_c -Meßhalterung hervorgerufen (evtl. longitudinale Anteile des Magnetfeldes bei etwas schief liegender Probe, unterschiedlicher Wärmekontakt zum He-Bad aufgrund unterschiedlichen Eingießens der Meßstrecken, Abstandsfehler der Spannungskontaktierungen, unterschiedliche Stromeinspeisung durch unterschiedliche Einlötlung) und konnten durch Reproduzierbarkeitsmessungen zu ~4 % festgelegt werden. Der Einfluß von Fehlern in der Magnetfeldmessung

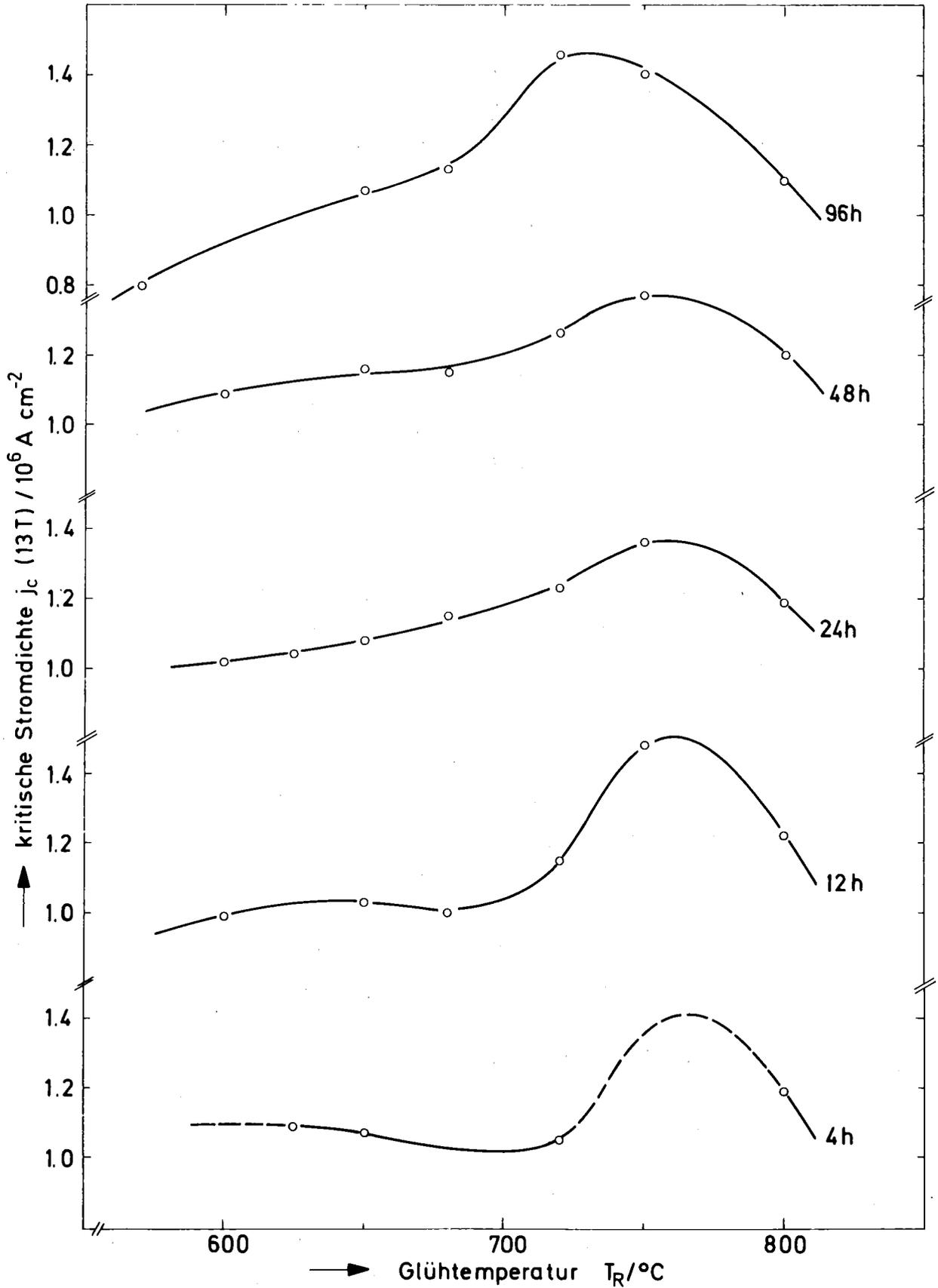


Abb. 24: Stromdichte im Nb_3Sn bei 13 Tesla in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur T_R bei verschiedenen Reaktionszeiten t_R

von ≤ 1 % kann dagegen vernachlässigt werden. Bei der Berechnung der Volumenhaftkraft $F_p = I_c \cdot B/A$ ist neben dem statistischen Fehler des kritischen Stromes der der Flächenbestimmung (~ 4 %) maßgebend.

Somit folgen die statistischen Fehler von

$$I_c : \sim 4 \%$$

$$j_c, F_p : \sim 6 \%$$

Systematische Fehler entstehen durch das gewählte I_c -Kriterium nur oberhalb 8 Tesla (flux-flow) und steigen im Extremfall - bei niedrigen $T_R (= 600^\circ\text{C})$ - bis auf ca. 10 % bei 13 Tesla. Bei höherem T_R betrug dieser Einfluß etwa konstant 7 % bei 13 Tesla.

Sowohl in die j_c -als auch in die F_p -Werte gehen hauptsächlich die o.a. systematischen Fehler der Flächenmessung und zwar linear ein.

3.5 Korrelation F_{pmax} -Korngröße d

Die Korrelation zwischen maximaler Volumenpinningkraft F_{pmax} und inverser mittlerer Korngröße d^{-1} (= Korngrenzendichte) ist in Abb. 25 dargestellt. Man erkennt, daß innerhalb der Meßfehler eine fast eindeutige Korrelation zwischen diesen beiden Größen besteht. Die Streuung der Meßpunkte bei mittleren Korngrößen ≤ 100 nm schließt allerdings nicht aus, daß neben dem Einfluß der Korngröße möglicherweise noch andere pinningwirksame Mechanismen beitragen. Die Kurve steigt weniger als linear an und läuft bei Korngrenzendichten von ca. 25 - 30 μm^{-1} (entsprechend $d = 40 - 33$ nm) in eine Art Sättigung. Die Existenz eines Maximums in diesem Kurvenverlauf ist nicht zwingend, wird aber durch die zwei Meßpunkte bei 27,4 μm^{-1} und 30,3 μm^{-1} angedeutet. Der mit einem Pfeil markierte Meßpunkt repräsentiert die einzige bei 570°C reagierte Probe, deren Volumenpinningkraft-Kurve auch in Abb. 23a (gestrichelt) dargestellt ist. Eine grobe Abschätzung nach ³¹⁾ ergab für die

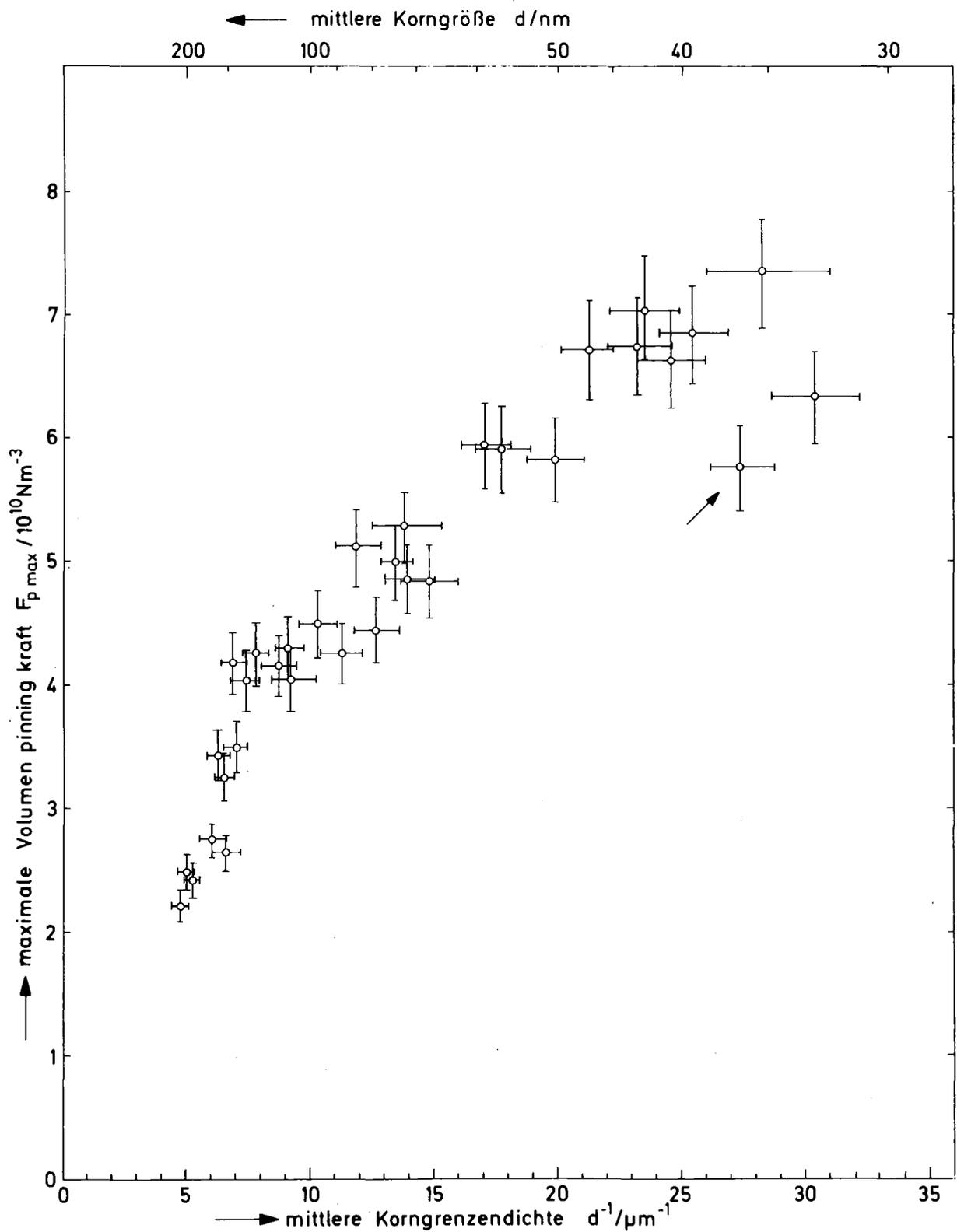


Abb. 25: Verlauf der maximalen Volumenpinningkraft $F_{p \max}$ in Abhängigkeit von der mittleren inversen Korngröße (= Korngrenzendichte) d^{-1} ; der durch einen Pfeil markierte Meßpunkt (570°C ; 96 h) gehört zu einer Probe mit vermutlich erniedrigtem Wert von H_{c2} .

Probe ein H_{C2} (4,2 K) von 16-18 Tesla. Eine ähnliche H_{C2} -Absenkung liegt auch bei der Probe mit dem Meßpunkt bei $30,3 \mu\text{m}^{-1}$ (600°C , 12 h) vor. Ein eventuelles Abknicken der Kurve bei $d^{-1} \approx 30 \mu\text{m}^{-1}$ ($d \approx 33 \text{ nm}$) könnte damit mit einer drastischen H_{C2} -Erniedrigung zusammenhängen.

In logarithmischer Darstellung ergibt sich, wenn man die Kurve durch zwei Geraden fittet:

$$\text{für } d^{-1} < 8,5 \mu\text{m}^{-1} \text{ (} d > 120 \text{ nm): } F_{\text{pmax}} \propto d^{-1}$$

$$\text{für } d^{-1} > 8,5 \mu\text{m}^{-1} \text{ (} d < 120 \text{ nm): } F_{\text{pmax}} \propto d^{-1/2}$$

Versucht man, die Punkte in log. Darstellung durch eine einzige Gerade zu beschreiben, so liefert diese: $F_{\text{pmax}} \propto d^{-2/3}$.

Versucht man, die Punkte in log. Darstellung durch eine einzige Gerade zu beschreiben, so liefert diese in Übereinstimmung mit ¹⁵⁾: $F_{\text{pmax}} \propto d^{-2/3}$.

Der Kurvenverlauf stimmt für große Körner gut mit den Daten von Scanlan et al. ⁷⁾ überein und wird durch diese sehr gut ergänzt. Auch die von Shaw ¹⁷⁾ erhaltenen Meßpunkte stimmen mit unserer Kurve überein. Für Körner kleiner 100 nm weichen die von West et al. ²⁷⁾ erhaltenen Daten krass von den unsrigen ab. Diese Autoren erhielten ein Maximum im $F_{\text{pmax}} (d^{-1})$ -Verlauf (oder zumindest eine sehr starke Streuung) für $d \approx 80 \text{ nm}$. In diesem Bereich streuen unsere Daten zwar auch mehr als in den anderen Abschnitten, die Kurve verläuft jedoch eindeutig weiterhin monoton zunehmend bis zu $1/d \approx 30/\mu\text{m}$. Die stark streuenden Werte von West ²⁷⁾ und das daraus abgeleitete Maximum sind eventuell auf fehlerhafte Flächenmessung zurückzuführen, da diese Autoren die Nb_3Sn -Fläche optisch gemessen haben. In dem betreffenden Bereich erhielten wir jedoch Schichtdicken von $< 1 \mu\text{m}$, so daß man bei optischer Bestimmung der Fläche an der Grenze des Auflösungsvermögens arbeitet und entsprechende fehlerhafte Resultate erhält. Bei Korngrößen $\leq 30 \text{ nm}$ wird selbst die elektronenmikroskopische Flächenbestimmung unsicher. Außerdem liefert eine grobe Abschätzung, daß die von West ²⁷⁾ untersuchten Drähte Filamente von ca. 6-8 μm Durchmesser besaßen. Bei derartigen Filamenten

läßt sich aber nach unseren Ergebnissen kein einfaches Wachstumsgesetz der Nb_3Sn -Schichtdicke mit der Reaktionszeit annehmen, (siehe Kapitel 3.2), was aber von ²⁷⁾ teilweise zur Bestimmung der Reaktionsschichtdicke verwandt wurde.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen:

Allen bisherigen Arbeiten mit Einschluß der vorliegenden gemeinsam ist ein etwa lineares Ansteigen der maximalen Volumenpinningkraft F_{pmax} mit der inversen Korngröße bis herab zu Korngrößen von ca. 120 nm. An diesem Punkt gehen unsere Daten in ein $d^{-1/2}$ Verhalten über, während hier bei ²⁷⁾ ebenfalls ein Abweichen vom linearen Verhalten, allerdings verbunden mit einem Maximum, vorliegt. Der Korngrößenbereich $120 \text{ nm} > d > 30 \text{ nm}$ war bis jetzt kaum untersucht und wird durch diese Arbeit vollständig überdeckt. Bei Korngrößen $d \approx 35 \text{ nm}$ scheint eine Art Sättigung oder ein Maximum zu existieren. Dieses Verhalten wird durch Experimente von Hanak und Enstrom ¹⁶⁾ an CVD-Bandleitern bestätigt, die aufgrund röntgenographischer Untersuchungen ein scharfes Maximum bei $d \approx 40 \text{ nm}$ erhielten, verbunden mit einer sprunghaften Zunahme der Störungen der Nb_3Sn -Schicht. Eine Theorie von Pande und Suenaga ³²⁾ läßt ein Maximum des F_{pmax} (d^{-1})-Verlaufs ebenfalls für $d \approx 40 \text{ nm}$ erwarten. Love und Koch ¹⁵⁾ erhielten für Nb-Zirkon-Legierungen einen Verlauf von $j_c \sim d^{-2/3}$, was mit unseren Ergebnissen übereinstimmt, wenn man die Korngrößenabhängigkeit in logarithmischer Darstellung durch eine einzige Gerade fittet.

Wenn man die Kurve mit den Daten $d_{\text{korr.}}$ (siehe Kap. 3.1) und $A_{\text{korr.}}$ (siehe Kap. 3.2) aufträgt, entsteht der in Abb. 26a dargestellte Verlauf. In Abb. 26b sind nochmals die ursprünglichen Meßwerte zum Vergleich dargestellt. Man sieht, daß die Streuung der Punkte sehr viel kleiner geworden ist, was andeutet, daß die durchschnittliche Korngröße allein der für das Pinning verantwortliche Parameter ist. Einflüsse von möglichen Sn-Ausscheidungen an den Korngrenzen, die aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen auch sehr unterschiedlich sein müßten, scheinen hiernach eine zumindest untergeordnete Rolle zu spielen.

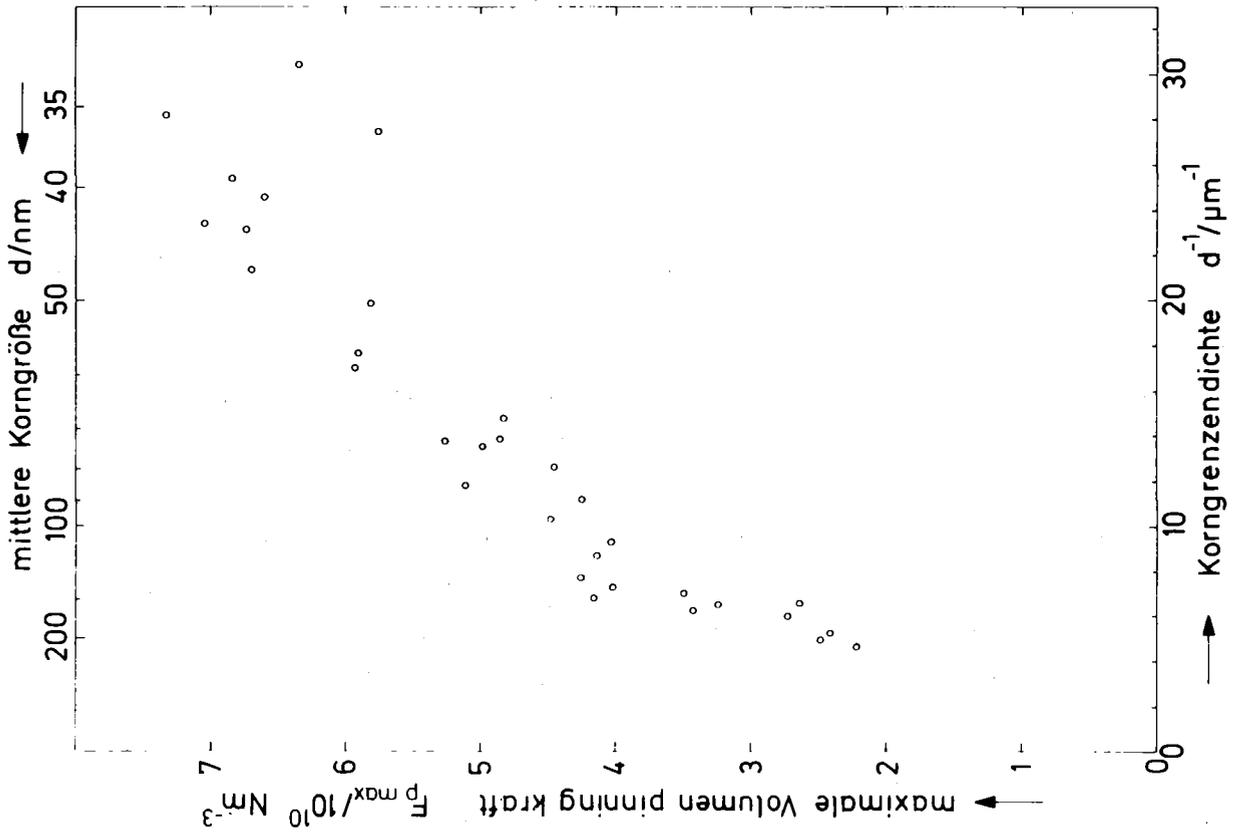


Abb. 26b

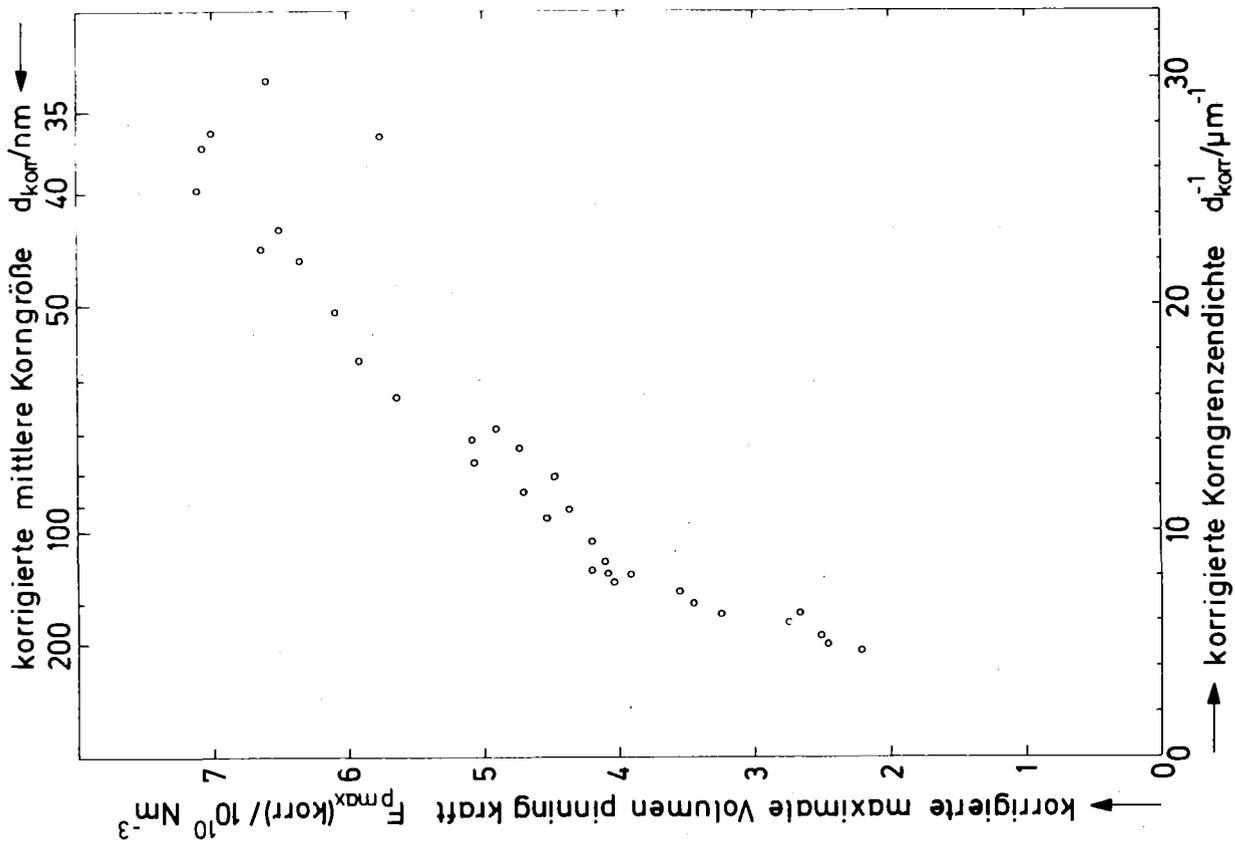


Abb. 26a

Abb. 26: Maximale Volumenpinningkraft in Abhängigkeit von der inversen Korngröße mit den korrigierten Größen $F_p^{\max} \text{ korr}$ und d_{korr} nach einem Interpolationsschritt (Abb. 26a), mit den Original-Meßwerten (Abb. 26b)

4. Abschätzung der Korngröße aus I_c - Messungen

Abschließend sei noch ein Verfahren angeführt, mit Hilfe dessen sich die mittlere Korngröße bei ähnlichen Leitertypen wie dem bei uns verwandten ohne elektronenmikroskopische Untersuchungen anhand der hier vorliegenden Ergebnisse zumindest grob bestimmen läßt:

Wenn die kritische Stromdichte im Hochfeldbereich, d.h. in unserem Fall bei $B = 13$ Tesla, unabhängig von den Reaktionsbedingungen etwa konstant ist (siehe z.B. auch ³¹), so müßte die maximale Volumenpinningkraft normiert auf die Volumenpinningkraft bei 13 Tesla

$$Q = \frac{F_{pmax}}{F_{p,13T}} = \frac{(B \cdot I_c)_{B=B_p}}{(B \cdot I_c)_{B=13T}} , \text{ mit}$$

$$F_p(B_p) = j_c \cdot B_p = F_{pmax}$$

eine eindeutige Funktion der mittleren Korngröße d sein, falls das Pinning vorwiegend durch die Korngrenzen vermittelt wird. Dies kann jedoch nach obigen Ausführungen angenommen werden. Diese Eindeutigkeit gilt auch dann noch, wenn $j_c(13 \text{ T})$ eine schwach variierende Funktion der mittleren Korngröße ist, was nach Kapitel 3.4 der Fall ist (siehe Abb. 23b). Abb. 27a) zeigt die Größe Q als Funktion des mittleren Korndurchmessers d . Es handelt sich im Rahmen des Meßfehlers in der Tat um eine eindeutige Abhängigkeit. Noch deutlicher tritt diese Abhängigkeit in Abb. 27b) zutage, wo Q als Funktion der korrigierten Korngröße d_{korr} dargestellt ist (siehe Kap. 3.1). Zu beachten ist ferner die scharfe Spitze von $Q = f(d_{korr})$ bei $d_{korr} \approx 40 \text{ nm}$. Dies untermauert die Ergebnisse des Pinningverhaltens in Abhängigkeit der inversen Korngröße.

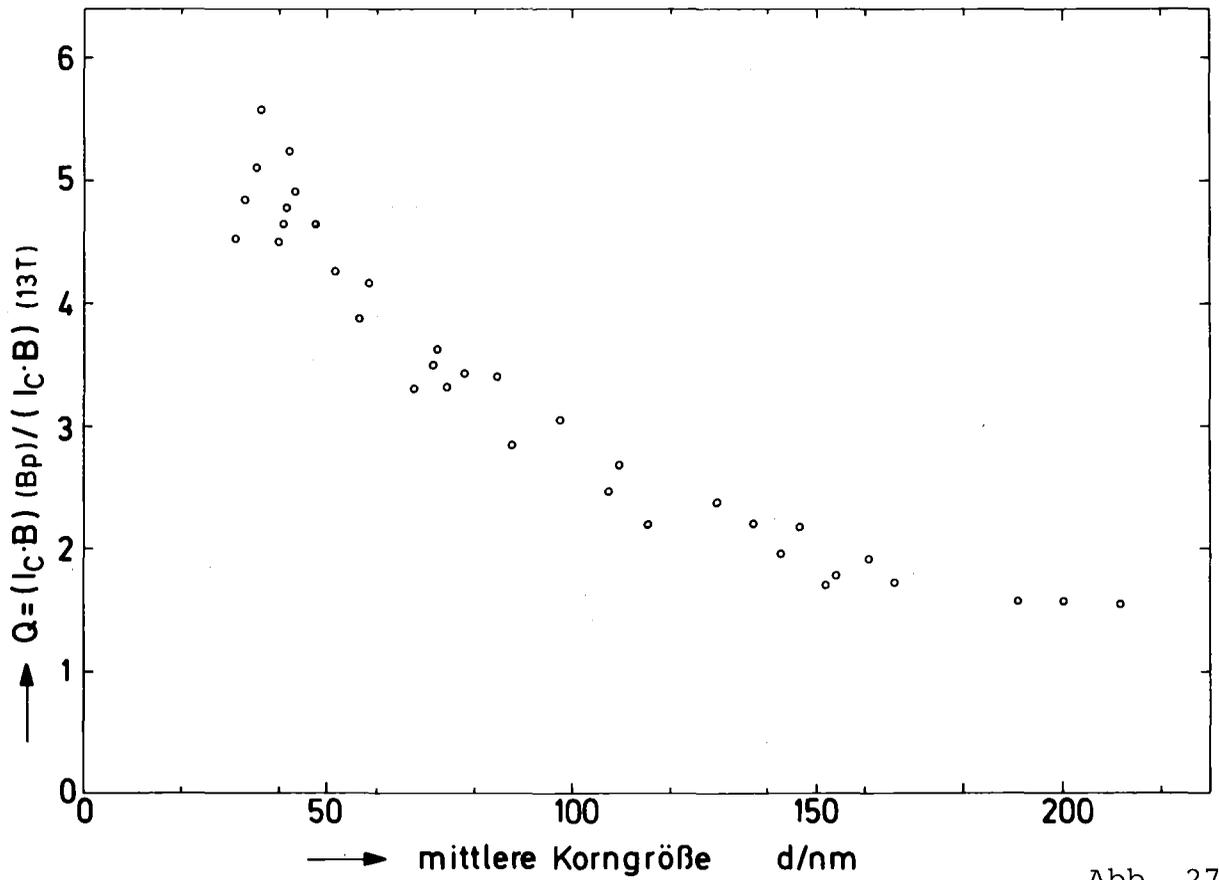


Abb. 27a

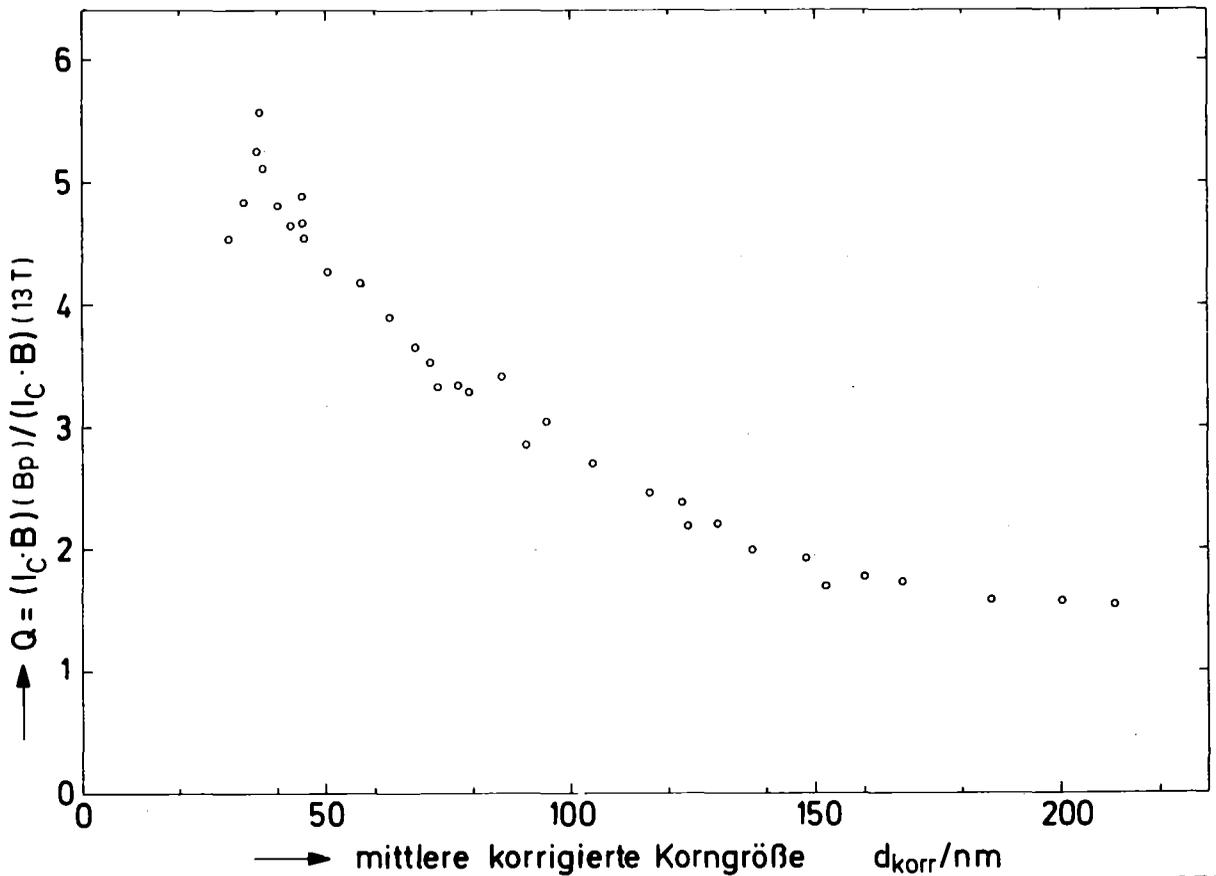


Abb. 27b

Abb. 27: Verhältnis Q der maximalen Pinningkraft ($B = B_p$) zur Pinningkraft bei $B = 13$ Tesla in Abhängigkeit P von der mittleren Korngröße d (Original-Meßwerte, Abb. 27a) bzw. d_{korr} (Abb. 27 b)

Die Bedeutung des Zusammenhangs $Q = f(d)$ liegt in folgendem:

- Unter der Voraussetzung $j_c(13\text{ T}) = \text{konstant}$ ist $Q = \frac{F_{pmax}}{F_{p,13T}}$ bis auf eine multiplikative Konstante identisch mit der maximalen Volumenpinningkraft F_{pmax} . Bei schwach-variierendem $j_c(13\text{T})$, d.h.

$$\frac{\Delta j_c(13\text{T})}{\bar{j}_c(13\text{T})} \ll \frac{\Delta F_{pmax}}{\bar{F}_{pmax}}, \text{ wobei } \Delta j_c(13\text{ T}) \text{ und } \Delta F_{pmax}$$

die mittleren Abweichungen der Einzelmessungen bei verschiedenen Reaktionsbedingungen von den Mittelwerten $\bar{j}_c(13\text{T})$ und \bar{F}_{pmax} darstellen, gibt $Q = f(d)$ also einen groben Überblick über die relative Stärke des Pinnings (zu obiger Voraussetzung siehe z.B. Abb. 23b).

- Bei etwa gleichen Leiterspezifikationen kann $Q = f(d_{korr})$ als Eichkurve zur Bestimmung der mittleren Korngröße benutzt werden. Hierzu müssen das Bronze/Nb-Verhältnis, der Sn-Gehalt der Bronze, der Filamentisierungsgrad und geometrische Aufbau sowie der Anteil katalytisch wirkender Drittelemente mit den betreffenden Größen bei dem von uns benutzten Leiter vergleichbar sein. Ein Vergleich von Q-Werten von Nb_3Sn -Proben, die schon früher im ITP gemessen wurden, ergab eine Variation $1,7 \leq Q \leq 3,9$, was mit obigem verträglich erscheint; bei Einkernleitern stieg Q bei kleinen Reaktionstemperaturen bis auf Werte von 4,8.

Die betreffende Eichkurve erlaubt es also, Korngrößen von Nb_3Sn allein durch die Bestimmung zweier kritischer Ströme ($I_c(B_p)$ und $I_c(13\text{T})$) zumindest mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 25\%$ zu bestimmen, ohne auf die aufwendige Elektronenmikroskopie angewiesen zu sein und die gleichfalls sehr mühsame Nb_3Sn -Flächenbestimmung ausführen zu müssen.

Es sei aber nochmals betont, daß dies ähnliche Leiterspezifikationen voraussetzt und nicht für z.B. hoch dotierte Leiter gelten muß, da dort evtl. noch andere Pinning-Mechanismen vorhanden sein können.

Anwendbar ist das Verfahren aber etwa bei der Bestimmung des Pinningverhaltens von strahlungsinduzierten Defekten in Abhängigkeit der Korngröße, oder bei Messungen der I_c -Degradation durch mechanische Einflüsse in Abhängigkeit der Korngröße.

5. Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte zum ersten Mal an einem kommerziellen Nb₃Sn-Leiter das Pinningverhalten über einen weiten Bereich von mittleren Korngrößen von 210 nm bis zu ca. 30 nm untersucht werden. Dabei ergab sich ein weniger als linear ansteigender Verlauf der maximalen Pinningkraft F_{pmax} mit der inversen Korngröße $1/d$, der für Korngrößen von etwa 30 nm in eine Sättigung geht oder andeutungsweise ein Maximum durchläuft. Proben mit $d < 30$ nm, die notwendig wären, um den Verlauf der Kurve für kleinere Körner sicherzustellen, sind aufgrund der mit ihnen verbundenen minimalen Nb₃Sn-Schichtdicken der Untersuchung nur äußerst schwer zugänglich, so daß die Meßergebnisse entsprechend unsicher wären. Außerdem bewegt man sich bei der Herstellung solcher Proben am Rande der Reaktionsbedingungen, bei denen Nb₃Sn entsteht, so daß Beimischungen anderer NbSn-Phasen zu befürchten sind, die die Zuordnung $F_{pmax} \leftrightarrow d^{-1}$ verfälschen würden.

Ungeachtet dessen ist vorgesehen, anhand von temperaturvariablen H_{c2} -Messungen näheren Aufschluß über das Verhalten der Meßdaten bei $d \approx 40-30$ nm zu erhalten.

Literatur

- 1) W.D. Markiewicz et. al. MAG-13 , 35 (1977)
IEEE Transact. on Magnetics
- 2) J.E. Kunzler et.al.
Phys. Rev. Lett. 6 , 89 (1961)
- 3) K. Tachikawa
Proc. 3rd Intern. Cryog. Eng. Conf., Berlin, 339 (1970)
- 4) J.J. Hanak
"Metallurgy of Electronic Materials" (G.E. Brock, ed),
Interscience Publishers, New York 1963, S. 161
siehe auch:
J.J. Hanak, K. Strater, G.W. Cullen
RCA-Review 25 , 342 (1964)
- 5) A.R. Kaufmann, J.J. Pickett
Bull. Am. Phys. Soc. 15 , 838 (1970)
- 6) M. Suenaga, W.B. Sampson
Appl. Phys. Lett. 20 , 443 (1972)
- 7) R.M. Scanlan, W.A. Fietz, E.F. Koch
J. Appl. Phys. 46 , 2244 (1975)
- 8) E. Nembach, K. Tachikawa
J. Less-Common Met. 19 , 359 (1969)
- 9) A.M. Campbell, J.E. Evetts
Adv. Phys. 21 , 199 (1972)

- 10) E. Kramer, G. Knapp
J. Appl. Phys. 46 , 4595 (1975)
- 11) B.C. Khanra
phys. stat. sol. (b) 72 , 303 (1975)
- 12) S. Foner, E.J. Mc Niff, Jr.
Appl. Phys. Lett. 32(2), 122 (1978)
- 13) A. DasGupta et.al.
Proc. ICMC, Boulder, Co, (1977)
- 14) K. Gifkins, C. Malseed, W.A. Rachinger
Scripta Metallurgica 2 , 141 (1968)
- 15) G.R. Love, C.C. Koch
Appl. Phys. Lett. 14 , 250 (1969)
- 16) J.J. Hanak, R.E. Enstrom
Proc. 10th Int. Conf. on Low Temp. Phys., Moskau, 10 (1966)
- 17) B.J. Shaw
J. Appl. Phys. 47 , 2143 (1976)
- 18) M. Tinkham
"Introduction to Superconductivity"
Mc Graw-Hill, New York (1975)
- 19) F. Zimmermann
Diplomarbeit, IEKP KfK, Karlsruhe (1976)
- 20) P. Blum, E. Gregory
Adv. in Cryog. Eng. 22 , 362 (1977)

- 21) American Lava Corporation
Chattanooga, Tennessee
- 22) L. Reimer
"Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden"
Springer, Berlin (1967)
- 23) Kulzer GmbH
Bad Homburg
- 24) B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson
"Electron Microscopy of thin Crystals"
Butterworths, London (1965)
- 25) LASICO
Los Angeles Scientific Instruments Co., Inc.
- 26) Intermagnetics General Corporation
Guilderland, New York 12084
- 27) A.W. West, R.D. Rawlings
J. of Mat. Science 12 , 1862 (1977)
- 28) Y. Tanaka, K. Ito, K. Tachikawa
J. of the Jap. Inst. of Met. 40 , 515 (1976)
- 29) E. Springer
Vacuumschmelze Hanau, private Mitteilung
- 30) H.H. Farrell, G.H. Gilmer, M. Suenaga
J. Appl. Phys. 45 , 4025 (1974)
- 31) E.J. Kramer
J. Appl. Phys. 44 , 1360 (1973)

- 32) C.S. Pande, M. Suenaga
Appl. Phys. Lett. 29 , 443 (1976)
- 33) Farbwerke Höchst,
Frankfurt Höchst
- 34) Y. Uzil, H. Diepers
Zeitschr. für Phys. 258 , 126 (1973)
- 35) A.T. Santhanam, P.M. Yuzawich
J. of Mat. Sc. 11 , 54 (1976)
- 36) J.F. Bussière, M. Suenaga
J. Appl. Phys. 47 , 707 (1976)
- 37) W. Buckel
"Supraleitung, Grundlagen und Anwendungen"
Physik-Verlag Weinheim/Bergstraße (1972)

Anhang: Durchgeführte elektronenmikroskopische Präparationsverfahren

Im folgenden sollen die durchgeführten elektronenmikroskopischen Präparationsverfahren aufgeführt werden. Wenn die betreffenden Verfahren bereits im Hauptteil dargestellt sind, wird auf die entsprechenden Abschnitte verwiesen.

A1. Abdruckverfahren

Da aufgrund der komplizierten Struktur des Materials direkte Abdünungsverfahren von vornherein ziemlich aussichtslos erschienen (siehe auch 2.3), wurde die Korngrenzen-Darstellung mittels eines Abdruckverfahrens angegangen. Hierbei schienen aus demselben Grund die direkten Kohle-Abdrucke auszuscheiden, so daß zunächst ein schlechter auflösendes Lackabdruckverfahren angewandt wurde, das auch bei kompliziert strukturierten Oberflächen relativ problemlos funktioniert:

Die Probe wurde nach der in 2.3 dargestellten Art glatt geschliffen und poliert. Die Ätzung erfolgte mit einem Ätzmittel, das einer Veröffentlichung ¹⁷⁾ entnommen war:

- 87 % Milchsäure ($C_3H_6O_3$)
- 8,7 % Salpetersäure (HNO_3)
- 4,3 % Flußsäure (HF)

Die Probe wurde hiermit bei Raumtemperatur mit einem getränkten Wattebausch ca. 10 - 15 sec wischgeätzt, danach gereinigt, getrocknet und sodann dem Abdruckverfahren wie folgt unterzogen:

Zunächst wird von der Probe ein Reinigungsabdruck genommen, der noch an der Probe haftenden mikroskopischen Dreck entfernen soll: ein Stückchen staubfreie Triafol-Folie ³³⁾ wird mit einem Tropfen Methylacetat oberflächlich angelöst. Diese angelöste Schicht wird nun auf den frisch geätzten Abdruck gedrückt

(Gewichte). Nach 1/4 h können die Beschwerden entfernt werden, die Folie springt nach 1-3 h Trockenheit selbstständig ab. Beschleunigungsversuche an dieser Stelle durch Erwärmen oder durch vorzeitiges Abziehen führen mit Sicherheit zur Artefaktbildung.

Nach Abtrocknung des Reinigungsabdrucks wird das eigentliche Abdruckverfahren durchgeführt:

Von einer 0,1 %-igen Lösung von Mowital F-40³³⁾ wird mittels einer Pipette ein Tropfen auf den Schliff aufgetropft, gut über den Leiter einfließen und danach ablaufen gelassen. Der auf der Struktur verbleibende Teil trocknet nach Sekunden und soll auf blanker Metalloberfläche (Testobjekt) eine strohgelbe Färbung aufweisen. Auf diese eigentliche Abdruckschicht wird nun eine Stützschrift aufgebracht (Kollodiumwolle in Amylacetat gelöst, hochviskose Flüssigkeit). Die Stützschrift benötigt mindestens 12 h Trockenzeit. Nach Abtrocknung wird diese am Rande mit einer Rasierklinge eingeritzt, der Schliff in bidestilliertem Wasser auf ca. 40°C angewärmt und die aufgebraute Schicht mit einer Pinzette vorsichtig abgezogen. Hierbei wird die aufgebraute Mowital-Schicht entfernt. Die abgezogene Folie kann nun zur besseren Stabilisierung gegenüber dem Elektronenstrahl strukturseitig mit Kohle bedampft werden (~10 nm) und zur Kontrasterhöhung mit einem Schwermetall (Gold, Palladium) schräg beschattet werden (siehe Kap. 2.3). Hiernach wird die Folie mit einer feinen Schere in adäquate Quadrate geschnitten und das Objekt mit der Stützschrift nach unten auf ein Objektträgernetzchen aufgebracht, das von unten mit Amylacetat gerade benetzt ist. Dieses Transferieren erfordert sehr hohe Geschicklichkeit. Nach ca. 5-10 h ist die Stützschrift aufgelöst, das Netzchen kann mit der verbleibenden Mowital-Schicht weggenommen und getrocknet werden. Das Objekt kann nun direkt im Elektronenmikroskop betrachtet werden. Der Kontrast ist in diesem Fall reiner Absorptionskontrast.

Abb. A1 zeigt ein Beispiel der ersten auf diese Art und Weise erhaltenen Abdrucke. Was zunächst wie Kornstruktur aussieht (Abb. A1a), entpuppt sich bei genauerem Hinsehen als sehr stark ausgefressene Struktur (Abb. A1b). Spätestens bei dem Versuch, anhand dieser Aufnahme die mittlere Korngröße zu bestimmen, wird man aufgeben. Abb. A1a zeigt, daß die vorhandene Struktur innerhalb größerer Bereiche streng ausgerichtet erscheint. Sie wurde daher als mögliche Ätzgrübchen interpretiert. Aus diesem Grund wurde nun das Ätzverfahren variiert mit dem Ziel, eine klare Korngrenzen- oder Kornflächenätzung zu erzeugen.

In der Folge wurden deshalb eine Reihe verschiedener Ätzlösungen mit variierenden Konzentrationsverhältnissen angewandt (siehe Tabelle A3). Die Ergebnisse ließen immer nur andeutungsweise eine kornartige Struktur erkennen, Beispiele hierzu zeigen die Abb. A2. Nachteilig und in äußerstem Maße zeitraubend wirkte sich auch die enorme Anfälligkeit dieses Verfahrens gegen Verschmutzung und Artefaktbildung aus. Beispiele dazu zeigen die Abb. A3.

Da, abgesehen von sehr großen Körnern (Abb. 2a,b), nie eine saubere, scharf gezeichnete Struktur zu erkennen war, bemühten wir uns nun, Abdruckverfahren mit höherer Auflösung zu finden, die bei dem vorliegenden Material anwendbar waren. Das oben beschriebene Lackabdruckverfahren hat im Bestfall eine Auflösung von ca. 30 nm (Doppelstufe), aufgrund der vielen erforderlichen Einzelschritte liegt sie jedoch bei einem Routineabdruck wesentlich schlechter (ca. 50 - 70 nm). Der bestmögliche Abdruck, ein Kohle-Platin-Mischabdruck, bietet eine Höchstauflösung von 7 nm; es galt daher, diesem Abdruck möglichst nahe zu kommen. Zunächst wurde ein C-Pt-Abdruck mit wasserlöslicher Na-Metaphosphat-Zwischenschicht probiert. Hierbei wird auf die frisch geätzte Probenoberfläche eine einige 10-nm dicke wasserlösliche Natrium-Metaphosphat-Zwischenschicht aufgedampft und die Probe danach mit C-Pt beschichtet. Nach Einritzen von Vierecken schwimmt bei bulk-Material die Kohle-Schicht im Wasser einwandfrei ab.

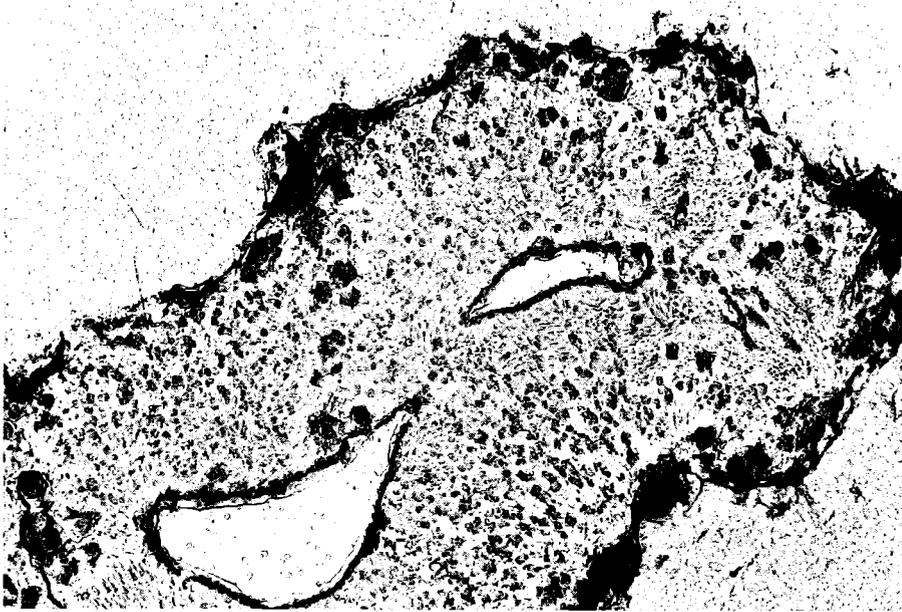


Abb A1a

10 000-fach
1 cm $\hat{=}$ 1 μ m

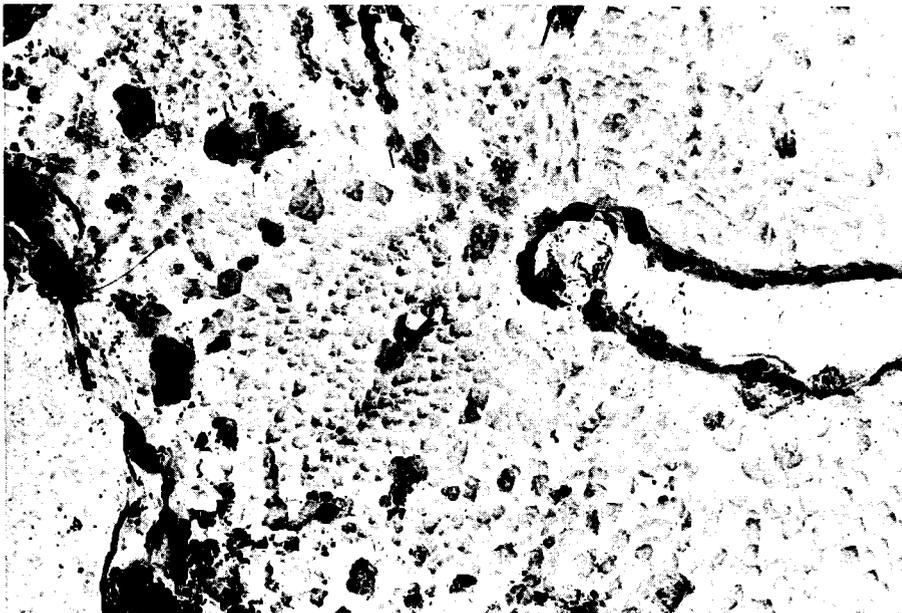


Abb. A1b

26 000-fach
1 cm $\hat{=}$ 390nm

Abb A1: Erste Ergebnisse mittels des Mowital-Abdruckverfahrens

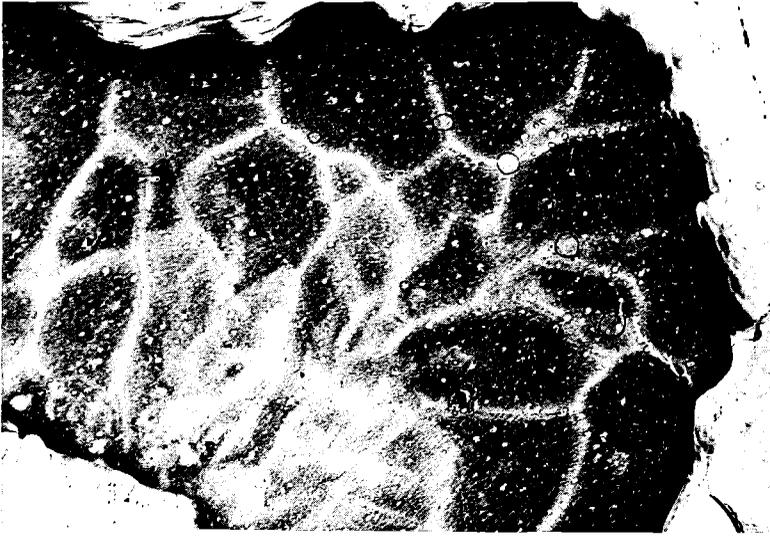


Abb. A2a

30 000-fach
1cm $\hat{=}$ 360nm

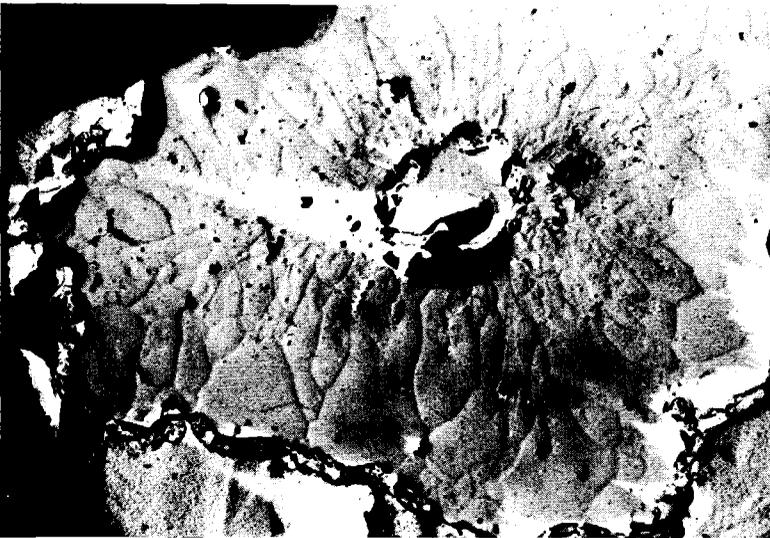


Abb. A2b

15 000-fach
1cm $\hat{=}$ 660nm

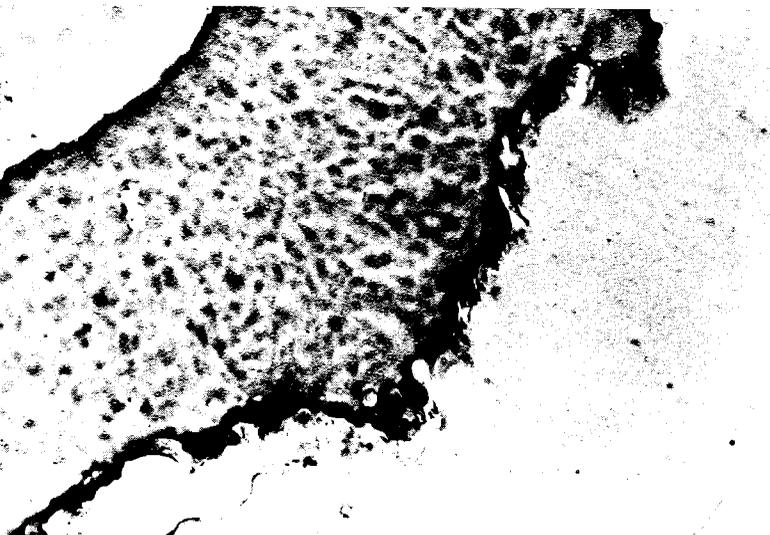


Abb. A2c

15 000-fach
1cm $\hat{=}$ 660nm

Abb. A2: Beste mit Hilfe von Abdruckverfahren erzielte Ergebnisse, die eine chemische Ätzung beinhalten



Abb. A3a: 20 000-fach; 1cm $\hat{=}$ 500nm

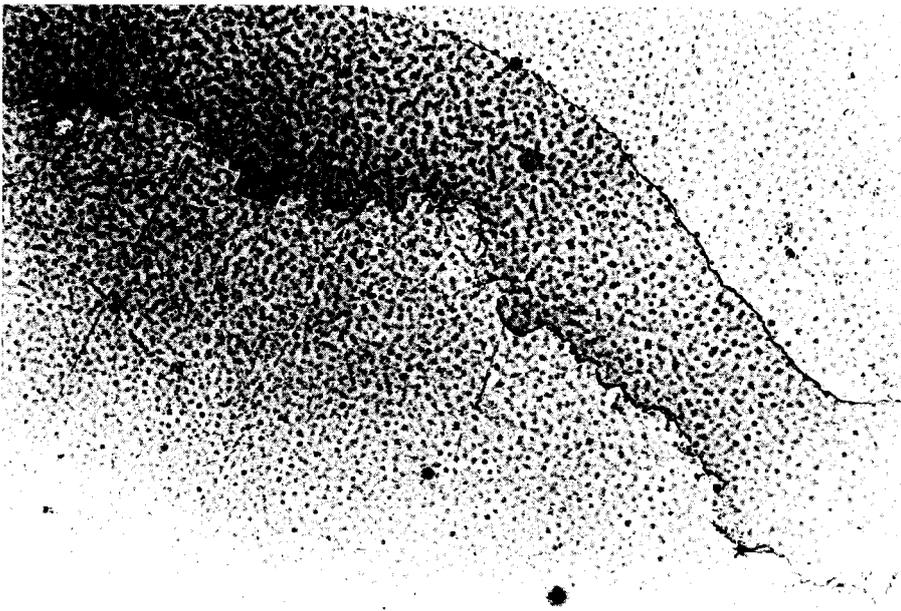


Abb. A3b: 8 000-fach; 1cm $\hat{=}$ 1,25 μ m

Abb. A3: Probenverschmutzung und resultierende Artefaktbildung bei den Abdruckverfahren

Dies ließ sich bei uns jedoch nicht bewerkstelligen, da an der Leitergrenze zwischen Leiter und Einbettung stets eine kleine Vertiefung vorhanden war, aufgrund derer die aufgedampfte Zwischenschicht unterbrochen wurde und die Kohle somit nicht abschwamm. Abschwimmen fand erst bei mehreren hundert Nanometer dicker Zwischenschicht statt; in diesem Fall ist jedoch das Auflösungsvermögen hoffnungslos zu schlecht. Als nächste Annäherung wurden Matrizenabdruckverfahren mittels hochauflösender Metall-Matrizen in Angriff genommen. Hierbei wird die geätzte Oberfläche mit einer Edelmetallschicht bedampft, diese mit geeigneten Mitteln abgelöst und ihrerseits dann strukturseitig mit C-Pt beschichtet, worauf die Edelmetall-Matrize abgelöst werden muß.

Als praktikabel erwies sich dabei das Aufdampfen von Kupfer. Die aufgedampfte Kupferschicht konnte bequem elektrolytisch verstärkt und danach einfach von der Probe abgezogen werden. Nach Bedampfen mit C+Pt und Einritzen wird die Kohle in wässriger Zyankalilösung abgelöst.

Dieses Verfahren wies folgende Nachteile auf:

Das Ablösen in Zyankali-Lösung dauert mehrere Stunden; bei geringster Erschütterung (z.B. Luftzug des Abzugs) reißt jedoch die abzulösende C-Pt-Schicht ab, was zu einer geringen Ausbeute führte. Die Struktur der aufgedampften Cu-Schicht hängt von der Aufdampfdicke und der Aufdampfgeschwindigkeit ab. Untersuchungen zeigten, daß die Korngröße der aufgedampften Cu-Schicht bei schnellster Bedampfung im Bereich 30-60 nm lag. Auf diese feinkörnige Schicht wuchs das aufgalvanisierte Cu zunächst epitaktisch auf und wurde bei größerer Dicke sehr schnell grobkristalliner. Beim Abziehen der Cu-Matrix von der Probe tendieren Cu-Kristallite zum Ausbrechen, so daß der darauffolgende C-Pt-Abdruck die Kornstruktur des Aufdampfkupfers bzw. des galvanisierten Kupfers wiedergibt. Dies führt in unserem Fall zur Vortäuschung von Nb₃Sn-Körnern. Abb.A4a zeigt die Aufnahme einer Stelle, die zunächst

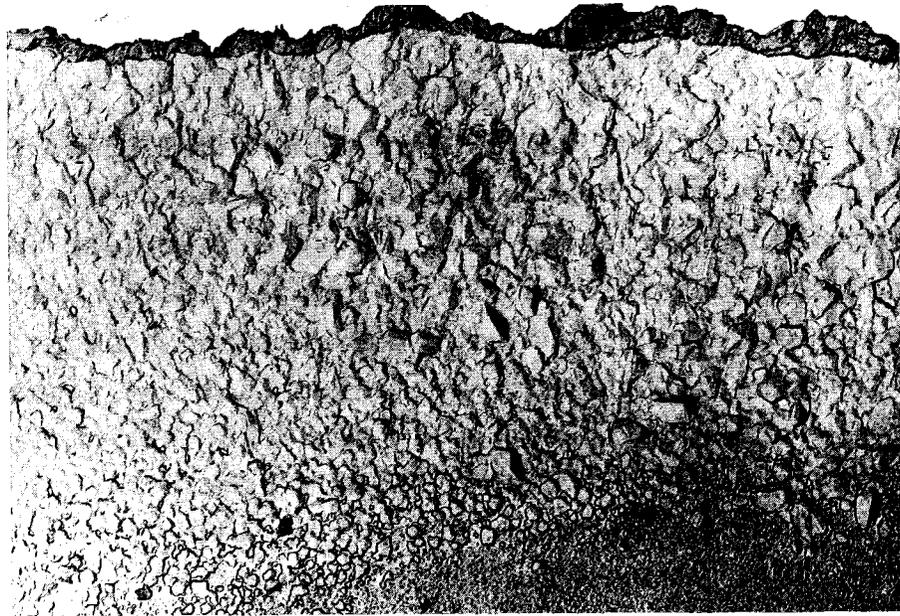


Abb. A4a: 21 000-fach; $1\text{cm} \hat{=} 460\text{nm}$
ausgebrochene Cu-Kristallite der Cu-Matrize,
die Nb_3Sn -Kornstruktur vortäuschen



Abb. A4b: 15 000-fach; $1\text{cm} \hat{=} 670\text{nm}$
deutlich sichtbare Cu-Kristallite von ca.
30 nm Größe beim Cu-Matrizenabdruck von der
 CuSn -Matrix

Abb. A4: Aufnahmen, die mit Hilfe des Cu-Matrizen-Abdruckverfahrens
gewonnen wurden

als Nb₃Sn-Kornstruktur interpretiert wurde, bei genauerer Nachuntersuchung jedoch eindeutig als Cu-Struktur identifiziert werden konnte. Abb.A4b zeigt die Aufnahme einer CuSn-Stelle, die nach diesem Verfahren hergestellt wurden. Deutlich sind die Cu-Kristallite zu erkennen, die in diesem Fall ca. 30 nm groß sind. Es ist klar, daß dieses Material somit zur Auflösung von Strukturen < 10 nm nicht geeignet ist.

Schließlich gelang es, nach folgendem Verfahren einen Kohle-Platin-Direktabdruck der Proben zu erhalten:

Die Probe wurde galvanisch verkupfert bis zu einer Dicke von ca. 3 mm (siehe Kap. 2.3.d). Von dieser Probe wurden Scheibchen im Querschnitt geschnitten, mit Gießharz eingebettet, bis auf eine Dicke von etwa 80 µm dünn geschliffen und poliert. Dann erfolgte die Ätzung, Auflösen des Kunstharzes und C-Pt-Beschichtung. Auf diese Schicht wurde nun ein Tropfen Kunstharz (Technovit 5071)²³⁾ gegeben. Nach Aushärten konnte nun die Probe selbst sowie das aufgalvanisierte Kupfer in Salpetersäure und anschließend in einem Flußsäure-Schwefelsäure-Gemisch bzw. noch besser in einem Flußsäure-Wasserstoffperoxid-Gemisch (1:1) aufgelöst werden. Danach wurde das Objekt (C-Pt-Schicht + Technovit) gespült und die Technovit-Stüttschicht in Chloroform weggelöst. Übrig blieb der C-Pt Direktabdruck der Probe.

Abb.15c zeigt ein Beispiel eines solchermaßen entstandenen Abdruckes. Da diese Abdruckmethode sehr zeitraubend (pro Abdruck ca. 1 Woche) und die Ausbeute aufgrund mehrerer Faktoren sehr gering war (z.B. Aufweichen der Technovit-Stüttschicht durch HNO₃ und damit verbundene Zerstörung der C-Pt-Schicht; Zerstörung der C-Pt-Schicht trotz Stüttschicht durch zu starke Gasentwicklung beim Auflösen der Probe), konnte dieses Verfahren in Anbetracht der Menge der zu untersuchenden Proben nicht weiter verfolgt werden. Außerdem war der Erfolg von vornherein ungewiß, da über die Zuverlässigkeit der verschiedenen Ätzmittel nichts gesagt werden konnte.

A2. Elektrolytische Abdünnung

Die unüberwindlichen Probleme der Abdruckverfahren wurden durch die elektrolytische Abdünnung umgangen; Prinzip: siehe Kapitel 2.3.c). Hierbei taten sich jedoch nicht minder große Schwierigkeiten auf:

Im Falle der Abdruckverfahren waren die Versuche zur Darstellung der Kornstruktur begleitet von einer Suche nach geeigneten Ätzmitteln. Im Falle der elektrolytischen Abdünnung schien sich das gleiche Problem auf der Seite des Elektrolyten aufzutun:

Es konnte nur ein einziger Elektrolyt zur Politur von Nb_3Sn gefunden werden, der von vornherein aussichtsreich erschien (85 % H_2SO_4 , 15 % HF) ^{34) 35)}, Elektrolyte mit HNO_3 -Bestandteilen waren wegen des schnellen Abtrags der CuSn-Bronze von vornherein ausgeschlossen ³⁶⁾. Der erwähnte Elektrolyt ist eigentlich ein Nb-Elektrolyt, der sich aber auch zur Politur von Nb_3Sn als nützlich erwies ³⁴⁾. Die Anwendung bei unserem filamentisierten Material brachte einige Schwierigkeiten mit sich:

Es zeigte sich, daß die Bronze-Matrix bei den angegebenen Bedingungen (Raumtemperatur, 5-8 V Potential) und auch bei tiefen Temperaturen praktisch nicht angegriffen, sondern nur leicht geätzt wurde. Außerdem wurde die Nb_3Sn -Schicht nicht befriedigend poliert.

Aus diesem Grunde wurde dieser Elektrolyt mit Methanol verdünnt. Um noch im Bereich handhabbarer Abtragungsgeschwindigkeiten zu bleiben, mußte nun die Abdünnungstemperatur drastisch gesenkt werden.

Bei sehr starker Verdünnung mit Methanol (93 % Methanol) zeigte sich, daß sämtliche in Betracht kommenden Materialien (Nb, Nb_3Sn , CuSn, Cu) gleichzeitig poliert wurden bei einer angelegten Spannung von 25 - 60 V. Allerdings wurde die Bronze stets schneller abgetragen als die Filamente. Der letzte Effekt wurde bei Erhöhung der Temperatur kleiner, dafür stieg die Abtragsge-

schwindigkeit sehr schnell an. Bei kleineren Methanol-Konzentrationen (50 % Methanol) wurde wie ursprünglich die CuSn-Bronze kaum angegriffen, wohingegen die Filamente poliert wurden. Variationen der Methanol-Konzentration, die darauf abzielten, einen Konzentrationsbereich zu finden, in dem sowohl die Filamente als auch die Bronze-Matrix mit gleicher Rate abgetragen würden, lieferten das in Abb.A5 skizzierte Ergebnis. Es schien, als würde sich der Elektrolyt gegen ein gleichmäßiges Abtragen der verschiedenen Materialien geradezu sträuben. Als bester Kompromiß bezüglich verschiedener Abtragsraten, Abtragungsgeschwindigkeiten und Poliereffekt wurde schließlich folgender Elektrolyt gefunden:

Elektrolyt zur Politur von Nb₃Sn-Multifilamentleitern in CuSn-Bronze:

93 % Methanol

2 % HF

5 % H₂SO₄

T = - 55°C

U = 30 V

Der Elektrolyt polierte mit einer Abtragungsgeschwindigkeit von ca. 10 µm/min und trug die Filamente stets etwas langsamer ab als die Matrix; er war somit zur Abdünnung der Proben ungeeignet, konnte jedoch später zur Vordünnung der Proben für die Ionenabdünnung erfolgreich eingesetzt werden.

Es sei noch bemerkt, daß der erwähnte Elektrolyt, wie sich erst später herausstellte, schon einige Zeit in verschiedenen Elektronenmikroskopieinstituten zur Politur anderer Materialien eingesetzt wurde, von uns aber in der Literatur nicht gefunden werden konnte.

Da die Suche nach einem vollkommen neuen, geeigneten Elektrolyten, äußerst zeitraubend gewesen wäre, entschlossen wir uns schließlich zur Ionenabdünnung in der in 2.3.d) dargestellten Form.

A3. Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopische Abbildung wurde gleichfalls zur Darstellung der Kornstruktur versucht. Es zeigte sich jedoch, daß die dabei erhaltenen Ergebnisse schlechter waren als die der Abdruckverfahren. Abb. A6 zeigt einige Beispiele. In Abb. A6a ist die rastermikroskopische Abbildung eines gebrochenen Filaments zu sehen. Man erkennt deutlich, daß Strukturen wesentlich unter 100 nm nicht mehr auswertbar sind.

A4. Abdruck einer Bruchfläche

Im Zuge der Darstellung der Reaktionsfläche mit Hilfe des Technovit-Abdruckverfahrens wurde auch festgestellt, daß es mit diesem Verfahren möglich war, Abdrucke eines gebrochenen Multifilamentleiters herzustellen, was wegen der äußerst stark strukturierten Oberfläche mit allen anderen Abdruckverfahren (siehe oben) nicht der Fall war. Der Leiter wurde dazu derart in ein in Kupfer gebohrtes 0,4 mm Loch gesteckt, daß seine Bruchfläche eben mit der Fläche des Metalls abschloß. Hiervon konnte direkt ein Technovit-Abdruck erzeugt werden. Ein Bild eines solchen Abdruckes ist in Abb. A7 zu sehen. Man erkennt deutlich die Kornstruktur des Nb_3Sn , allerdings ist es aufgrund von Schattenwurf schwierig, eine gute quantitative Auswertung durchzuführen. Eine zweite Schwierigkeit besteht darin, daß der gesamte Leiter bei kleinen Nb_3Sn -Schichtdicken aufgrund der Duktilität des restlichen Nb-Kerns nicht spröde bricht; durch die plastische Verformung des Nb beim Bruch wird dann die Nb_3Sn -Schicht gänzlich verdeckt und einer Darstellung nicht mehr zugänglich. Dies dürfte die Anwendung dieses Verfahrens vor allem bei Einkernleitern, aber auch bei Multifilamentleitern mit kleiner Nb_3Sn -Schichtdicke, schwierig gestalten. Bei großen Schichtdicken jedoch ist das Verfahren durchaus geeignet, sich zumindest ein grobes Bild von der Art und Größe der Kornstruktur zu verschaffen.

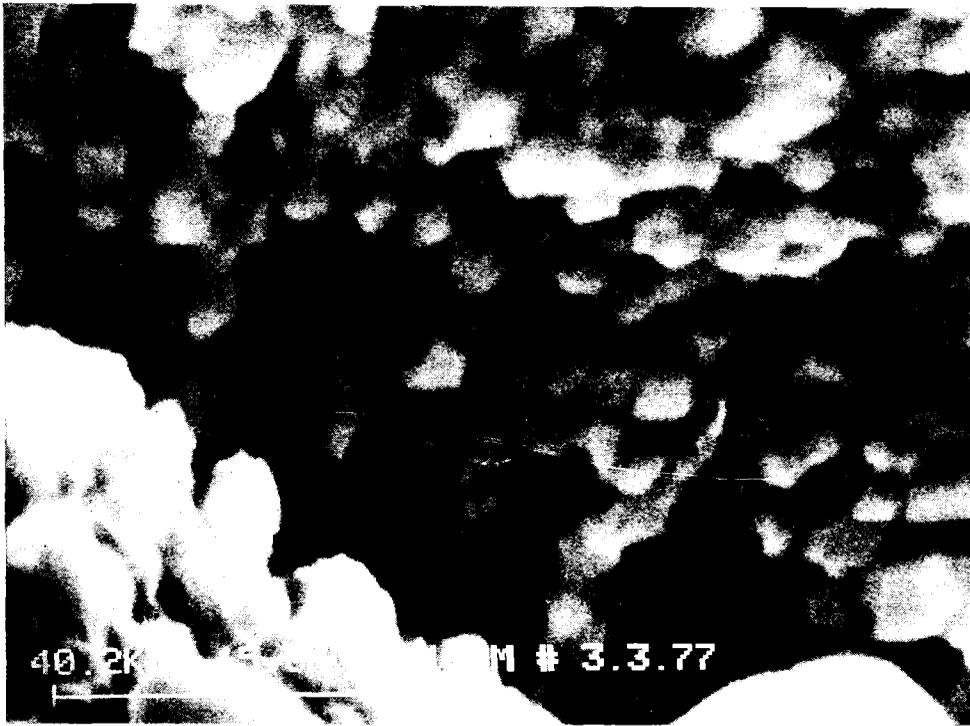


Abb. A6a: 50 000-fach; 1cm $\hat{=}$ 200nm

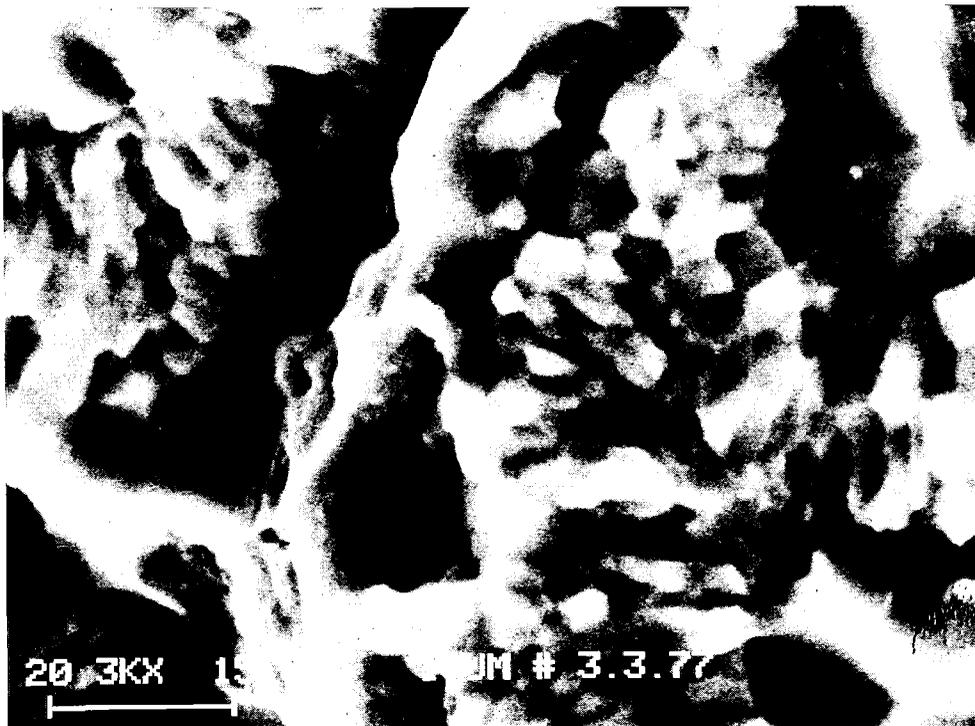


Abb. A6b: 25 000-fach; 1cm $\hat{=}$ 400nm

Abb A6: Rasterelektronenmikroskopische (REM-) Aufnahmen von gebrochenen Nb₃Sn-Schichten



Abb. A7a: 17 700-fach; 1cm $\hat{=}$ 560nm

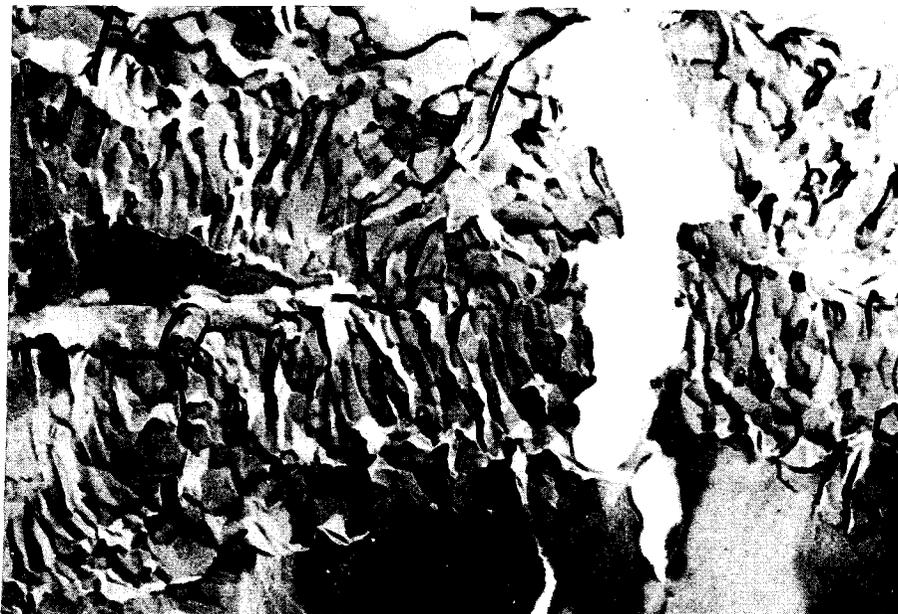


Abb. A7b: 21 200-fach; 1cm $\hat{=}$ 470nm

Abb. A7: Technovit-Abdruckverfahren, Aufnahmen von gebrochenen Nb₃Sn-Oberflächen; in Abb. A7b ist deutlich der radial ausgerichtete Charakter der Nb₃Sn-Kornstruktur zu erkennen

t_R h	T_R °C	570	600	625	650	680	720	750	800
4	T_C K		16,78	16,91	17,17		17,95		18,13
	A $10^{-10} m^2$			40	70		188		255
	d nm		32	35	47		79		152
	$F_{P \max}$ $10^{10} Nm^{-3}$			7,34	6,71		4,44		2,65
	I_C A 5T/13T		50,8/4,3	56,5/4,3	90,8/7,7		156/18,7		135/30,4
	j_C $10^{10} A m^{-2}$ 5T/13T			1,45/0,11	1,30/0,11		0,88/0,11		0,59/0,12
12	T_C K		16,90	17,09	17,64	17,86	18,00	18,03	18,17
	A $10^{-10} m^2$		51		109	161	218	230	294
	d nm		33	41	50	73	88	146	166
	$F_{P \max}$ $10^{10} Nm^{-3}$		6,32		5,81	5,28	4,24	4,18	2,74
	I_C A 5T/13T		62,2/5,1	89,0/7,2	124/11,5	153 /16,3	183 /25,0	191 /34,0	161 /35,8
	j_C $10^{10} A m^{-2}$ 5T/13T		1,23/0,10		1,14/0,11	0,95/0,10	0,84/0,12	0,83/0,15	0,55/0,12
24	T_C K		17,03	17,54	17,81	17,94	18,15	18,12	18,24
	A $10^{-10} m^2$		65	75	127	185	232	282	330
	d nm		42	43	59	74	110	143	191
	$F_{P \max}$ $10^{10} Nm^{-3}$		7,06	6,74	5,94	4,98	4,30	3,49	2,42
	I_C A 5T/13T		89,0/6,7	100 / 7,8	146/13,9	182 /21,4	198 /28,5	197 /38,3	160 /39,2
	j_C $10^{10} A m^{-2}$ 5T/13T		1,38/0,10	1,34/0,11	1,15/0,11	0,98/0,12	0,85/0,12	0,70/0,14	0,48/0,12
48	T_C K		17,39		17,76	17,85	18,21	18,16	17,94
	A $10^{-10} m^2$		98		152	195	277	311	333
	d nm		41	49	57	85	108	161	200
	$F_{P \max}$ $10^{10} Nm^{-3}$		6,61		5,90	5,12	4,04	3,43	2,49
	I_C A 5T/13T		124 /10,7	133/11,0	175 /17,8	197 /22,5	223 /34,9	213 /42,6	166/40,2
	j_C $10^{10} A m^{-2}$ 5T/13T		1,27/0,11		1,15/0,12	1,01/0,12	0,81/0,13	0,69/0,14	0,50/0,12
72	T_C K						18,07		
	A $10^{-10} m^2$						282		
	d nm						130		
	$F_{P \max}$ $10^{10} Nm^{-3}$						4,25		
	I_C A 5T/13T						240 /38,6		
	j_C $10^{10} A m^{-2}$ 5T/13T						0,85/0,14		
96	T_C K	17,20			17,93	17,99	18,03	18,23	17,85
	A $10^{-10} m^2$	90			224	258	289	325	347
	d nm	37			72	97	115	154	211
	$F_{P \max}$ $10^{10} Nm^{-3}$	5,76			4,85	4,50	4,15	3,25	2,21
	I_C A 5T/13T	96,4 / 7,2			205 / 22,6	231 / 29,3	240 / 42,2	211 / 45,6	154 / 38,2
	j_C $10^{10} A m^{-2}$ 5T/13T	1,07 / 0,08			0,91/0,10	0,90/ 0,11	0,83/0,15	0,65/0,14	0,44/0,11
144	T_C K				18,00		17,72		
	A $10^{-10} m^2$				237		314		
	d nm				68		137		
	$F_{P \max}$ $10^{10} Nm^{-3}$				4,83		4,03		
	I_C A 5T/13T				228 / 26,6		253 / 44,2		
	j_C $10^{10} A m^{-2}$ 5T/13T				0,96/0,11		0,81/0,14		
200	T_C K		17,41						
	A $10^{-10} m^2$		102						
	d nm		40						
	$F_{P \max}$ $10^{10} Nm^{-3}$		6,84						
	I_C A 5T/13T		137 / 12,0						
	j_C $10^{10} A m^{-2}$ 5T/13T		1,34/0,12						

Tabelle 1: Zusammenstellung der Meßergebnisse

Tabelle 2:

Ergebnisse der I_c - Messungen: I_c/A

T_R / °C →	570	600	600	600	600	600	625	625	625	625	650	650	650	650	650	650	680	680	680	
t_R / h →	96	4	12	24	48	200	4	12	24	48	4	12	24	48	96	144	12	24	48	
B / Tesla ↓																				
1	293,0	165,0	186,0	264,0	332,0	347,0	170,0	258,0	276,0	310,0	273,5	363,0	402,0	467,0	475,0	532,0	400,0	445,0	438,0	
1,5	269,8	129,0	158,0	231,0	305,0	312,0	144,0	221,0	243,0	305,0	234,0	313,0	357,0	412,0	425,0	468,0	356,5	391,3	404,0	
2	227,0	109,0	139,0	195,0	276,0	283,0	123,5	191,0	213,0	273,0	201,0	271,3	316,6	360,0	387,0	424,0	319,0	354,0	365,0	
2,5	197,2	94,5	119,0	169,0	239,0	255,0	106,5	166,0	185,0	245,0	174,0	234,0	277,4	325,0	346,0	388,6	281,0	324,3	337,5	
3	171,0	82,5	104,0	147,5	209,0	226,0	93,0	145,0	162,0	217,0	151,8	203,1	242,3	287,2	311,5	346,5	245,6	291,7	306,0	
3,5	148,8	72,5	91,0	129,0	185,0	199,0	81,5	128,0	142,5	191,0	133,0	179,3	212,3	253,2	279,0	311,0	217,0	259,5	281,2	
4	129,5	64,0	80,0	114,0	159,5	175,0	71,3	112,5	125,5	168,0	117,5	158,5	187,8	224,5	253,0	282,5	192,5	230,7	250,0	
4,5	112,7	56,7	70,8	100,0	140,0	154,5	63,0	99,0	110,5	147,5	103,0	139,5	165,0	197,7	228,0	254,0	171,0	204,6	221,0	
5	96,4	50,8	62,2	89,0	124,5	137,0	56,5	89,0	99,5	133,0	90,8	123,7	146,0	175,0	205,2	227,5	152,5	182,4	197,3	
6	76,0	39,7	49,0	69,2	98,0	107,5	43,5	68,8	76,3	102,5	71,4	96,8	115,5	139,5	164,0	183,3	121,7	146,1	157,2	
7	58,3	31,0	37,7	53,5	76,7	83,8	33,8	53,8	59,5	80,0	55,5	75,9	91,4	110,0	130,8	146,0	97,1	117,4	125,7	
8	42,8	23,8	29,1	40,8	58,8	64,7	25,9	40,8	46,0	61,8	42,8	59,6	71,3	86,8	103,3	116,3	76,3	93,7	100,2	
9	31,4	18,2	21,9	28,0	44,7	48,5	19,3	31,2	34,8	47,8	32,4	45,2	54,0	67,4	80,7	91,5	59,4	73,8	78,7	
10	23,2	13,5	15,9	22,8	33,5	36,0	14,2	23,1	24,6	35,5	24,2	34,2	42,2	52,6	61,8	72,2	45,7	57,3	60,4	
11	14,9	9,7	11,4	15,9	23,6	25,6	9,9	16,4	17,8	25,4	17,1	25,0	30,3	37,2	46,0	53,3	33,6	43,1	45,3	
12	10,3	6,6	7,8	10,8	16,4	17,5	6,7	11,2	12,0	17,8	11,9	17,2	21,2	26,6	33,5	38,8	24,1	31,3	32,6	
13	7,2	4,3	5,1	6,7	10,7	12,0	4,3	7,2	7,8	11,0	7,7	11,5	13,9	17,8	22,6	26,6	16,3	21,4	22,5	

Tabelle 2 (Forts.): Ergebnisse der I_c - Messungen: I_c/A

$T_R / ^\circ C \rightarrow$	68o	72o	75o	75o	75o	75o	8oo	8oo	8oo	8oo	8oo							
$t_R / h \rightarrow$	96	4	12	24	48	72	96	144	12	24	48	96	4	12	24	48	96	
B / Tesla ↓																		
1	53o,0	444,0	47o,0	492,5	546,0	557,5	534,0	598,0	472,0	571,0	59o,0	592,0	421,0	484,0	5o5,0	491,0		
1,5	492,5	389,0	417,5	437,5	5oo,0	5oo,0	476,0	52o,0	424,0			52o,0	353,0	42o,0	4o8,2	435,6	4o2,0	
2	447,5	336,0	372,5	387,5	442,5	448,8	462,0	475,0	376,5	419,4	445,0	449,4	294,5	352,5	342,0	36o,5	331,0	
2,5	399,3	29o,0	335,0	344,5	398,3	4o5,0	414,0	428,0	337,5			385,0	25o,4	3oo,0	292,2	3o5,8	281,7	
3	356,5	249,0	289,0	3o7,0	348,2	365,0	361,0	386,0	3o1,0	315,0	34o,0	336,0	216,0	259,2	253,0	259,3	239,2	
3,5	324,0	223,5	259,8	279,5	313,9	333,7	332,0	352,2	269,0			296,0	189,3	226,8	222,3	232,0	215,0	
4	29o,3	197,5	23o,8	249,3	279,0	298,5	299,3	315,0	239,4	245,0	266,5	264,0	168,3	2o1,0	198,0	2o6,0	191,5	
4,5	258,0	174,5	2o4,7	221,3	248,0	266,0	266,8	28o,0	213,0			235,2	149,4	179,0	176,7	183,3	167,0	
5	231,2	156,0	182,9	198,0	222,9	24o,0	24o,0	253,0	191,0	196,7	213,3	211,0	134,9	16o,8	159,8	165,5	153,5	
6	185,0	125,0	147,1	159,5	18o,3	195,0	195,7	2o5,0	156,0	16o,8	174,5	174,0	11o,6	131,3	132,0	136,5	128,0	
7	148,7	1oo,3	119,5	129,3	146,7	159,0	16o,5	171,8	128,5	133,0	144,5	144,1	91,5	1o8,5	11o,5	114,0	1o5,8	
8	119,8	79,9	96,7	1o4,8	12o,2	13o,0	132,0	139,0	1o5,0	11o,5	119,8	12o,0	76,8	91,3	92,9	95,0	89,5	
9	95,0	63,4	77,3	84,1	97,5	1o6,2	1o8,3	113,5	86,8	92,0	98,5	1oo,3	63,9	75,9	77,5	81,2	77,5	
1o	74,0	49,4	61,2	67,0	78,3	85,5	88,0	91,5	69,7	76,0	82,0	83,0	54,1	64,3	66,7	68,8	65,6	
11	56,5	37,4	47,5	52,3	62,1	68,5	7o,8	73,8	56,6	61,6	66,6	67,8	44,9	53,6	56,4	58,3	55,8	
12	42,0	27,2	35,7	39,7	47,8	53,5	55,0	57,8	45,5	49,4	54,9	56,5	37,4	44,7	47,6	48,8	46,8	
13	29,3	18,7	25,0	28,5	34,9	38,6	42,2	44,2	34,0	38,3	42,6	45,6	3o,4	35,8	39,2	4o,2	38,2	

Tabelle 3: Einige zur Korngrenzendarstellung benutzte Ätzlösungen

Ätzlösung-Nr.	Zusammensetzung und Bedingungen					
L1	42,8 ml		Milchsäure	≅ 85,6 %		Wisch- ätzen 10 - 20 sec
	4,2 "		HNO ₃ konz.	≅ 8,4 %		
	3,0 "		HF (40%)	≅ 6,0 %		
L9	2 g		CrO ₃			Wischätzen 10 - 20 sec
	15 ml		HF (40%)	≅ 33 %		
	30 "		H ₂ O dest.	≅ 67 %		
L20	5 ml		HF (40%)	≅ 9 %		Wischätzen 10 - 30 sec
	5 ml		H ₂ SO ₄ konz.	≅ 9 %		
	5 ml		H ₂ O dest.	≅ 9 %		
	0.5 ml		H ₂ O ₂	≅ 1 %		
	40 ml		Milch- säure	≅ 72 %		
L24	20%		wässrige Lösung von NH ₄ F	80°C		5 - 10 min
L25	3 g		FeCl ₃			Wischätzen 10 - 30 sec
	15 ml		HF (40%)	≅ 33 %		
	30 ml		H ₂ O dest.	≅ 67 %		
L26	20%		NH ₄ F in H ₂ O	dest.	≅ 75 %	50°C
	+		HNO ₃ konz.	≅ 25 %		ca. 15 sec
L30	30 ml		H ₂ O	dest.	≅ 67 %	Wischätzen 10 - 30 sec
	15 ml		HF (40%)	≅ 33 %		