



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

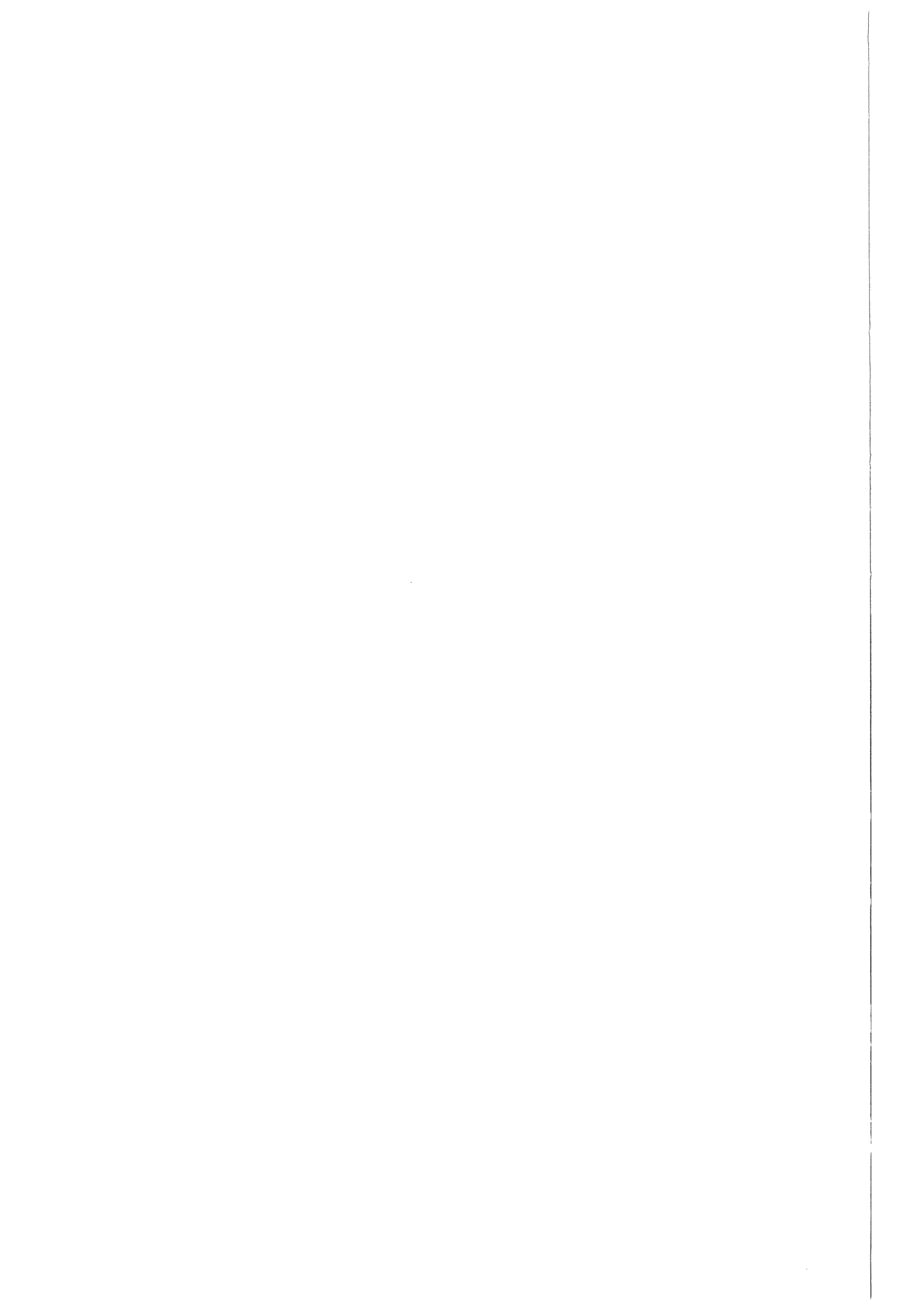
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6392

**Eigenschaften von massivem,
mit Millimeterwellen gesintertem
und beladenem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$**

Ch. Hunyar

**Institut für Hochleistungsimpuls- und
Mikrowellentechnik**

Dezember 1999



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6392

Eigenschaften von massivem, mit Millimeterwellen
gesintertem und beladenem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Christian Hunyar

Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik

Diplomarbeit an der Fakultät für Physik
der Universität Karlsruhe (TH)

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1999

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
ISSN 0947-8620

Eigenschaften von massivem, mit Millimeterwellen gesintertem und beladenem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Zusammenfassung

Hochtemperatursupraleiter sind komplexe keramische Materialien, deren Qualität stark von den zur Herstellung verwendeten Techniken abhängt. Der erfolgreiche Einsatz von Mikrowellen bei der Sinterung anderer oxidischer Keramiken legt nahe, die Vor- und Nachteile dieser Fertigungsmethode auch an einem Hochtemperatursupraleiter zu untersuchen.

Hierfür wurden aus kommerziell erhältlichem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Pulver der Firma Solvay zylindrische Proben gepreßt und durch Millimeterwellenheizung (30 GHz erzeugt in einem Gyrotron) gesintert. In mehreren Experimenten wurden die Sintertemperaturen zwischen 920 °C und 990 °C, die Haltezeiten zwischen 15 min und 240 min variiert. Die Dichten der so gefertigten Proben wurden nach der Auftriebsmethode gemessen und die Gefüge lichtmikroskopisch untersucht. Innerhalb von 30 min trat bei 960 °C Haltetemperatur eine starke Verdichtung von ca. 86 auf 93 % der theoretischen Dichte auf. Bei Sintertemperaturen über 960 °C trat keine wesentliche Dichtesteigerung mehr auf. Lichtmikroskopisch konnte bei 950 °C erst wenig Kornwachstum beobachtet werden, das sich bis 960 °C verstärkte. Danach trat auch bei höheren Temperaturen ein Gemisch kleinerer und etwa 150 μm großer Kristallite auf. Im Ausgangsmaterial vorhandenes CuO begann beim Sinterprozeß entlang der Korngrenzen zu zerlaufen und wirkte dort begrenzend für das Kornwachstum. Bereits nach weniger als einem Drittel der Prozeßdauer konventioneller Sinterprozesse wurden beim Millimeterwellensintern dieselben Dichten gemessen.

Außerdem wurde die Auswirkung der Millimeterwellenheizung auf die Sauerstoffdiffusion in YBCO an mehreren identischen Probenpaaren untersucht. Sie wurden gleich entladen und danach in reiner O_2 -Atmosphäre einmal in einem konventionellen Rohrofen, das andere Mal unter Millimeterwellenheizung sauerstoffbeladen. Um die Sauerstoffkonzentrationen der beiden Proben vergleichen zu können, wurde der davon abhängige spezifische Oberflächenwiderstand bei Raumtemperatur in einem zylindrischen Kupferresonator mit optimierter Signaleinkopplung in den TE_{01p} -Moden (9-11 GHz) gemessen. Von jeder beladenen Probe eines Probenpaares wurden in Schritten von 0,05 mm bis 0,3 mm Material abgetragen und in den jeweiligen Tiefenstufen Messungen durchgeführt. Zwar differierten die Tiefen, in denen nach 30 min Beladezeit ein bestimmter Sauerstoffgehalt unterschritten wurde, sie lagen bei millimeterwellenbeladenen Proben jedoch immer höher als bei den konventionell beladenen. Eine mögliche Erklärung ist die Vermehrung des atomaren Sauerstoffangebots durch Dissoziation der Moleküle in Mikroplasmen, die sich an den Porenkanten des Materials zünden können.

Diese Beschleunigung der Sauerstoffbeladeprozesse sollte bei schmelztexturiert hergestellten oder einkristallinen YBCO-Materialien ebenfalls möglich sein und die dort wesentlich längeren Temperzeiten verkürzen können.

Properties of Millimetre Wave Sintered and Oxygenated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Bulk Material

Abstract

High temperature superconductors are ceramic materials whose properties strongly depend on the techniques used for their production. The successful use of microwaves for the sintering of other oxidic ceramics suggests the examination of the advantages and disadvantages of that production technique for superconductors.

For this purpose pellets of commercially available $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ powder from the Solvay company were pressed and sintered by millimetre wave heating (30 GHz, generated in a gyrotron). In various experiments the sintering temperatures were varied between 920 °C and 990 °C, and the holding times between 15 min and 240 min. The densities of the pellets were measured by the Archimedes method and the material structure was examined with an optical microscope. A strong densification from 86 to 93 % of theoretical density could be observed within 30 min at a holding temperature of 960 °C. With sintering temperatures above 960 °C no significant increase in density occurred. At 950 °C, only minor grain growth could be observed, which increased up to 960 °C temperature. At higher temperatures a mixture of small grains and crystallites of about 150 μm size established itself. CuO already present in the original powder started to melt along the grain boundaries where it acts as a limiting factor for grain growth. With millimetre wave sintering the same material densities could be achieved in less than one third of the time needed for conventional sintering processes.

In addition the effects of millimetre wave heating on the oxygen diffusion in YBCO were investigated with several pairs of identical samples. The pairs were deoxygenated and subsequently oxygenated in an atmosphere of pure O_2 in a conventional tube furnace and by millimetre wave heating respectively. To compare the oxygen concentration of the samples, their specific surface resistance at room temperature, which correlates with the oxygen content, was measured in a cylindrical copper resonator with optimized signal coupling in the TE_{01p} modes (9-11 GHz). With each oxygenated sample pair depth dependent measurements were made by grinding the sample in steps of 0,05 mm to 0,3 mm. Although the depths of oxygenation differed between the sample pairs, the penetration of oxygen was always higher in the millimetre wave treated sample as compared to the conventionally tempered one. A possible explanation could be the increased concentration of the atomic oxygen, caused by dissociation of molecules in microplasmas that could ignite at the edges of pores in the material.

The acceleration of the oxygenation processes should also be possible with melt textured or single crystal YBCO materials and so shorten the much longer processing times usually needed for their production.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Überblick	1
1 Methoden zur Charakterisierung	4
1.1 Dichtemessungen	4
1.2 Röntgendiffraktionsmessungen	6
1.3 Lichtmikroskopische Probencharakterisierung	6
2 Hochfrequenzmeßtechnik	7
2.1 Motivation und grundlegende Überlegungen zum Meßprinzip	7
2.2 Theoretische Grundlagen	8
2.2.1 Oberflächenwiderstand und Eindringtiefe	8
2.2.2 Schwingungsmoden in Wellenleitern	9
2.2.3 Eigenschwingungsverhalten von Hohlraumresonatoren	10
2.2.4 Verluste in Resonatorwänden und Form der Resonanzkurve	11
2.2.5 Geometriefaktoren und Oberflächenwiderstand	12
2.3 Aufbau und Verhalten des Resonators	13
2.4 Aufbau der Kopplung	17
2.4.1 Berechnungen zur Kopplung	18
2.4.2 Simulation der Koppelstifte	22
2.5 Meßtechnik und Durchführung einer Messung	24
3 Probenherstellung	28
3.1 Das Material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	28
3.2 Grünkörperherstellung	31
3.3 Herstellung gesinterter Proben	33
3.3.1 Grundlagen des Sinterns	33
3.3.2 Sintervorgänge bei YBCO	34
3.3.3 Mikrowellensintern	36
3.3.4 Aufbau und Funktionsweise des Millimeterwellensinterofens	39
3.4 Be- und Entladen der Proben	43
3.4.1 Entladevorgang und Aufbau	43
3.4.2 Beladen im konventionellen Ofen	46
3.4.3 Millimeterwellenbeladen	48
3.5 Probenpräparation	48
3.6 Die hergestellten Proben	49

4	Untersuchung der Auswirkungen unterschiedlicher Sinterparameter	51
4.1	Variation der Haltedauer	52
4.2	Variation der Sintertemperatur	53
4.2.1	Auswirkungen auf die Dichte	54
4.2.2	Unterschiede in der Gefügestruktur	54
4.3	Vergleich zum konventionellen Sintern	56
5	Untersuchungen zur Sauerstoffdiffusion bei konventionellem und mm-Wellenbeladen	60
5.1	Die untersuchten Proben	60
5.1.1	Entladevorgänge	60
5.1.2	Beladen und Nachbearbeiten der Proben	61
5.2	Ergebnisse tiefenabhängiger Messungen des spezifischen Oberflächenwiderstandes	63
5.3	Tiefenabhängige Röntgendiffraktionsmessungen	67
5.4	Lichtmikroskopische Untersuchung der Proben	67
5.5	Diskussion der Ergebnisse und Ausblick	72
	Zusammenfassung	76
	Literaturverzeichnis	78

Einleitung und Überblick

In den letzten Jahrzehnten wurden Klassen keramischer Materialien gefunden, deren Eigenschaften ihnen neue Einsatzgebiete erschlossen. Eine unerwartete Eigenschaft für Mitglieder der Klasse oxidischer Keramiken entdeckten Bednorz und Müller 1986 [1] beim (La,Ba)-Cu-O-System. Eine Phase in ihm erwies sich als supraleitend und erreichte diesen Zustand bereits bei 30 K, also oberhalb der höchsten Übergangstemperatur, die bei den seit Anfang des Jahrhunderts bekannten metallischen Supraleitern gefundenen worden war.

An supraleitenden Materialien besteht ein stetig zunehmendes technisches Interesse, da Eigenschaften wie der verlustfreie Transport von elektrischem Strom und die Abschirmung externer Magnetfelder aus dem Material z. B. für Anwendungen in der Energiespeicherung und -übertragung, der Meß- sowie Nachrichtentechnik oder dem Transportwesen sehr interessant sind. Leider waren vor Bednorz' und Müllers Entdeckung die tatsächlichen Einsatzgebiete für solche Technologien vor allem durch die aufwendigen Kühlverfahren mit flüssigem Helium begrenzt. Anders kann man die tiefen Sprungtemperaturen (auch *kritische Temperaturen* T_c genannt), bei denen die bis dahin bekannten Materialien supraleitend werden, nicht erreichen.

Auf die überraschende Entdeckung der *Hochtemperatursupraleitung* (HTSL) folgte eine Phase intensiver weltweiter Forschung auf diesem Gebiet. Man erhoffte sich, mit dieser neuen Materialklasse höhere Sprungtemperaturen zu erreichen und damit eine Vielzahl neuer Anwendungsgebiete zu erschließen. Die systematische Suche nach erfolgversprechenden Kandidaten führte bereits 1987 zur Entdeckung des supraleitenden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [2], oft einfach als YBCO abgekürzt. Damit war der erste Supraleiter gefunden, dessen T_c von ≈ 93 K überhalb von 77 K, der Siedetemperatur von Stickstoff, lag und welcher damit mit wesentlich geringerem Aufwand und Kosten gekühlt werden konnte. Bis zum heutigen Tage sind ca. 30 supraleitende Kuprate entdeckt worden, darunter auch Materialien mit Sprungtemperaturen über 130 K [3]. YBCO stellt jedoch nach wie vor das in einer Vielzahl von Eigenschaften am besten erforschte Kuprat dar, was zusammen mit dessen Verfügbarkeit als Pulver in industriell hergestellten Chargen mit reproduzierbaren Materialeigenschaften auch ausschlaggebend war, es als Untersuchungsobjekt für diese Arbeit zu wählen.

Sämtliche dieser „neuen“ Supraleiter sind jedoch nach wie vor Keramiken und demnach auch entsprechend problematisch in ihrer Verarbeitung. Dadurch, daß sie sehr spröde sind, ist ihre Verwendung als möglichst flexible Leiter, wie sie unter anderem für den Aufbau von Magneten benötigt werden, außerordentlich schwierig und die notwendigen Formgebungsverfahren dafür werden nach wie vor nicht voll beherrscht.

Darüber hinaus besitzen sie verhältnismäßig komplizierte, anisotrope Kristallstrukturen, die ihre supraleitenden Eigenschaften in verschiedene Richtungen des Kristallgitters stark unterschiedlich ausfallen lassen, aber auch dafür verantwortlich sind, daß Transportvorgänge wie Diffusion ebenso anisotrop ablaufen.

Die Zahl der Phasen im System ist sehr groß und ihre Zusammensetzung entscheidend für die supraleitenden Eigenschaften. Dies erschwert insbesondere die Herstellung der für die Anwendung nötigen Strukturen. Durch Sintern, Schmelztexturierung [4–6] oder andere Bearbeitungsschritte werden die Supraleiter meist hohen Temperaturen in der Nähe ihres Schmelzpunktes ausgesetzt, und so kann sich die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien ungewollt verändern.

Da insbesondere die Sauerstoffkonzentration bei YBCO entscheidend für sein Verhalten als Supraleiter, aber auch für Eigenschaften wie Härte und Dichte ist, sind zusätzlich noch Tempervorgänge zur Sauerstoffbeladung notwendig, die bei Temperaturen weiter unterhalb des Schmelzpunktes (≈ 1015 °C bei YBCO [7]) stattfinden und starken Einfluß auf die Phasenzusammensetzung des Materials haben. Für diese Bearbeitungsschritte müssen deshalb Prozeßparameter wie Temperatur oder Sauerstoffangebot in engen Grenzen geregelt und ihre Auswirkungen genau untersucht werden.

All dies für industriell beherrschbare, also möglichst schnell, billig und reproduzierbar zu realisierende Bearbeitungsmethoden zu verwirklichen, stellt eine große Herausforderung an die Materialprozeßtechnik dar.

Einige Erfolge bei der Herstellung von Sintermaterialien aus den Bereichen Keramik, Hartmetall oder auch Nanowerkstoffe konnten in letzter Zeit durch die Anwendung von Mikro-¹ und Millimeterwellenöfen erzielt werden [9–11]. Vor allem konnte bei vielen Substanzen im Vergleich zu konventionellen Herstellungsmethoden eine Erhöhung der Enddichten und eine zum Teil drastische Verkürzung der dafür notwendigen Prozeßdauer nachgewiesen werden.

Obwohl diese Effekte theoretisch noch nicht alle zur Gänze verstanden sind, bestehen einige vielversprechende Erklärungsansätze, die vor allem auf eine durch die hochfrequente elektromagnetische Strahlung bewirkte, nichtthermische Veränderung der Transportvorgänge in den Materialien hindeuten [12–15]. Auch für das Material YBCO konnten solche Wirkungen beobachtet [16–20] und mit den obengenannten Modellen in Relation gebracht werden [21].

In dieser Arbeit wurde im Lichte solcher Fragestellungen das Sinterverhalten und Sauerstoffbeladen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ unter Einfluß von Hochfrequenzstrahlung untersucht. Im Unterschied zu den oben aufgeführten Experimenten lag die Frequenz der verwendeten Mikrowellen nicht bei den auch in Haushaltsgeräten eingesetzten 2,45 GHz. Es wurde stattdessen durch ein *Gyrottron* erzeugte Millimeterwellenstrahlung von ≈ 30 GHz eingesetzt. Ein Vorteil dieser Anordnung ist die Möglichkeit, durch die kleineren Wellenlängen wesentlich homogenere Feldverteilungen zu erreichen und so die Proben gleichmäßiger zu erhitzen.

Die Grünkörper wurden aus kommerziell verfügbaren Pulvern hergestellt und nach dem Sintervorgang mit verschiedenen physikalischen (u. a. Dichtebestimmung) sowie materialwissenschaftlichen (lichtmikroskopische Gefügeuntersuchungen, Röntgendiffraktometrie) Methoden charakterisiert.

Besonderes Augenmerk wurde dabei aus obengenannten Gründen auf die Sauerstoffverteilung gelegt. Als schnell durchführbare Meßmethode hierfür bot sich die Bestimmung des Oberflächenwiderstands der bearbeiteten Proben im normalleitenden Zustand an, da dieser recht präzise Rückschlüsse auf den Sauerstoffgehalt des Materials zuläßt. Außerdem

¹Als *Mikrowellen* bezeichnet man elektromagnetische Wellen mit Frequenzen zwischen 10^8 und 10^{12} Hz [8].

sind über ihn auch qualitative Aussagen über das Hochfrequenzverhalten des Materials im supraleitenden Zustand möglich [22]. Hinsichtlich des wachsenden Interesses, Hochtemperatursupraleiter in Anwendungen der Hochfrequenztechnik einzusetzen, kann die Meßmethode auch dahingehend interessante Ergebnisse liefern. Um die Messung durch einen Endplattenresonator für die im normalleitenden Zustand schwerer zu untersuchenden Proben zu optimieren, wurden einige Überlegungen zum Koppelverhalten des Resonators durchgeführt. Darauf beruhende Modifikationen der Koppelstruktur gestatteten eine Optimierung der Signalausbeute.

Obwohl YBCO in gesinterter Form durchaus nicht die besten supraleitenden Eigenschaften zeigt — Schmelztexturierung oder Dünnschichttechnologie beherrscht man dahingehend derzeit besser — ist es ein einfacher herstellbares Modellsystem und z. B. für Schmelztexturierung auch als Ausgangsmaterial in Verwendung.

Die auch für die anderen Herstellungsmethoden ausschlaggebende Frage des Sauerstoffgehaltes wurde hier genauer untersucht. Insbesondere bei massiven $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Materialien hoher Dichte, wie schmelztexturierten Probenkörpern und Einkristallen, stellt die genaue Steuerung dieses Parameters ein großes Problem dar. Im Temperaturbereich über $750\text{ }^\circ\text{C}$, in dem Sinterprozesse mit signifikanter Geschwindigkeit stattfinden und der Probenkörper dichter wird, nimmt YBCO zu niedrige Sauerstoffgehalte für gute supraleitende Eigenschaften an. Um die notwendigen Sättigungswerte von $x \geq 6,9$ zu erreichen, sind zum Teil sehr lange Temperschritte ($> 100\text{ h}$) bei Sauerstoffatmosphäre und Temperaturen $\lesssim 500\text{ }^\circ\text{C}$ notwendig.

Auch hier legen einige theoretische Überlegungen [23, 24] sowie experimentelle Ergebnisse [14, 15, 25] nahe, daß die Einwirkung von Hochfrequenzfeldern zu höheren effektiven Festkörperdiffusionskoeffizienten führen, also die notwendigen Temperzeiten deutlich verkürzen kann. Deshalb wurden in dieser Arbeit auch die Sauerstoffbeladung von gesintertem YBCO durch Temperprozesse mit konventioneller sowie Millimeterwellenheizung im direkten Vergleich untersucht.

Kapitel 1

Methoden zur Charakterisierung

Zur Charakterisierung der Proben wurden neben den in Kapitel 2 beschriebenen Oberflächenwiderstandsmessungen auch einige weiter verbreitete Meßverfahren eingesetzt, die hier mit ihren Anpassungen im Rahmen dieser Arbeit kurz aufgeführt werden sollen.

1.1 Dichtemessungen

Die Dichten der Grünlinge wurden aus einer geometrischen Volumenbestimmung und Wägungen mit einer Laborwaage vom Typ „Sartorius MC BA 100“ bestimmt. Um eventuelle Ungenauigkeiten durch beim Pressen entstandene Schwankungen in der Probendicke und dem Durchmesser zu reduzieren, wurde der Durchmesser D an vier und die Dicke d an 13 Stützpunkten gemessen.

Zur Bestimmung der Dichte der gesinterten YBCO-Proben wurde die Milligrammwaa-ge zusammen mit einer Einrichtung zur Dichtebestimmung nach der Auftriebsmethode verwendet. Da YBCO mit Wasser reagiert, erfolgten die Messungen in reinem (99,7 %) Iso-propanol (auch *2-Propanol*, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$). Dessen Dichte kann durch Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebung und Temperaturänderungen während des Messens schwan-ken. Um dies zu berücksichtigen, wurde vor und nach jeder Meßreihe seine Dichte durch mehrfach hintereinander wiederholte Messungen mit einem Glaskörper bestimmt. Da-bei erhielt man aus dessen geeichtem Volumen $V_{\text{SK}} = 10 \text{ cm}^3$ nach

$$\rho_{\text{Iso}} = \frac{m_{\text{SK},A} - m_{\text{SK},I}}{V_{\text{SK}}}$$

die Dichte des Meßmediums, wobei $m_{\text{SK},A/I}$ die vor/nach dem Eintauchen in Isopropanol gemessene Masse des Senkkörpers ist.

Bei den einzelnen Dichtemessungen wurde die Temperatur des Isopropanols mit auf-genommen und daraus durch lineare Regression ein Ausdehnungskoeffizient für den frag-lichen Temperaturbereich bestimmt. Die lineare Näherung scheint angesichts der nur sehr geringen Temperaturschwankungen — meist bedingt durch Wärmeein- oder -austrag beim Eintauchen der außerhalb des Wägeraums gelagerten Proben — gerechtfertigt und erfolgt im Bereich von maximal $\pm 1 \text{ K}$ für die einzelnen Meßvorgänge.

Eine Beeinträchtigung der Oberflächeneigenschaften der YBCO-Proben durch das Ein-tauchen in den hygroskopischen und somit wahrscheinlich zunehmend wasserreicheren Iso-propanol konnte nicht beobachtet werden (s. Abschn. 3.5). Nichtsdestotrotz wurde dieselbe

Meßflüssigkeit nie mehr als zweimal verwendet und zwischen den Messungen luftdicht verschlossen gelagert.

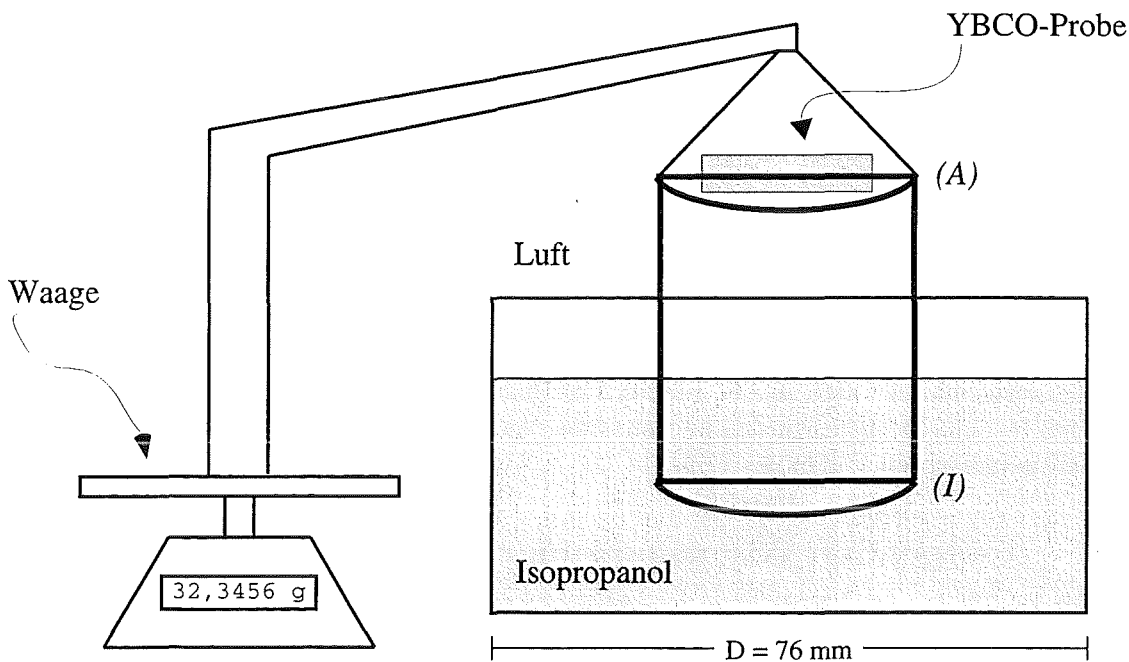


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Meßanordnung zur Dichtebestimmung von YBCO-Proben in Isopropanol

Um die Dichte einer Probe zu bestimmen, wurde sie auf der in Abb. 1.1 dargestellten Halterung zuerst an Luft in Schale (A) und dann, in Isopropanol eingetaucht, in Schale (I) gewogen. Die Halterung ist so konstruiert, daß sie in beiden Lagen der Probe möglichst gleich viel Verdrängung im jeweiligen Medium hat und deshalb die Messung weitestgehend unbeeinflusst läßt.

Es gilt nur zu berücksichtigen, daß die beiden Dragetherungen mit je 0,7 mm Durchmesser durch den höher ansteigenden Isopropanolspiegel im Meßgefäß weiter eintauchen und damit der gesamten Halterung zusätzlichen Auftrieb verleihen. Dies kann jedoch durch folgenden Korrekturfaktor ausgeglichen werden:

$$f_{\text{Korr}} = 1 + \frac{1}{\frac{D^2}{d^2} - 1}$$

D : Durchmesser des Meßbehälters

d : Durchmesser der beiden Haltestäbe

Eventuelle Einflüsse durch die Änderung der durch Adhäsion erzeugten Flüssigkeitsmenisken an Halterung und Gefäßrand beim Eintauchen der Probe verschwinden, sobald sich erneut ein Gleichgewichtszustand ausgebildet hat, da das Profil von Halterung und Gefäß quer zum Flüssigkeitsspiegel immer dasselbe bleibt. Außerdem werden sie in den hier betrachteten Fällen durch die Änderung des Auftriebs der Probe nach dem Eintauchen, der durch das Eindringen von Isopropanol in Risse und offene Porositäten erzeugt wird, völlig überdeckt.

Sind nun Dichte der Luft (ρ_{Luft}) und des Isopropanols (ρ_{Iso}) bekannt, kann man aus den unterschiedlichen Auftriebswerten der Probe in den beiden Medien ihre Dichte folgendermaßen berechnen:

$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{m_A(\rho_{\text{Iso}} - \rho_{\text{Luft}})f_{\text{Korr}}}{m_A - m_I} + \rho_{\text{Luft}}$$

m_A : Masse an Luft

m_I : Masse im Isopropanol

Der Fehler, der sich bei diesen Messungen ergibt, tritt nach Berücksichtigung der Korrekturfaktoren etwa in der dritten Nachkommastelle auf. Allerdings wirken sich bei den gesinterten Materialien nicht nur die offenen Porositäten negativ aus. Es ist auch zu berücksichtigen, daß die Proben bei wiederholten Messungen eventuell Isopropanol in den Poren zurückhalten oder an der rauhen Oberfläche in der Flüssigkeit kleine Luftblasen hängen bleiben. Deshalb wurden hier nur zwei Nachkommastellen ausgewertet, was jedoch in den untersuchten Fällen ausreicht.

1.2 Röntgendiffraktionsmessungen

Für die Beugungsmessungen (auch als XRD, *X-ray diffraction*, bezeichnet) wurde ein Röntgendiffraktometer des Typs „Kristalloflex“ der Firma Siemens verwendet. Die Röntgenstrahlung wurde in einer Röhre mit Kupferanode erzeugt, so daß man die Proben mit der Cu-K α_1 - und der Cu-K α_2 -Linie bestrahlte. Mittels des mitgelieferten Auswerteprogrammes war es möglich, aus den erhaltenen Datensätzen die Cu-K α_2 -Linie rechnerisch zu unterdrücken. Die Rechnersteuerung des Gerätes ließ sich so programmieren, daß bestimmte Beugungspeaks angefahren und automatisch aufgenommen werden konnten. Es wurden Beugungsreflexe der Kristallebenen (006) und (005) untersucht. Der Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffgehalt x und der c -Kristallachse kann nach [26, 27] im Bereich von $6,5 \leq x \leq 7,0$ als linear nach

$$x = 74,487 - 57,87 \frac{c}{\text{nm}} \quad (1.1)$$

angenommen werden. Damit wurde versucht, x aus den gemessenen (00 k)-Reflexen mit Hilfe von (1.1) und der Braggschen Bedingung

$$k\lambda_r = 2c \sin \Theta \quad (1.2)$$

zu berechnen. Wobei $\lambda_K = 0,154056$ nm die Wellenlänge der Cu-K α_1 -Linie und Θ der gemessene Beugungswinkel ist.

1.3 Lichtmikroskopische Probencharakterisierung

Um die Gefügestruktur zu untersuchen, wurden lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben angefertigt. Dabei wurde ein Auflichtmikroskop „MeF3“ der Firma Reichert-Jung verwendet, mit dem die Proben sowohl in polarisiertem bei bis zu 200facher Vergrößerung als auch unpolarisiertem Licht bei bis zu 500facher Vergrößerung betrachtet und fotografiert werden konnten. Darüber hinaus wurden an einem Mikroskop des Typs „Polyvar 2 MT“ derselben Firma Auflicht-Makroaufnahmen ganzer Proben angefertigt.

Kapitel 2

Hochfrequenzmeßtechnik

2.1 Motivation und grundlegende Überlegungen zum Meßprinzip

Eine ausschlaggebende Größe für die supraleitenden Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist die Stöchiometrie des Sauerstoffs im Material. Es wurde insbesondere für die tiefenabhängigen Beladungsmessungen eine Meßmethode benötigt, die zwar Rückschlüsse auf die gemittelte Sauerstoffverteilung an der Probenoberfläche erlaubt, in der Tiefe jedoch eine Auflösung im Bereich der Korngrößen des Materials ($\approx 150 \mu\text{m}$) besitzt.

Hierfür bot sich eine Messung des Oberflächenwiderstandes der Proben an. Die Messungen im Rahmen der Diplomarbeit von E. Keskin [22] an konventionell gesinterten YBCO-Proben ergaben, daß auch der Oberflächenwiderstand im normalleitenden Zustand Rückschlüsse auf den Sauerstoffgehalt der obersten Probenschicht bis in Dimensionen der Eindringtiefe der zur Messung verwendeten Mikrowellen (hier $\approx 50 \mu\text{m}$) zuläßt.

Um Oberflächenwiderstandsmessungen und Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften von Materialien durchzuführen, existieren diverse Ansätze und Möglichkeiten. Hier entschied man sich für einen geschlossenen Hohlraumresonator aus Kupfer, dessen niedrigste Resonanzfrequenzen im auch für potentielle Hochfrequenzanwendungen interessanten Bereich (9 GHz bis 13 GHz) lagen. Bei der Messung wird die Bodenplatte eines zylinderförmigen Resonators gegen das Probenmaterial ausgetauscht, so daß die Auswirkungen auf die Güte der Resonanzen Rückschlüsse auf den Oberflächenwiderstand des Materials zuläßt.

Eine gewisse Einschränkung entsteht dadurch, daß die Probengeometrie als zylinderförmig mit einem nur wenig variierbaren Durchmesser von etwa 40 mm bis 41 mm vorgegeben ist, da die gesamte Bodenplatte ersetzt werden muß.

Zwar existieren durchaus Möglichkeiten, dieses Meßprinzip z. B. durch Verwendung von Dielektrika (u. a. Saphir) zur Feldbündelung auf einen bestimmten auch variablen Bereich des Resonators (sog. *Partial-wall*-Resonatoren [28]) auszudehnen, mit dem dann auch stark variierende und vor allem kleinere Probengeometrien untersuchbar werden. Jedoch ist man dort entweder auf experimentelle Eichungen oder numerische Simulationen der Resonatorgeometrie angewiesen, um die Güteänderung mit dem Oberflächenwiderstand korrelieren zu können. Dies gestaltet die Interpretation der Ergebnisse komplizierter als die Auswertung bei einer einfachen, noch analytisch zu behandelnden Geometrie wie der verwendeten.

Da es für den verwendeten Frequenzbereich möglich war, im Rahmen der experimentellen Vorgaben Proben von der notwendigen Gestalt und Dimension zu fertigen, um die gesammte Bodenplatte zu ersetzen, wurde der einfachere Aufbau gewählt.

Darüber hinaus war ein ähnlicher Resonatoraufbau, der auf Erkenntnissen der Untersuchung von Niob [29] basiert, bereits in einer Niob-Ausführung zur Tieftemperaturmessung [30] sowie auch als Kupferresonator [22] realisiert und erfolgreich für Materialuntersuchungen eingesetzt worden.

2.2 Theoretische Grundlagen

2.2.1 Oberflächenwiderstand und Eindringtiefe

Ein idealer Leiter mit der Leitfähigkeit $\sigma \rightarrow \infty$ würde ein von außen angelegtes elektromagnetisches Feld vollständig abschirmen. Nach den Maxwell'schen Gleichungen würde für solch einen Leiter an der Oberfläche nur eine tangentiale Magnetfeldkomponente und eine senkrechte Komponente des elektrischen Feldes vorhanden sein:

$$\vec{E}_{\parallel} = \vec{H}_{\perp} = 0 \quad (2.1)$$

Bei einem realen Leiter mit endlicher Leitfähigkeit jedoch können die elektromagnetischen Felder in die Oberfläche eindringen. Dies läßt sich durch die *Eindringtiefe* λ beschreiben, die von σ und der Frequenz des Feldes ($\omega = 2\pi\nu$) abhängig ist. \vec{E}_{\perp} klingt innerhalb des Leiters auf Längen in der Größenordnung der Debye-Länge $\lambda_D \approx 0,1$ nm ab und kann deshalb hier vernachlässigt werden. Man kann die endliche Leitfähigkeit der Oberfläche durch eine magnetische Oberflächenimpedanz Z_s beschreiben, über die das tangentiale elektrische mit dem tangentialen magnetischen Feld an der Leiteroberfläche verknüpft wird:

$$\vec{E}_{\parallel} \approx Z_s(\vec{H}_{\parallel} \times \vec{n}) \quad (2.2)$$

wobei \vec{n} der Normaleneinheitsvektor senkrecht zur Leiteroberfläche ist. Zur Vereinfachung der Rechnung liege \vec{n} entlang der z -Achse.

Berücksichtigt man die Tatsache, daß die räumliche Variation der Felder an der Oberfläche senkrecht zum Leiter für Oberflächen mit Krümmungsradien, die groß gegen die Eindringtiefe sind, viel stärker ist als die Variation parallel dazu, kann man sich darauf beschränken, alleine die Änderungen senkrecht zum Leiter zu betrachten. Hierdurch vereinfachen sich die Maxwell'schen Gleichungen für diesen Fall, und man kann durch Verwendung von (2.2)

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \dot{\vec{H}} \quad (2.3)$$

(μ_0 : magnetische Feldkonstante) als Differentialgleichung formulieren. So ergibt sich [31] bei einer Zeitabhängigkeit $e^{i\omega t}$ der Felder

$$Z_s = \frac{\mu_0}{H_{\parallel}(0, t)} \int_0^{\infty} \dot{H}_{\parallel}(z, t) dz \quad (2.4)$$

und daraus

$$= i\omega\mu_0 \int_0^{\infty} \frac{H_{\parallel}(z)}{H_{\parallel}(0)} dz = R_s + iX_s \quad (2.5)$$

wobei R_s , der *Oberflächenwiderstand* und Realteil von Z_s , die ohmschen Verluste im Material beschreibt und X_s über

$$\lambda = \operatorname{Re} \int_0^\infty \frac{H_{\parallel}(z)}{H_{\parallel}(0)} dz = \frac{X_s}{\omega\mu_0} \quad (2.6)$$

mit der Eindringtiefe verknüpft ist.

Gilt in dem Material das Ohmsche Gesetz $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, erhält man für H eine ins Materialinnere exponentiell abklingende Welle [32] mit der Amplitude

$$H(z) = H(0) e^{-\frac{(1+i)z}{\delta}} \quad (2.7)$$

und der *Skintiefe*

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu_0\sigma}} \quad (2.8)$$

Dieses Verhalten eines Leiters im Hochfrequenzfeld wird als normaler Skineffekt bezeichnet.

Mit (2.5) und (2.7) folgt als Ausdruck für die Oberflächenimpedanz

$$Z_s = (1+i) \sqrt{\frac{\omega\mu_0}{2\sigma}} \quad (2.9)$$

und damit für ein reelles σ

$$R_s = \sqrt{\frac{\omega\mu_0}{2\sigma}} \quad (2.10)$$

bzw. für den spezifischen Oberflächenwiderstand

$$\rho_s = \frac{2R_s^2}{\omega\mu_0} \quad (2.11)$$

Darüber hinaus ergibt sich der Zusammenhang zwischen Eindring- und Skintiefe zu

$$\lambda = \frac{\delta}{2} \quad (2.12)$$

2.2.2 Schwingungsmoden in Wellenleitern

Sendet man elektromagnetische Wellen durch Strukturen aus elektrischen Leitern oder Dielektrika, nehmen sie bei der Übertragung bestimmte Feldkonfigurationen an. Die verschiedenen Verteilungen im elektrischen und magnetischen Feld der darin laufenden Schwingung, welche sich je nach Profil solch eines *Wellenleiters* ausbilden, bezeichnet man als *Moden*.

Für ein konstantes Querschnittprofil lassen sich die Feldverteilungen über die Lösungen der Maxwell-Gleichungen finden. Normalerweise legt man die z -Achse des Koordinatensystems senkrecht zum Querschnittprofil entlang des Leiters. Die Lösungen für die Randbedingungen idealer Leitfähigkeit der Oberflächen, $\vec{E}_{\parallel} = \vec{H}_{\perp} = 0$, lassen sich in drei Kategorien einteilen [31, 33, 34]:

transversal elektromagnetisch (TEM) Diese Moden können sich in Leiterprofilen mit zwei (oder mehr) Oberflächen, also z. B. Koaxialleitern ausbilden. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß $\vec{E}_z = \vec{H}_z = 0$ gilt, also für elektrisches und magnetisches Feld nur Komponenten transversal zur Ausbreitungsrichtung vorhanden sind. Entlang des Leiters breiten sie sich wie ebene Wellen aus, weshalb entsprechende Leitertypen oft zur Übertragung von Hochfrequenzsignalen eingesetzt werden.

transversal elektrisch (TE) Für diese auch als H-Moden bezeichneten Feldkonfigurationen gilt $\vec{E}_z = 0, \vec{H}_z \neq 0$, und sie bilden sich in Hohlleitern, Wellenleitern mit nur einer geschlossenen Oberfläche, aus.

transversal magnetisch (TM) Wie die TE-Moden bilden sich diese auch als E-Moden bezeichneten Feldverteilungen ebenfalls in Hohlleitern aus, allerdings gilt hier $\vec{H}_z = 0, \vec{E}_z \neq 0$.

Man erhält die Felder für die Moden in Hohlleitern mit konstanten Querschnittsprofilen aus Lösungen von diskreten Eigenwertproblemen [33, 34].

In dem für diese Arbeit relevanten Fall eines kreisförmigen Leiterquerschnitts und der TE- und TM-Moden darin sind es Produkte aus trigonometrischen und Besselfunktionen als orthogonale Eigenfunktionen, die dieses Problem lösen. Sie lassen sich durch ein Indexpaar beschreiben:

1. $m \geq 0$, der Azimutalindex, er beschreibt die Zahl der Schwingungsbäuche für einen halben Umlauf der Winkelkoordinate, oder
2. $n \geq 1$, der radiale Index, der die Anzahl der Schwingungsbäuche des Feldes entlang eines Radius' beschreibt.

Man kann damit die Moden im zylindrischen Hohlleiter in TM_{mn} oder TE_{mn} unterteilen. Für Schwingungsfrequenzen unter einer bestimmten Frequenz

$$\nu_c^{(\text{TE})} = \frac{c}{2\pi} \frac{x'_{mn}}{a} \quad (2.13)$$

$$\nu_c^{(\text{TM})} = \frac{c}{2\pi} \frac{x_{mn}}{a} \quad (2.14)$$

können sich die entsprechenden Moden nicht mehr ausbreiten, und ihre Felder werden exponentiell in z -Richtung gedämpft. Man nennt ν_c auch *Cut-off-Frequenz*. Dabei ist x_{mn} die n te Nullstelle der Besselfunktion J_m , x'_{mn} die n te Nullstelle ihrer Ableitung, a der Radius des Hohlleiters und c die Lichtgeschwindigkeit im Innenraum des Hohlleiters.

2.2.3 Eigenschwingungsverhalten von Hohlraumresonatoren

Schließt man den oben beschriebenen Hohlleiter senkrecht zur z -Achse durch leitende Flächen im Abstand L ab, erhält man einen sogenannten *Endplattenresonator*.

In dessen Hohlleiterteil können sich nun bei bestimmten Eigen- oder Resonanzfrequenzen stabile Wellenformen in der Verteilung des elektrischen und magnetischen Feldes ausbilden.

In der Beschreibung der Felder eines zylinderförmigen Resonators kommen zusätzlich zu den oben erwähnten azimutalen und radialen Eigenfunktionen noch jene entlang der

z -Achse hinzu, die durch den Axialindex $p \geq 1$ beschrieben werden, der die Schwingungsbäuche in dieser Richtung angibt.

Die Eigenfrequenzen für den zylindrischen Resonator berechnen sich [31, 34] nach:

$$\nu_{mnp}^{(\text{TE})} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{x'_{mn}}{A}\right)^2 + \left(\pi \frac{p}{L}\right)^2} \quad \text{Resonanzfrequenz der TE-Mode} \quad (2.15)$$

$$\nu_{mnp}^{(\text{TM})} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{x_{mn}}{A}\right)^2 + \left(\pi \frac{p}{L}\right)^2} \quad \text{Resonanzfrequenz der TM-Mode} \quad (2.16)$$

Dabei ist

L : Länge des Resonators

A : Radius des Resonators

Diese Beziehung gilt für den zylindrischen Resonator mit ideal leitenden Wänden, also dem spezifischen Oberflächenwiderstand $\rho_s = 0$. Dabei ist zu berücksichtigen, daß einige der Moden *entartet* sind, d. h. Moden verschiedener Feldkonfiguration dieselben Eigenfrequenzen haben. Zum Beispiel gilt dies für die TE_{0np} - und die TM_{1np} -Moden, da $x'_{0n} = x_{1n}$ ist.

2.2.4 Verluste in Resonatorwänden und Form der Resonanzkurve

Im Unterschied zum oben angeführten theoretischen Modell eines idealen Hohlraumresonators besitzt eine reale Resonanzkavität Wände mit endlichem spezifischen Oberflächenwiderstand $\rho_s > 0$.

Für diesen Fall gilt (2.2), und man erhält eine durch die reelle Oberflächenwiderstandskomponente R_s bestimmte Verlustleistung P_V , mit der die angeregte Schwingungsmode im Resonator Energie dissipiert.

Damit ergibt sich aus der Energieerhaltung für den Energieinhalt U des Resonators über die Zeit t die Differentialgleichung

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{2\pi\nu_0}{Q} U \quad (2.17)$$

mit der Lösung

$$U(t) = U_0 e^{-\frac{2\pi\nu_0}{Q} t} \quad (2.18)$$

Das exponentielle Abklingen wird neben der Resonanzfrequenz ν_0 noch durch die sogenannte *Güte* Q bestimmt, ein Maß für den Energieverlust einer Resonanz, für die deshalb

$$Q = 2\pi\nu_0 \frac{U_{\text{Res}}}{P_V} \quad (2.19)$$

gelten muß, wobei U_{Res} die Energie im Resonator ist.

Im verlustbehafteten Resonator findet somit ein gedämpfter Schwingungsvorgang statt, dessen Amplitudenverlauf über die Frequenz nun nicht mehr ein einzelnes scharfes Maximum bei der Resonanzfrequenz des ungedämpften Falles ν_0 besitzt, sondern in Form einer Lorentzkurve [31, 34] ein breiteres Resonanzmaximum, den sogenannten *Resonanzpeak*, beschreibt:

$$|E(\nu)|^2 \sim \frac{1}{(\nu - \nu_0 - \delta\nu) + \left(\frac{\nu_0}{2Q}\right)} \quad (2.20)$$

Die Verschiebung des Resonanzmaximums $\Delta\nu$ zur Resonanzfrequenz ν_0 des ungedämpften Falles läßt sich hierbei für schwache Dämpfung, also große Güten Q , vernachlässigen, so daß man mit der Halbwertsbreite des Resonanzpeaks $\Delta\nu$

$$Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu} \quad (2.21)$$

schreiben kann.

2.2.5 Geometriefaktoren und Oberflächenwiderstand

Will man von der Güte Q einer Schwingungsmode auf den Oberflächenwiderstand des Resonatormaterials R_s Rückschlüsse ziehen, muß der Einfluß der Feldkonfiguration dieser Mode auf deren Energiedissipation im Material berechnet werden.

Hierfür stellt man zuerst einen lokalen Zusammenhang zwischen Feld und Oberflächenwiderstand her. Nach (2.2) kann man für den Energiefluß \vec{S}_{diss} , den dissipativen Poynting-Vektor, durch die Resonatorwände schreiben:

$$\vec{S}_{\text{diss}} = \text{Re}(\vec{E}_{\parallel} \times \vec{H}_{\parallel}) = -\frac{1}{2} R_s \vec{H}_{\parallel}^2 \vec{n} \quad (2.22)$$

Hiermit hat man ein Maß für den Energiefluß aus dem Resonator, und zusammen mit der Energiedichte der Feldkonfiguration und (2.19) ergibt sich:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{2\pi\nu_0\mu_0 \frac{1}{2} \int_{V_{\text{res}}} |\vec{H}^2| dV}{\frac{1}{2} R_s \int_{S_{\text{res}}} |\vec{H}_{\parallel}^2| dA} \\ &=: \frac{\Gamma}{R_s} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Γ , der Wert, der wie gefordert R_s mit Q verknüpft, wird dabei *Geometriefaktor* genannt und berechnet sich wie aus (2.23) ersichtlich als:

$$\Gamma = \frac{2\pi\nu_0\mu_0 \int_{V_{\text{res}}} |\vec{H}^2| dV}{\int_{S_{\text{res}}} |\vec{H}_{\parallel}^2| dA} \quad (2.24)$$

Γ läßt sich für einfache Geometrien, wie hier im Falle eines zylinderförmigen Resonators, analytisch berechnen.

In der für die Messungen eingesetzten Anordnung bestehen zwar die Seitenflächen und der obere Abschluß des Resonators, d. h. der obere „Becher“, aus Kupfer, die Bodenplatte aber aus dem zu untersuchenden Material. Es ist somit notwendig, eine Trennung der Verluste in einen Anteil für den Becher Γ_B und einen für die Bodenplatte Γ_D aufzuteilen, indem man den Beitrag der Felder über die jeweilige Fläche getrennt betrachtet. Die Berechnung dieser getrennten Geometriefaktoren wurden von Numssen in [35] für die TE_{01p} -Moden durchgeführt (auch [36]), die hier verwendet werden, um das R_s der Proben zu messen. Man fand dort:

$$\Gamma_B = \frac{x'_{01}}{2} Z_0 \frac{\left(1 + \left(\frac{p\pi}{2x'_{01}}\right)^2 \left(\frac{2A}{L}\right)^2\right)^{3/2}}{1 + \frac{1}{2} \left(\frac{p\pi}{2x'_{01}}\right)^2 \left(\frac{2A}{L}\right)^3} \quad \text{Geometriefaktor für den Becher,}$$

wobei Z_0 der Wellenwiderstand des Vakuums bzw. des Mediums im Resonator ist,

$$\Gamma_D = \frac{x'_{01}}{2} Z_0 \frac{\left(1 + \left(\frac{p\pi}{2x'_{01}}\right)^2 \left(\frac{2A}{L}\right)^2\right)^{3/2}}{\frac{1}{2} \left(\frac{p\pi}{2x'_{01}}\right)^2 \left(\frac{2A}{L}\right)^3} \quad \text{Geometriefaktor für die Bodenplatte,}$$

und daraus auch den Zusammenhang

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_B} + \frac{1}{\Gamma_D} \quad (2.25)$$

Aus (2.23) ist bekannt, daß der Kehrwert der Güte proportional zu der Verlustleistung im Resonator ist. Da die gesamte Verlustleistung die Summe der Verluste durch Becher und durch Bodenplatte sein muß, und unter Berücksichtigung von (2.25) muß also gelten:

$$\frac{1}{Q} = \frac{R_s}{\Gamma} = \frac{R_s^{(B)}}{\Gamma_B} + \frac{R_s^{(D)}}{\Gamma_D} \quad (2.26)$$

woraus sich der Oberflächenwiderstand der Probe, welche die Bodenplatte darstellt, berechnen läßt:

$$R_s^{(D)} = \Gamma_D \left(\frac{1}{Q} - \frac{R_s^{(B)}}{\Gamma_B} \right) \quad (2.27)$$

2.3 Aufbau und Verhalten des Resonators

Mit den oben besprochenen Ergebnissen ist es nun möglich gewesen, einen Resonator und eine Meßanordnung zu konstruieren, die es ermöglichte, die Oberflächenwiderstandsmessungen durchzuführen. Dabei wurden die Erfahrungen von E. Keskin berücksichtigt, der einen ähnlichen Aufbau in seinem Hochfrequenzverhalten bereits detailliert untersuchte [22].

Der Resonator, wie in Abb. 2.1 dargestellt, wurde aus einem Block OFHC-Kupfer gefertigt. Um die Oberflächenqualität des Kupfers im unteren Resonatorraum, dem „Becher“, möglichst wenig zu beeinträchtigen, wurde der letzte Span in einem Zug und mit Alkohol als Kühlmittel abgedreht. Dies lieferte zwar nicht dieselbe Oberflächenqualität wie beim in [22] beschriebenen, mit Diamantwerkzeug bearbeiteten Exemplar, ließ sich jedoch einfacher und mit vorhandenen Mitteln realisieren.

Im „unbeladenen“ Zustand, also ohne eine Probe innerhalb des Resonators und mit einer Bodenplatte aus demselben Kupfermaterial wie der Becher, konnten Güten wie bei den Beispielen in Tabelle 2.1 erreicht werden.

Auch wenn man berücksichtigt, daß die etwas größere Ausdehnung des mit Diamantwerkzeug gefertigten Resonators über den Einfluß der Geometriefaktoren geringfügig höhere Güten liefern kann, bestehen darüber hinaus immer noch Unterschiede. Vergleicht man zum Beispiel den Literaturwert des spezifischen Oberflächenwiderstands von Kupfer $\rho_{s,\text{Cu,Lit}} = 1,71 \mu\Omega\text{cm}$ mit dem nach E. Keskins Messung $\rho_{s,\text{Cu}} = 1,90 \mu\Omega\text{cm}$ und mit der

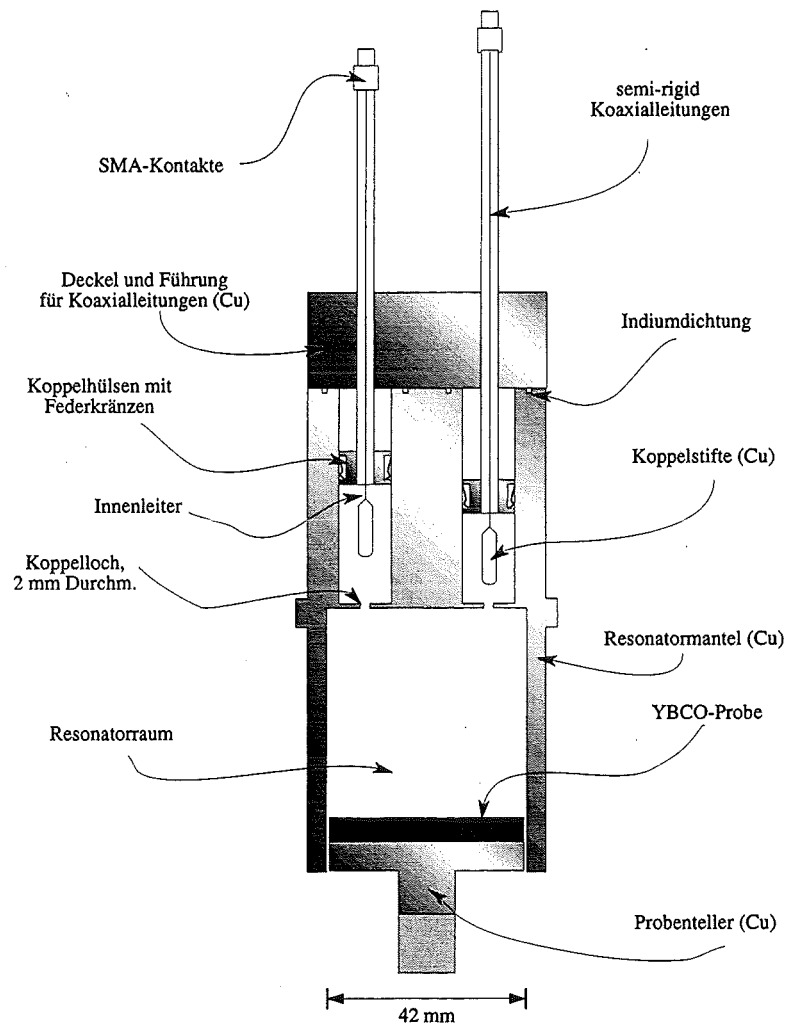


Abbildung 2.1: Aufbau des Resonators mit Koppelvorrichtung

Messung im hier verwendeten Resonator $\rho_{s,Cu} = 2,50 \mu\Omega\text{cm}$, findet man eine deutliche Abweichungen. Diese Werte sind jedoch noch ausreichend gut, um zuverlässige Messungen durchführen zu können.

Die Bodenplatte des Resonators wurde so auf einer in der Halterung befestigten Mikrometerschraube fixiert, daß ihre Höhe variabel, aber genau einstellbar war, ohne die Platte dabei zu verdrehen. Da für den ideal zylindrischen Resonator die höchste Güte und damit auch die beste Auflösung auftritt, wenn der Resonatordurchmesser gleich seiner Länge ist, also $L = 2A$ gilt, wurde diese Einstellung für die Messungen verwendet.

Besonders starke negative Auswirkungen auf die Güten der TE_{01p} -Moden hat nach Erfahrungen von E. Keskin die Verkippung der Bodenplatte gegenüber des Resonatorinnenraumes, da hier die Symmetrie des Resonators gestört wird und Modenmischung auftritt. Es wurde darauf geachtet, die Befestigungsplatte des Resonators und der Mikrometerschraube möglichst parallel zu fertigen und zu montieren. Allerdings stellte sich heraus, daß die Bohrung für die Mikrometerschraube innerhalb der Platte etwas zuviel Spiel hatte

Mode	Resonator aus [22]		verwendeter Resonator	
	Frequenz ν in GHz	Güte Q	ν in GHz	Q
TE ₀₁₁	9,5063	29190	9,4043	25595
TE ₀₁₂	11,4067	31850	11,2524	28125

Tabelle 2.1: Vergleich der in verschiedenen Resonatoren gemessenen Güten

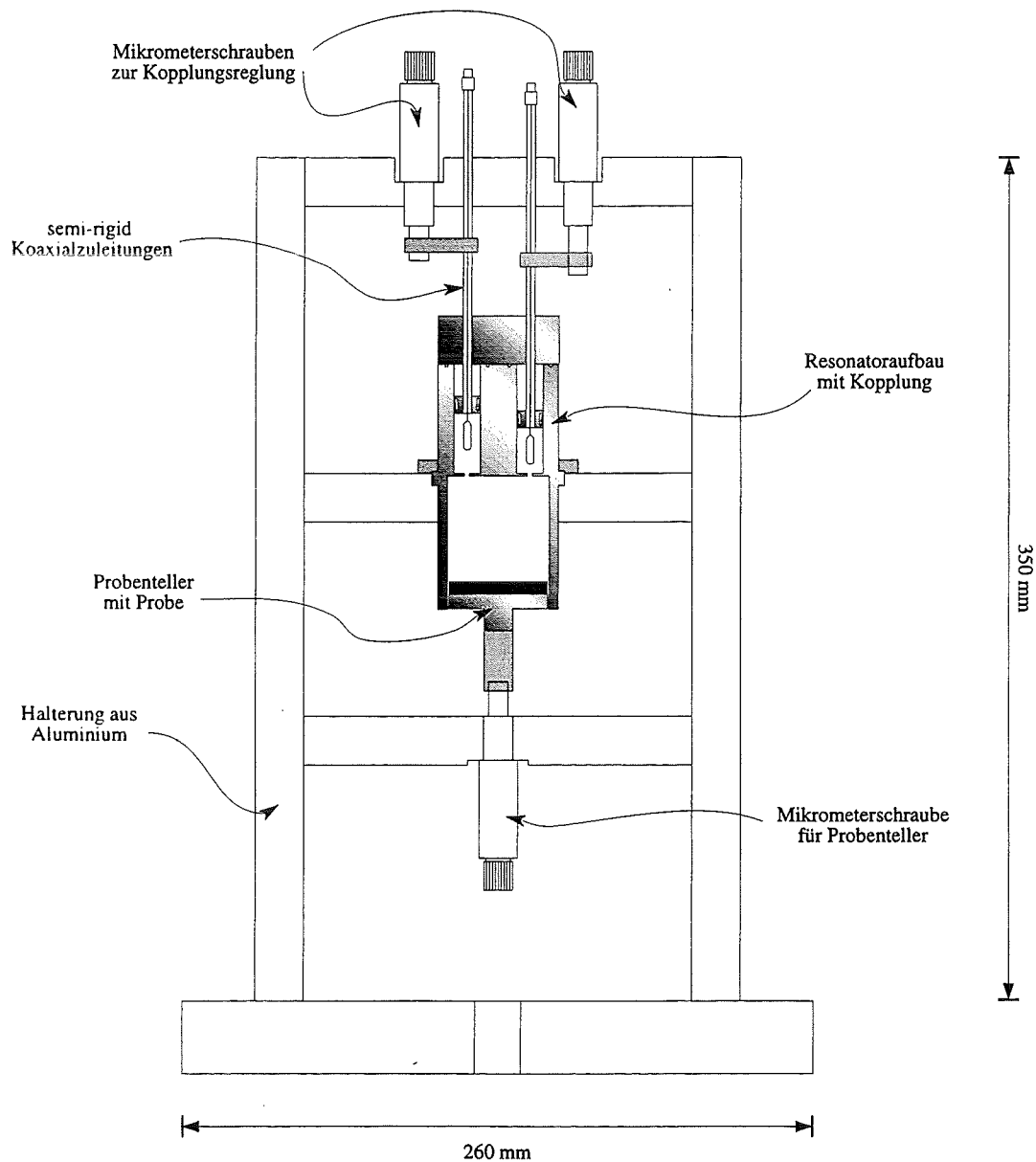


Abbildung 2.2: Resonator in Halterung

und diese somit nach dem Einsetzen durch das Anziehen der Halteschraube leicht verkippt wurde. Verkippungen von nur $0,2^\circ$ in der TE₀₁₁-Mode im leeren Resonator können jedoch

bereits zu einer scheinbaren Erhöhung des Oberflächenwiderstandes R_s um 20 % führen. Hierdurch entstanden während der ersten Kalibrierungsmessungen der Anordnung oftmals nicht reproduzierbare Änderungen in der Leergüte, bis dem Fehler durch Auspolsterung der Halterung mit Aluminiumfolie und sorgfältiger Nachjustage begegnet werden konnte.

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse trotz dieser Justageprobleme gewährleisten zu können, wurden nach maximal fünf Oberflächenwiderstandsmessungen Eichmessungen des leeren Resonators und gegebenenfalls Nachjustagen durchgeführt. Als sinnvolle Weiterentwicklung des Resonator designs, die aus Zeitgründen leider in dieser Arbeit nicht realisiert werden konnte, empfiehlt sich aber auf jeden Fall eine Montage der Bodenplatte, die es erlaubt, den Kippwinkel nachträglich zu verändern.

Betrachtet man die Feldkonfiguration der entarteten TE_{0np} - und TM_{1np} -Moden, stellt man fest, daß letztere einen wesentlich höheren Induktionsstrom zwischen der Bodenplatte und dem Becher besitzt. Der Spalt zwischen der Bodenplatte und dem Resonatorbecher wirkt sich also wesentlich stärker auf die TM-Moden aus. Nach Störungsrechnungen in [22] werden diese nicht nur gedämpft, sondern auch die Entartung zu den korrespondierenden TE-Moden aufgehoben, da sich ihre Frequenzen durch den Störeinfluß verschieben. Die TE_{0np} -Moden bleiben jedoch weitestgehend unbeeinflußt. Bei den Untersuchungen am verwendeten Resonator konnten in der Nachbarschaft der TE_{012} - und TE_{013} -Moden keine Moden gefunden werden, die als entartete TM-Moden in Frage kommen, und auch im Profil der jeweiligen TE-Mode war keine wesentliche Verzerrung zu erkennen, so daß eine Überlagerung mit einem hohen TM-Anteil ausgeschlossen werden kann. Allein für TE_{011} konnte im leeren Resonator bei einer ungefähr 11 MHz höheren Frequenz eine benachbarte Mode sehr niedriger Intensität und Güte gefunden werden. Durch die Erhöhung des effektiven Resonatorvolumens für die TM-Moden, das der zusätzliche Spalt verursacht, ist jedoch eher eine Erniedrigung ihrer Frequenz zu erwarten. Eine plausible Erklärung für diesen Effekt konnte bisher nicht gefunden werden. Möglicherweise wirken sich auch geringe Verformungen an der Oberseite des Resonators, die bei der Fertigung der Koppellöcher entstanden, dahingehend aus, daß sich das effektive Resonatorvolumen verkleinert. Bei den TE-Moden ist die Übereinstimmung zwischen aus den Schwingungsmoden bestimmten Maßen der Resonatorgeometrie und mit mechanischen Mitteln gemessenen jenseits der Auflösungsgrenze letzterer.

Um die Güte des Resonators zu erhöhen, wurde ein Versuch durchgeführt, den Kupferresonator in einem UHV-Ofen auszuglühen, da durch die Erhitzung von Kupfer bis nahe an den Schmelzpunkt erfahrungsgemäß Oberflächenunreinheiten abdampfen und Oberflächendefekte im Material ausheilen können. Zwar konnte in einem Vorversuch bei einer ausgeglühten Bodenplatte eine Erniedrigung ihres Oberflächenwiderstandes um etwa 5 %, also nahe an der Auflösungsgrenze der Meßanordnung, festgestellt werden, leider war jedoch eine Erhöhung der Resonanzgüte nach dem Ausglühen eines gesamten Resonators nicht festzustellen. Das hierfür eingesetzte Exemplar war etwas ungenauer gefertigt als das später für die Messungen verwendete. Der ausgeglühte Resonator besaß also schon von Anfang an niedrigere Güten und stärkere Verschmutzungen durch die Abspannvorgänge bei der Fertigung. Möglicherweise wären Verbesserungen durch den Ausglühvorgang beim besonders in der Koppelgeometrie präziser gefertigten Resonator zu beobachten gewesen. Jedoch war die bei der Bodenplatte erzielte Verbesserung nicht ausschlaggebend genug, um den z. B. wegen plastischer Verformung nicht risikolosen Prozeß des Ausglühens auch für das Resonatorexemplar mit höherer Güte durchzuführen.

2.4 Aufbau der Kopplung

Die kapazitive Ein- und Auskopplung wurde, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, symmetrisch aufgebaut. Das Signal wird dabei jeweils über sogenannte *Semi-rigid*-Koaxialleitungen in den Koppelbereich hinein- und aus ihm herausgeleitet. Diese sind am einen Ende mit SMA-Schraubverbindern konfektioniert, um, wie in Abschn. 2.5 beschrieben, mit Standardhochfrequenzmeßtechnik verbunden werden zu können. Ihr anderes Ende ragt in zwei zylindrische Ausfräsungen, sogenannte *Koppelkamine*, die durch einen Steg von 1 mm Dicke vom Resonator getrennt sind. In einem Koppelkamin erlaubt ein exzentrisch gebohrtes Loch von 2 mm Durchmesser die Kopplung der eingespeisten Signale in den Resonator, im anderen wird das Meßsignal aus dem Resonator ausgekoppelt. Diese Vorgänge laufen symmetrisch ab, weshalb hier nur auf den Einkoppelvorgang eingegangen wird.

Da die Innenprofile der Koppelkamine wegen ihres geringen Durchmessers mit abspander Fertigung nicht präzise genug gearbeitet werden konnten, wurde der letzte Millimeter durch Funkenerosion abgetragen. So konnte eine möglichst große Übereinstimmung mit dem Entwurf erzielt werden.

Um direkte Überkopplung durch Mantelwellen zwischen den Kaminen zu vermeiden, ist der Koppelbereich oben durch eine massive Platte aus Kupfer abgeschlossen. Sie wird mittels Indiumdichtungen, welche die Koppelkamine einzeln umgeben, leitend mit dem Resonatorkörper verbunden. Um die Kopplung zu erhöhen, wurden die abisolierten Innenleiter der Zuleitungen ferner mit verdickten Koppelstiften versehen, deren Entwurf und Auswirkung in Abschnitt 2.4.2 beschrieben wird.

Wegen des vergleichbaren Feldprofils werden die eingespeisten TEM-Wellen der Koaxialkabel, die auch im Bereich des Koppelkamins mit Innenleiter laufen, nach dem Ende des Koppelstiftes hauptsächlich die TM_{01} -Grundmode dieses Hohlleitersegmentes anregen. Bei den eingespeisten Frequenzen zwischen 8 GHz und 14 GHz, mit welchen Resonatormoden angeregt werden können, befinden sich die Hohlleitermoden im Teil des Koppelkamins ohne Innenleiter im Cut-off. Das bedeutet, daß sie dort exponentiell abklingen und sich diese Dämpfung dafür nutzen läßt, die Stärke der Ein- und Auskopplung zu variieren, indem die *Semi-rigid*-Koaxialleitungen im Koppelkamin verschoben werden. Diese wurden an der Platte der Halterung des Resonators mittels Mikrometerschrauben befestigt, um eine möglichst genaue und reproduzierbare Einstellung des Abstandes zwischen dem Ende des Koppelstiftes und dem Steg, der den Resonatorraum vom Koppelkamin trennt, zu ermöglichen.

Die Signale in dem mit einer Probe beladenen Resonator sind allerdings sehr schwach, und die Koppelvorrichtung mit den kleinen Koppellöchern erlaubt bereits von sich aus nur eine geringe Koppelleistung. Deshalb waren die Koppelstifte während der Versuche meistens bis auf wenige Zehntel Millimeter an die Unterseite des Koppelkamins herangefahren. Berücksichtigt man noch die zwecks besserer Anpassung verwendete Abrundung der Koppelstifte, ist anzunehmen, daß sich in diesem geringen Teil einer Wellenlänge der angeregten Frequenzen nicht die vollständige Feldverteilung der TM_{01} -Mode ausbilden konnte. Angesichts der Tatsache, daß beim Zurückdrehen der Koppelstifte im Kamin wie erwartet eine exponentielle Abnahme der Koppelleistung beobachtet werden konnte, dürften die tatsächlichen Feldprofile mit denen von TM_{01} aber ausreichend übereingestimmt haben, um die Argumentation zur Platzierung des Koppelloches im nachfolgenden Abschnitt auch in diesem Fall führen zu können.

2.4.1 Berechnungen zur Kopplung

Um ein möglichst hohes Auflösungsvermögen bei den Messungen zu erhalten, ist es wünschenswert, die Signalein- und -auskoppelvorrichtungen mit nur sehr geringen Verlusten zu realisieren. Man drückt diese oft auch durch die *Koppelgüte* aus, das Verhältnis der im Resonator während einer Schwingungsperiode gespeicherten zur im Koppelsystem dissipierten oder in es zurückgestrahlten Energie.

Hohe Koppelgüten und damit eine nur geringe Störung der Resonatormoden lassen sich durch eine kapazitive Einkopplung einfacher bewältigen als durch eine induktive. Die für eine schwache induktive Kopplung nötigen Koppelschleifen bei den verwendeten Wellenlängen wären rein mechanisch schwerer zu fertigen. Ferner ist bei einer kapazitiven Kopplung auch eine geringere Störung der Resonanzmode an Koppellöchern als bei Koppelschleifen und eine bessere Berechenbarkeit der Koppelstrukturen durch analytische oder numerische Methoden gegeben. Darüber hinaus war zu berücksichtigen, daß es wie im ursprünglichen Design des Resonators für supraleitende Messungen wünschenswert ist, gegebenenfalls neben TE- auch TM-Moden anregen zu können, was durch eine kapazitive Ankopplung ebenfalls einfacher zu erreichen ist.

Deswegen wählte man die symmetrische kapazitive Ein- und Auskopplung. Um nun insbesondere die TE_{01p} -Moden anregen zu können, muß geklärt werden, wo die Koppellöcher zu plazieren sind, um die günstigste Ankopplung zwischen dem Resonator und der Koppelleitung zu erreichen.

Die für unsere Belange interessante Größe ist der Energiefluß durch das Koppelloch, zu dessen Berechnung Kenntnisse über die Feldverteilung im Koppelgebiet notwendig sind. Die Randbedingungen für die Berechnung dieses Problems sind an den Koppellöchern verhältnismäßig kompliziert. Sie lassen sich jedoch, wie von Bethe [37] gezeigt wurde, durch die Annahme elektrischer und magnetischer Felder, wie sie entsprechende Dipole in der Koppellebene ausstrahlen, in guter Näherung erfüllen.

Dabei betrachten wir mit \vec{H}_0 und \vec{E}_0 die Felder, welche im ungestörten Resonator an der Stelle des Koppelochs herrschen würden. Sie werden über die Fläche des Koppelochs als konstant angenommen. Dies gilt bei im Vergleich zur halben Wellenlänge der anregenden Schwingung $\frac{\lambda_0}{2}$ kleinen Dimensionen. Für den hier verwendeten Versuchsaufbau mit kreisförmigen Koppellöchern des Durchmessers 2 mm ist dies wegen $\lambda_0 = 2 \dots 3$ cm erfüllt.

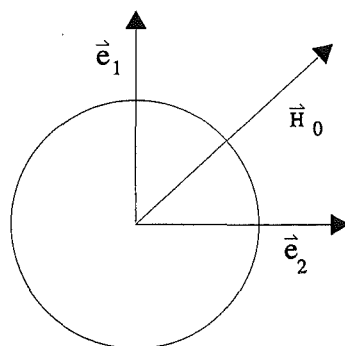


Abbildung 2.3: Koordinatensystem und Felder im Koppelloch

Weiterhin seien \vec{H}_L und \vec{E}_L die Felder der ungestörten Koppelleitung im Gebiet des Koppeloches. \vec{n} sei der Normalenvektor senkrecht zu Koppellebene, wohingegen \vec{r} in dieser liege. Ferner legen wir ein Koordinatensystem mit den orthogonalen Einheitsvektoren \vec{e}_1 und \vec{e}_2 in das Zentrum des Koppelochs (s. Abb. 2.3).

Wie bei Eschelbacher [38] beschrieben, gelten für die Dipolmomente der Koppelöffnung:

$$\begin{aligned} ik\vec{m} &= \frac{1}{2\pi} \int_S (\vec{E} \times \vec{n}) dA && \text{magnetisches Dipolmoment} \\ \vec{p} &= \frac{1}{2\pi} \vec{n} \int_S (\vec{E} \cdot \vec{r}) dA && \text{elektrisches Dipolmoment} \end{aligned} \quad (2.28)$$

dabei ist $k = \omega/c$ und \vec{E} das tatsächliche Feld im Koppeloch. Es hängt bei einer in diesem Abschnitt 2.4.1 gewählten Zeitabhängigkeit der Felder von $e^{-i\omega t}$ mit \vec{H} folgendermaßen zusammen:

$$ik\vec{H} \cdot \vec{n} = \nabla(\vec{E} \times \vec{n}) \quad (2.29)$$

Da \vec{H}_0 nur Komponenten in der \vec{e}_1 - \vec{e}_2 -Ebene besitzt, läßt sich das magnetische Moment als Linearkombination des anregenden magnetischen Feldes beschreiben:

$$\vec{m} = -\frac{1}{2\pi} (m_1 \vec{H}_{01} + m_2 \vec{H}_{02}) Z_0 \quad (2.30)$$

Dabei sind m_1 und m_2 die magnetischen Polarisierbarkeiten entlang \vec{e}_1 und \vec{e}_2 im Lochkoordinatensystem. Für ein kreissymmetrisches Koppeloch gilt $|\vec{m}| = m = m_1 = m_2 = \frac{4}{3} r_0^3$, wobei r_0 der Lochradius ist [38].

Wie bereits oben beschrieben, ist der Koppelkamin so dimensioniert, daß sich bei der Betriebsfrequenz keine der vom Dipolfeld abgestrahlten Moden überhalb seiner Cut-off-Frequenz befindet. Dann haben die Moden mit den kleinsten Eigenfrequenzen die größten Abklinglängen, so daß man an der Stelle der Koppelöffnung vor allem die Feldverteilung der Grundmode des Kamins erwartet.

Der Energiefluß durch die Koppelöffnung wird durch die Komponente des Poyntingvektors senkrecht zum Koppeloch für die Feldkonfiguration darin bestimmt. Um diesen einfach berechnen zu können, ist es günstig, das magnetische Feld im ungestörten Koppelkamin um das Zentrum der Öffnung ($\rho = 0$) zu entwickeln:

$$\vec{H}_L(\rho) = \vec{H}_L(0) + (\vec{\rho} \cdot \text{grad}) \vec{H}_L(\rho) + \dots \quad (2.31)$$

Mit dem Energiefluß senkrecht durch die Koppelöffnung

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2} \text{Re} \int_S (\vec{E} \times \vec{H}_L^*) \vec{n} dA \\ &= \frac{1}{2} \text{Re} \int_S (\vec{n} \times \vec{E}) \vec{H}_L^* dA \end{aligned} \quad (2.32)$$

wobei \vec{E} das tatsächliche Feld in der Lochebene beschreibt. Aus 2.31 und 2.32 erhält man nun

$$\begin{aligned} S = S' + S'' &= \frac{1}{2} \text{Re} \left(\int_S (\vec{n} \times \vec{E}) \vec{H}_L^*(0) dA \right. \\ &\quad \left. + \int_S (\vec{n} \times \vec{E}) (\vec{\rho} \cdot \text{grad}) \vec{H}_L^*(\rho) dA \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Man kann aus dem ersten Term mit dem magnetischen Dipolmoment des Koppeloches (2.30) und (2.28) leicht

$$S' = -\frac{1}{2}\operatorname{Re}(ik(m_1\vec{H}_0 \cdot \vec{H}_L^* + m_2\vec{H}_0 \cdot \vec{H}_L^*)Z_0) \quad (2.34)$$

berechnen. Etwas umständlichere und deshalb hier nicht aufgeführte Rechnungen erfordert S'' , der sich schlußendlich zu

$$S'' = -\frac{1}{2}\operatorname{Re}\left(\frac{ikp}{Z_0}(\vec{E}_0\vec{E}_L^*)\right) \quad (2.35)$$

ergibt. Dabei ist $p = |\vec{p}'|$.

Für die vorgegebenen Randwerte der Koppelgeometrie (Abb. 2.4) können nun davon ausgehend Überlegungen angestellt werden, wie der Koppelkamin mit der TM_{01} -Feldverteilung überlagert werden muß. In diesem Falle verschwindet S' , da in der Koppelenebene des Resonators kein elektrisches Feld existiert.

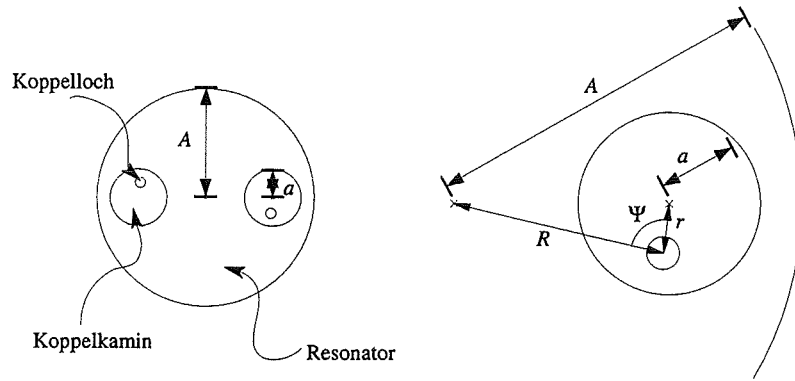


Abbildung 2.4: Geometrie der Koppelenebene, rechts Ausschnitt mit einem Koppelkamin

Aufgrund der Rotationssymmetrie beider Feldverteilungen sind als Parameter zur Maximierung von S nur r , der Abstand des Koppeloches vom Zentrum des Koppelkamins, R , der Abstand vom Resonatorzentrum, und Ψ , der Winkel zwischen diesen Strecken, maßgeblich. Daraus erhält man eine vollständige Beschreibung der Lage des Koppeloches sowie der Position des Koppelkamins.

Ebenfalls aus Gründen der Rotationssymmetrie kann man das von \vec{e}_1 und \vec{e}_2 aufgespannte Koordinatensystem so wählen, daß gilt:

$$H_{01} = H_{0\phi} \quad H_{02} = H_{0r} \quad (2.36)$$

wobei $H_{0\phi}$ und H_{0r} die Darstellung des Magnetfeldvektors durch Zylinderkoordinaten im Bezugssystem des Resonators ist, H_{01} und H_{02} die Darstellung im Koppellochsystem. Unter Berücksichtigung des Winkels Ψ läßt sich nun in vergleichbarer Weise das Feld \vec{H}_L im Koppelkamin im Koordinatensystem des Koppeloches abbilden:

$$H_{L1} = H_{L\phi} \cos \Psi + H_{Lr} \sin \Psi \quad H_{L2} = -H_{L\phi} \sin \Psi + H_{Lr} \cos \Psi \quad (2.37)$$

Setzt man dies in (2.34) ein und berücksichtigt dabei, daß für die gegebenen Moden $H_{Lr} = H_{0\phi} = 0$ gilt, erhält man mit

$$S = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(ikZ_0 \frac{4}{3} r_0^3 (H_{0R} H_{L\phi}^* \sin \Psi)) \quad (2.38)$$

den Energiefluß aus dem Resonator.

Nach [34] gilt für die TE_{01p} -Resonanzmode im Resonator mit dem Radius A

$$H_{0R}(R) \sim J_0' \left(x'_{01} \frac{R}{A} \right) = -J_1 \left(x'_{01} \frac{R}{A} \right) \quad (2.39)$$

und für die TM_{01} -Mode im Koppelkamin mit Radius a

$$H_{0\phi}(r) \sim J_1 \left(x_{01} \frac{r}{a} \right) \quad (2.40)$$

Dabei sind die J_n und J_n' die Besselfunktionen bzw. deren Ableitungen und x_{mn} bzw. x'_{mn} deren Nullstellen [39].

Man kann nun (2.38) nach den drei Parametern Ψ , R und r maximieren, wobei sich

$$\Psi_{\max} = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2} \quad (2.41)$$

unmittelbar ergibt, und für die Maxima der Besselfunktionen mit (2.40)

$$x'_{01} \frac{R_{\max}}{A} = x'_{11} \implies R_{\max} = \frac{x'_{11}}{x'_{01}} A \quad (2.42)$$

gilt, bzw. mit (2.40)

$$x_{01} \frac{r_{\max}}{a} = x_{11} \implies r_{\max} = \frac{x_{11}}{x_{01}} a \quad (2.43)$$

Obige Überlegungen bestätigen die intuitive Vermutung, daß man eine maximale Kopplung erhält, indem man Koppelkamin und Resonator so durch eine Koppelöffnung verbindet, daß sich die maximalen Felder der im ungestörten Falle darin angeregten Moden überlagern.

Rechnet man mit den Dimensionen aus Abschnitt 2.3, erhält man:

	R_{\max} in mm	r_{\max} in mm
theoretischer Wert	10.09	4.21
tatsächlich gewählter Wert	13.0	2.9

Die zum Vergleich aufgeführten tatsächlich für den Versuchsaufbau gewählten Werte weichen etwas von diesen theoretischen Berechnungen ab. Da die Koppelöffnungen mit ihrer endlichen Ausdehnung an der Stelle maximalen Feldes auch für die Feldverteilung im Resonator die größte Störung bedeuten, was natürlich vermieden werden sollte, setzt man sie etwas neben die Position maximaler Kopplung.

Diese Betrachtungen lassen sich nicht nur für die Auskopplung sondern entsprechend auch für die Einkopplung von Energie in den Resonator durchführen. Somit erhält man auch Aussagen über die zu wählende Position für das zweite Koppelloch. Die gewählte punktsymmetrische Anordnung der Ein- und Auskopplung ermöglicht dabei eine bevorzugte Anregung von symmetrischen Moden, also auch der für die Oberflächenwiderstandsmessungen verwendeten TE_{01p} -Moden.

2.4.2 Simulation der Koppelstifte

Obwohl eine hohe Koppelgüte und geringe Störeinflüsse natürlich auch bei Messungen im Kupferresonator bei Raumtemperatur durchaus wünschenswerte Eigenschaften sind, gilt es zu berücksichtigen, daß man schon im leeren Resonator wesentlich geringere Resonanzgüten in der Größenordnung von 10^4 im Vergleich zu den 10^6 bis 10^7 hat, die zum Beispiel in supraleitenden Niob-Resonatoren erreicht werden können.

Dies impliziert natürlich auch wesentlich höhere Verluste, die durch die Einkopplung von mehr Leistung ausgeglichen werden müssen, um insbesondere beim beladenen Resonator noch einen meßbaren Resonanzpeak zu erhalten.

Um dies mit dem vorhandenen Design des Resonators zu erreichen, wurde am Übergang der TEM-Moden des Koaxialleiters in die TM-Moden des Koppelkamins angesetzt. Statt den Innenleiter einfach in den Hohlleiter ragen zu lassen, wurden mittels eines von O. Braz entwickelten FORTRAN-77-Programms [40] numerische Untersuchungen möglicher koaxialer Leitergeometrien unternommen. Mit diesem Programm war es durch Streumatrixrechnungen [41] möglich, eine Variation der Koppelstiftdicke und -länge zu simulieren und dabei den prozentualen Anteil der Auskopplung in der gewünschten TM_{01} -Mode zu beobachten. Da es mit der Simulationssoftware nur möglich war, koaxiale, rotationssym-

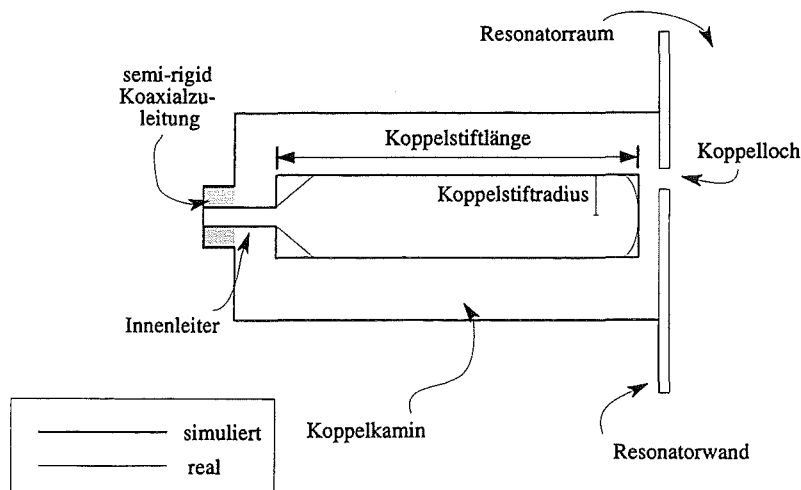
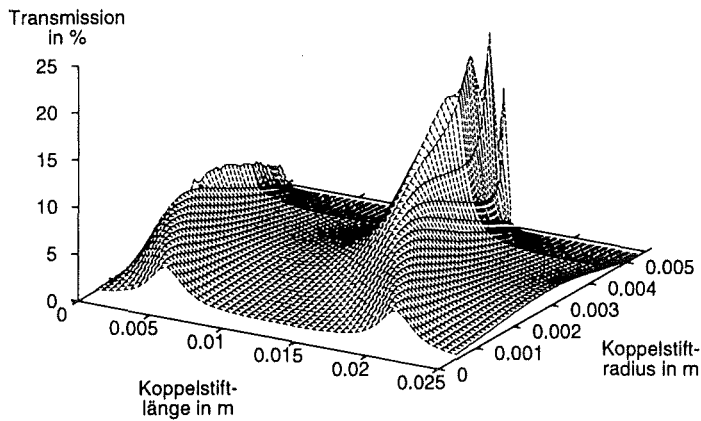


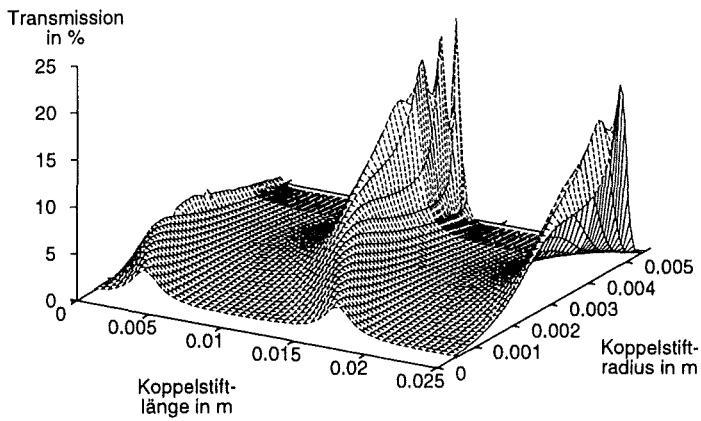
Abbildung 2.5: Zur Simulation und tatsächlich verwendete Geometrie eines Koppelkamins

metrische Geometrien zu gestalten, mußte auf eine genaue Abbildung des Koppeloches verzichtet werden.

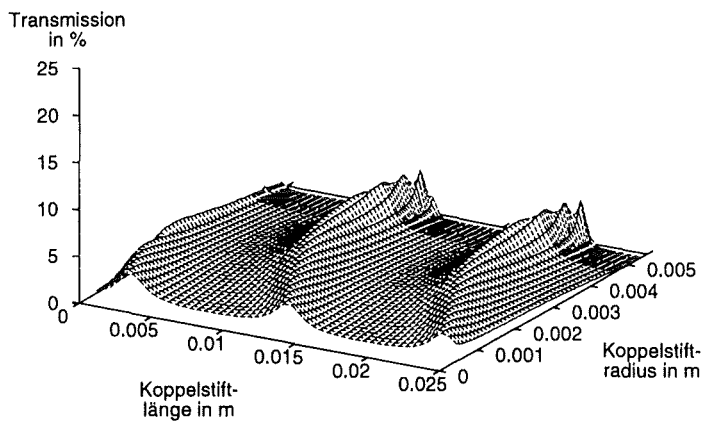
Zuerst wurde untersucht, ab wieviel durchgerechneten Moden die numerischen Resultate weitestgehend stabil ausfielen. Dabei wurden Rechnungen mit 32 Moden als Kompromiß zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit der Ergebnisse gefunden.



(a) 9,40 GHz, Resonatormode TE_{011}



(b) 11,25 GHz, Resonatormode TE_{012}



(c) 13,79 GHz, Resonatormode TE_{013}

Abbildung 2.6: Ergebnisse der Simulation der Koppelgeometrie für verschiedene Frequenzen, Auftragung von Transmission in der TM_{01} -Mode über Koppelstiftlänge und -radius

In der endgültigen Konstruktion der verwendeten Koppelhülsen wurde der Übergang zum Innenleiter angeschrägt und der Abschluß des Koppelstiftes abgerundet gestaltet, wie dies in Abb. 2.5 angedeutet ist. Dadurch sollten starke Streufelder und Reflexionen an Kanten zusätzlich reduziert werden.

Wie in Abb. 2.6 zu sehen, findet man bei den Frequenzen der drei für die Oberflächenwiderstandsmessungen im Resonator verwendeten Moden über die Länge des Koppelstiftes variierende Maxima. Es wurde eine Koppelstiftlänge von 17,5 mm gewählt, da in diesem Bereich und beim gewählten Radius (s. u.) die Ankopplung bei allen drei Frequenzen noch im Bereich eines Maximums lagen.

Insbesondere zu großen Koppelstiftradien hin nimmt die Zuverlässigkeit der Simulationsrechnung allerdings rapide ab. Versuche mit Koppelstiften, deren Radius über 3 mm lag, führten zu unbefriedigend niedrigen Transmissionsraten. Es ist zu vermuten, daß für die Diskrepanzen zwischen Simulation und Experiment vor allem die Tatsache verantwortlich ist, daß wegen der obengenannten Einschränkungen des Programmes das Koppelloch nicht simuliert werden konnte, sondern eine Abstrahlung in den Resonatorraum durch die gesamte Bodenfläche des Koppelkamins angenommen werden mußte. Hierbei können Felder, die bei sehr ausgedehnten Koppelstiften an der Außenseite des Kamins laufen, deutlich besser Auskoppeln als in der Wirklichkeit, wo sie durch die leitende Bodenfläche reflektiert werden.

Von den neun mit den Längen 7 mm, 17,5 mm und 21,6 mm sowie den Radien 1,5 mm, 1,9 mm und 3,3 mm gefertigten Koppelstiftarten, zeigte jene mit der Länge 17,5 mm und dem Durchmesser 1,9 mm die besten Koppelergebnisse. Darüber hinaus wurden auch Varianten mit flachen und gewölbten Abschlüssen ausprobiert, wobei wie erwartet die Exemplare mit dem abgerundete Ende eine bessere Ankopplung erlaubten und auch in den folgenden Messungen zum Betrieb der Anordnung eingesetzt wurden.

2.5 Meßtechnik und Durchführung einer Messung

In Abb. 2.7 sieht man schematisch den Aufbau an Meß- und Steuerelektronik, in den der Resonator für die Durchführung der Oberflächenwiderstandsmessungen integriert wurde.

Als Mikrowellenquelle wurde ein Frequenzsynthesizer (HP 8430) der Firma Hewlett-Packard eingesetzt und die dort erzeugte Mikrowellenleistung über Koaxialkabel (Suhner Sucoflex, $Z = 50 \Omega$) in den Resonator geleitet. Die ausgekoppelte Leistung wird über ein entsprechendes Kabel in einen 50-dB-Verstärker (DBS-0618N715, 6 bis 18 GHz) und von dort in einen Diodendetektor (HP 11664, 0,01 MHz bis 18 GHz) geleitet. Dort wird das Mikrowellensignal in Spannungssignale gewandelt, welche von dem skalaren Netzwerkanalysator (HP 8757C) als leistungsproportionales Signal über der Frequenz dargestellt und vom angeschlossenen Rechner ausgelesen werden können. Dieser steuert zugleich auch die Meßelektronik, um den Meßvorgang für eine Oberflächenwiderstandsmessung automatisch durchführen zu können.

Das Meßprinzip beruht darauf, die in Abschn. 2.2.4 beschriebene Lorentzkurve aufzunehmen, indem die durch den Resonanzkreis transmittierte Leistung beim Durchlauf der Frequenz zwischen zwei Grenzwerten gemessen wird, innerhalb derer sich der Peak der zu messende Mode befindet. An die gewonnenen Meßpunkte kann durch das Anfitten der Lorentzkurve unter anderem der Wert für die Maximalfrequenz ν_0 der Mode und ihre Güte Q bestimmt werden.

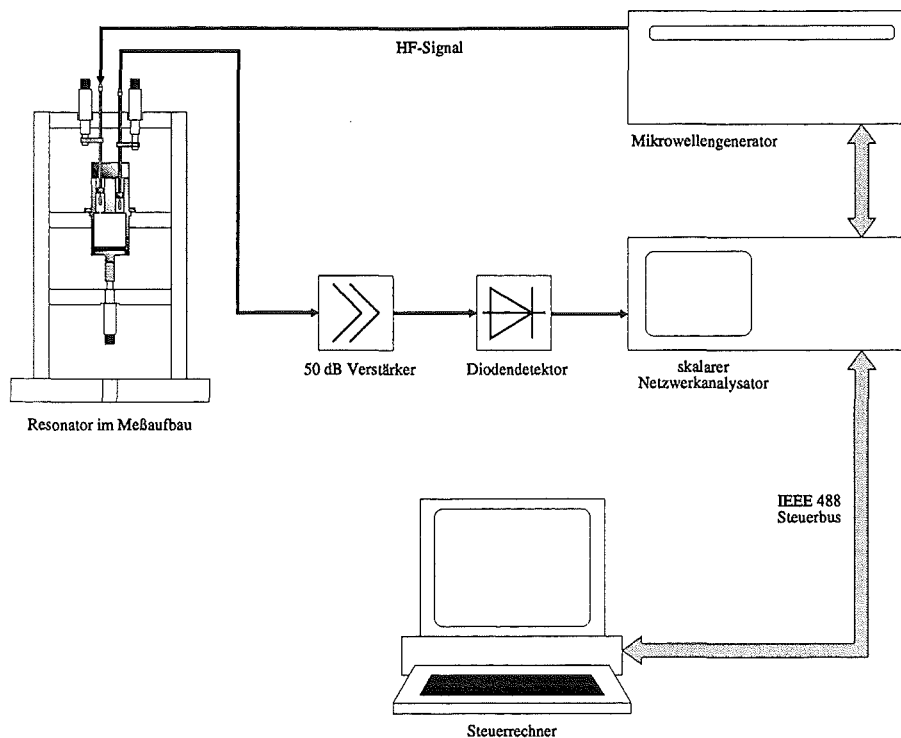


Abbildung 2.7: Resonator im HF-Meßkreis

Grob dargestellt besteht ein vollständiger Meßdurchlauf zur Bestimmung des Oberflächenwiderstand einer Probe zuerst aus einer Eichmessung, in welcher R_s des leeren Resonators gemessen sowie seine Geometrie bestimmt wird. Anschließend ersetzt man die Bodenplatte durch die Probe und führt schließlich die endgültige Bestimmung des Oberflächenwiderstandes durch.

Wichtig für die Durchführung beider Messungen ist es, dieselbe Einstellung der Resonatorlänge, normalerweise auf $L = 2A$ also auf denselben Wert wie der Durchmesser möglichst genau zu erreichen, um reproduzierbare Ergebnisse bei maximalen Güte zu erhalten. Dies geschieht durch die Messung der Maximalfrequenz der Resonanzen zweier TE_{01p} -Moden, normalerweise TE_{011} und TE_{012} oder TE_{012} und TE_{013} . Aus diesen lassen sich dann durch Umformung von (2.15) für beide Moden und Lösung des entstehenden Gleichungssystems die Geometriedaten berechnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Meß- und Steuerprogramm „Cavit“ in der Programmiersprache C unter der Laborsteuerumgebung „LabWindows/CVI“ erstellt. Das Programm führt obengenannte Rechnungen automatisch durch, sobald es die Meßkurven aufgenommen hat und die p -Indizes der beiden Moden eingegeben wurden. Ferner ist es noch nötig, eine grobe Justage auf $L = 2A$ durchzuführen, so daß sich im vom Programm nach je einer Mode durchsuchten Frequenzbereich nur das Resonanzmaximum dieser einen Mode befindet. Dieser Frequenzbereich muß eng genug sein, um auszuschließen, daß in ihm mehrere dominante Moden zu liegen kommen, allerdings auch breit genug, damit die Peakform für das Programm noch deutlich zu erkennen ist. Typischerweise haben sich 20 MHz dafür als geeignet erwiesen, was je nach Mode, die ja unterschiedliche Güten besitzen, auch etwas variieren kann.

Das Programm kann nun automatisch die Güten und Frequenzen im Maximum der Moden messen und daraus die Geometrie des Resonators ausrechnen. Durch entsprechende Nachjustage und gegebenenfalls erneute Messung erhält man die Einstellung von $L = 2A$ bis auf etwa $5 \mu\text{m}$ genau. Daran kann selbst die thermische Ausdehnung des Resonatoraufbaus mit den Schwankungen der Zimmertemperatur beobachtet werden. Für den Resonator wurde mittels der Hochfrequenzmessungen als Radius $A = 21,005(3)$ mm bestimmt.

Über die Geometriewerte des Resonators kann das Computerprogramm nun den Geometriefaktor Γ für den unbeladenen Resonator mit demselben R_s in Bodenplatte und Becher ausrechnen und dieses nach

$$R_s = \frac{\Gamma}{Q} = R_s^{(B)}$$

bestimmen, das gleichzeitig auch $R_s^{(B)}$, der Oberflächenwiderstand des Bechers, ist.

Im zweiten Schritt der Meßprozedur wird die Bodenplatte aus dem Resonator zurückgeholt und die zu messende Probe auf sie gelegt. Danach stellt man, wie oben beschrieben, wieder $L = 2A$ ein und kann nun nach einer erneuten Messung der Güten mit

$$R_s^{(D)} = \Gamma_D \left(\frac{1}{Q} - \frac{R_s^{(B)}}{\Gamma_B} \right) \quad (2.27)$$

den Oberflächenwiderstand der Bodenplatte, also den der Probe, bestimmen.

Wie bereits erwähnt, führt das Steuerprogramm „Cavit“ abgesehen von dem manuellen Einstellen der Resonatorlänge alle zur Messung notwendigen Schritte automatisch durch. Hierbei werden die angeschlossenen Geräte über den IEEE-488(.2)-Bus (auch als „GPIB“ oder „HP-IB“ bekannt) ausgelesen und gesteuert.

Ein wesentlicher Schritt beim Durchführen einer Messung ist der Fit einer Funktion an die Meßwerte und die Bestimmung der Funktionsparameter. Um Asymmetrien in der Meßkurve berücksichtigen zu können, die z. B. durch direkte Überkopplungen des Eingangssignals in das Ausgangssignal entstehen, wurde die für eine ungestörte Resonanz zu erwartende Lorentzkurve (2.20) noch um einen komplexen Störvektor $t_1 + it_2$ erweitert, woraus sich folgende Proportionalität für den Verlauf der Leistung über der Frequenz ν ableiten läßt [42]:

$$|E(\nu)|^2 \sim \left| \frac{t_0}{1 + i2Q\frac{\nu-\nu_0}{\nu_0}} + t_1 + it_2 \right|^2 \quad (2.44)$$

Um diese Funktion an die gemessenen Werte anfitzen zu können, wurde ein Algorithmus nach dem Mechanismus der Minimierung des mittleren quadratischen Fehlers für nichtlineare Funktionen verwendet, der sogenannte Levenberg-Marquardt-Fit [43, 44].

Das Meßprogramm erlaubt zwar eine recht große Variation der Parameter für den Fit, bei allen hier aufgeführten Messungen wurden aber die maximale Anzahl von 801 äquidistanten Meßpunkten eingelesen, die der Netzwerkanalysator für ein Intervall liefern kann. Diese wurden, als Kompromiß zwischen Genauigkeit und Geschwindigkeit, durch Mittelung auf 101 ebenfalls gleich verteilte Werte reduziert, an welche der Fit-Algorithmus (2.44) anpaßte, um die Parameter zu ermitteln. Das Beispiel eines solchen Fits ist in Abb. 2.8 dargestellt. Um die Übersichtlichkeit der Darstellung zu wahren, ist die Zahl der in der Abbildung dargestellten Meßpunkte auf 201 beschränkt worden. Man kann gut sehen, daß

der Fit über den Großteil des Maximums sehr gut mit den Daten übereinstimmt. Signifikante Abweichungen entstehen nur dort, wo das Signal am Rande des Maximums langsam ins Rauschen übergeht.

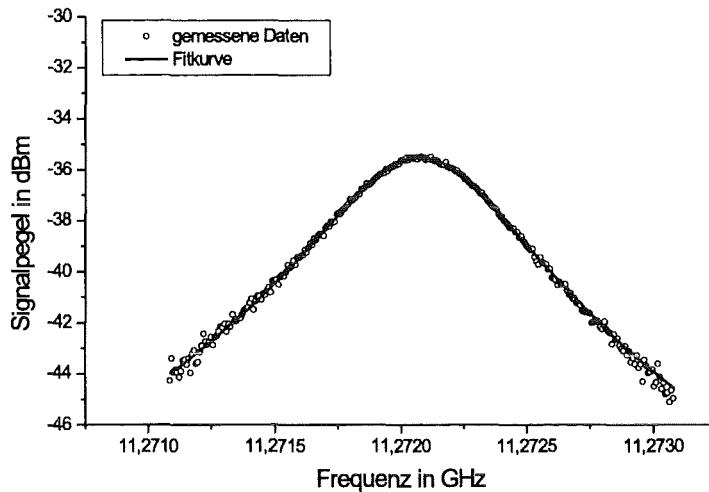


Abbildung 2.8: Beispiel eines gemessenen Resonanzmaximums mit dazugehöriger Fitkurve

Um die Meßgenauigkeit zu erhöhen, läßt sich das Programm so konfigurieren, daß zunächst ein vorläufiger Fit durchgeführt und dann das Meßintervall auf das 1,5fache der dort ermittelten Bandbreite $\Delta\nu = \nu_0/Q$ reduziert wird. Anschließend werden die Werte des neuen Intervalls eingelesen und die Fitparameter dafür ermittelt, um nach der Zentrierung des Intervalles auf die Frequenz ν_0 im Maximum die endgültige Messung und den dazugehörigen Fit durchzuführen. Dieser Vorgang erlaubt es, daß automatisch nur Signalbereiche, die ausreichend über das Rauschen im Meßsignal herausragen, eingelesen und deren Bandbreite korrekt bestimmt wird. Dieses Rauschen wird weitestgehend durch den Verstärker bestimmt und liegt bei etwa -50 dBm (1 dBm = 1 mW). Durch eine beliebige Wiederholung dieser Messung können für sämtliche Parameter und damit auch die Oberflächenwiderstände statistische Fehler ermittelt werden.

Probleme tauchen auf, sobald das Signal der Mode zum Beispiel in einem mit einer Probe sehr hohen Oberflächenwiderstandes beladenen Resonator weniger als 3 dB über dem Rauschniveau liegt. Um solche Messungen durchführen zu können, wurde die Mittelung im Netzwerkanalysator genutzt, der es zuläßt, über bis zu 128 Frequenzspektren zu mitteln und damit das Rauschen auf dem Signal zu erniedrigen. Meistens geht jedoch die Abschwächung des Signals mit einer Vergrößerung der Bandbreite einher, und sobald weniger als die Bandbreite des zu messenden Signals über das Rauschniveau ragt, können keine zuverlässigen Fits und damit auch keine Messungen mehr durchgeführt werden. Dies beschränkt den Meßbereich des Resonators auf ρ_s -Werte unterhalb 100 m Ω cm.

Kapitel 3

Probenherstellung

3.1 Das Material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Nachdem, wie bereits eingangs erwähnt, die bei 30 K supraleitende Phase $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ im (La,Ba)-Cu-O-System von Bednorz und Müller [1] gefunden worden war, versuchte man, durch Variationen dieses Systems neue Materialklassen mit der Eigenschaft der Hochtemperatursupraleitung zu finden.

Erfolgreich waren 1987 Wu et al. [2] als sie Lanthan (La) durch das andere Seltenelement Yttrium (Y) ersetzten und mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ im Y-Ba-Cu-O-System eine supraleitende Phase entdeckten.

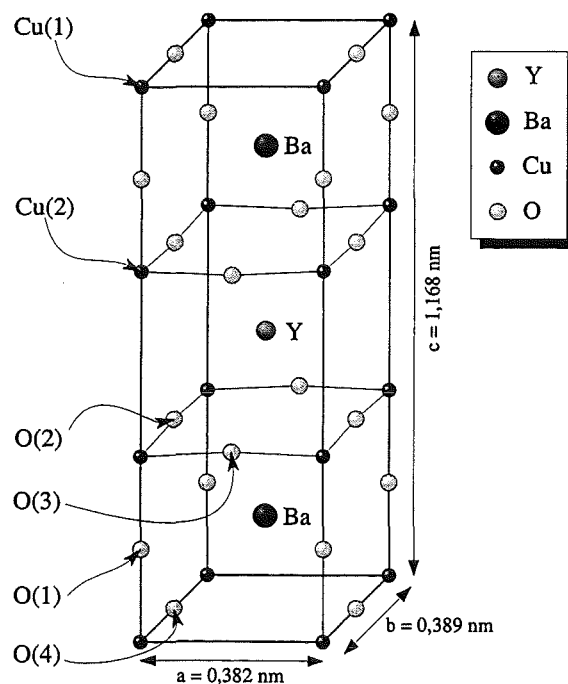


Abbildung 3.1: Kristallstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [45]

Wie in Abb. 3.1 für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ schematisch dargestellt, ist die Kristallstruktur anisotrop, was sich auch auf die Materialeigenschaften auswirkt. Vornehmlich kann man für

viele Parameter innerhalb der ab -Ebene ein anderes Verhalten als entlang der c -Achse beobachten.

Dies gilt insbesondere für die supraleitenden Eigenschaften. Sie werden ganz wesentlich durch die beiden CuO_2 -Ebenen bestimmt, zwischen denen das zentrale Y-Atom liegt und entlang derer die elektrische Leitung stattfindet. Betrachtet man andere Hochtemperatursupraleiter, findet man dort oft ebensolche Strukturen. Bei $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ mit $T_c = 30$ K ist es eine CuO_2 -Ebene, ebenso wie bei $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ mit $T_c = 10$ K, einem HTSL aus nochmals einem anderen Materialsystem. Dieses beinhaltet auch $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ mit zwei Ebenen und $T_c = 80$ K sowie $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, das drei Ebenen und ein $T_c = 110$ K aufweist. Die mit der Zahl der CuO_2 verknüpfte Sprungtemperatur zeigt sich auch nochmals bei $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+y}$, das mit seinen drei Ebenen und 130 K einen der höchsten bekannten T_c -Werte aufweist.

Ob der supraleitende Zustand erreicht werden kann oder nicht, wird bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, der sogenannten Y123-Stöchiometrie des Y-Ba-Cu-O-Systems, ganz wesentlich vom Sauerstoffgehalt x bestimmt. Dieser verändert sich, indem die O(4) (s. Abb. 3.1) abgegeben oder aufgenommen werden. Sind sämtliche Sauerstoffatome dieses Gitterplatzes abgegeben ($x = 6$), befindet sich das Material in seiner tetragonalen Phase und ist ein antiferromagnetischer Halbleiter [45,46], sein Widerstand sinkt also mit steigender Temperatur. Sind diese Gitterplätze alle mit Sauerstoff besetzt ($x = 7$), liegt eine orthorhombische Phase vor, die supraleitend mit der Sprungtemperatur von $T_c \approx 87,5$ K ist. Die O(4) Atome sind darin über die Elementarzellen hinweg entlang der b -Achse in Cu-O-Cu Ketten angeordnet.

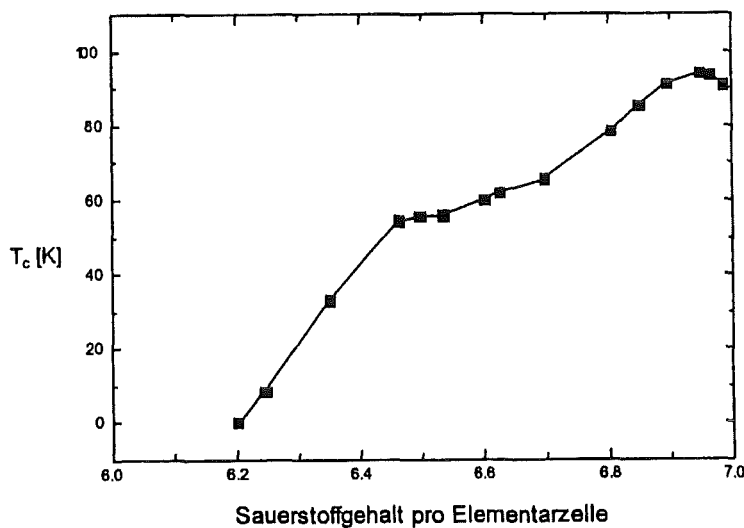


Abbildung 3.2: Sprungtemperatur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt x [47]

Bei Abnahme des Sauerstoffgehaltes x erreicht die Sprungtemperatur, wie in Abb. 3.2 zu sehen, ein Maximum für $x \approx 6,95$ und fällt dann weiter ab. Bis $x \approx 6,75$ bleibt die Ordnungsstruktur der *Ortho I* genannten orthorhombischen Phase erhalten, die Cu-O-Cu-Ketten verkürzen sich allerdings. Für $6,4 < x < 6,75$ liegt die ebenfalls supraleitende *Ortho II* genannte orthorhombische Phase vor. In ihr bildet sich ein Übergitter aus jeweils zwei der bisherigen Elementarzellen mit der doppelten a -Achsenlänge aus. Der O(4)-Gitterplatz

ist abwechselnd mit Sauerstoff entlang der b-Achse voll besetzt und dann wieder leer. Zwischen den Cu-O-Cu-Ketten liegt also immer eine wie in der tetragonalen Phase nicht mit Sauerstoff besetzte Folge von Cu-Atomen. Auf die Sprungtemperatur wirkt sich dies dahingehend aus, daß sich T_c auf ca. 60 K reduziert. Für Werte mit $x < 6,4$ liegt dann die nicht supraleitende tetragonale Phase vor. [45].

Diese Phasen wird man jedoch insbesondere in polykristallinen Materialien kaum in ihren reinen Formen vorfinden. Beyers führt in [46, 48] die Ergebnisse von Elektronenbeugungsmessungen auf, die auf weitere Übergitterstrukturen in der Sauerstoffordnung hindeuten. Für Sauerstoffgehalte im Intervall $6,90 \geq x \geq 6,85$ entstehen weitere geordnete Phasen und Gemische daraus.

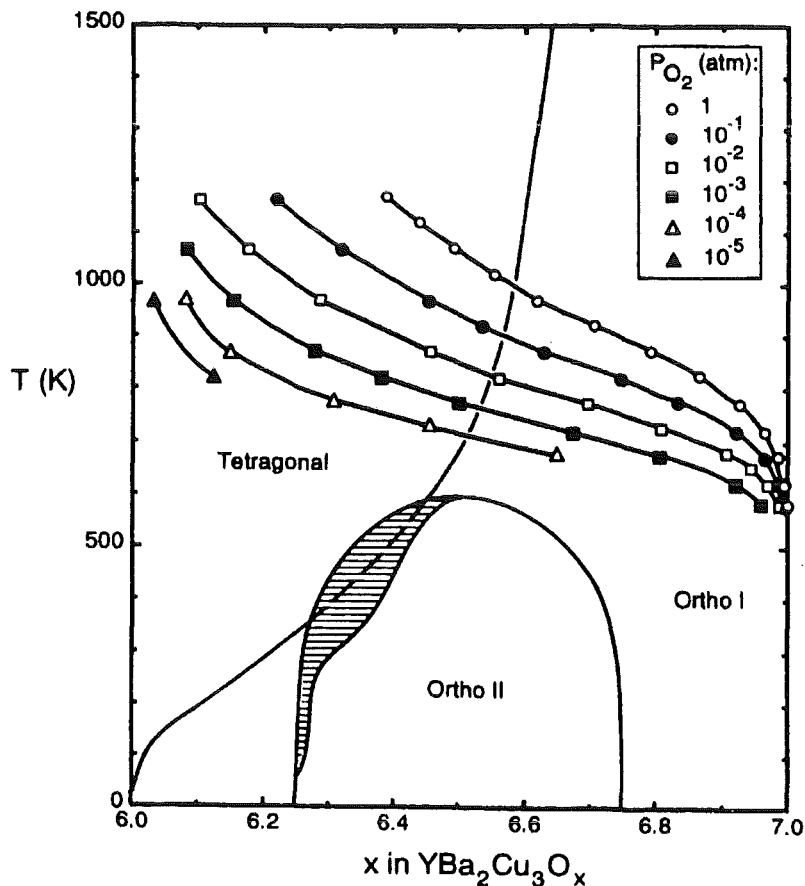


Abbildung 3.3: Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in Abhängigkeit von Temperatur T bei verschiedenen Sauerstoffdrücken [46]

Vorgaben für den Sauerstoffgehalt x des Materials lassen sich unter anderem über die Prozeßparameter bei der Herstellung des Materials setzen. So zum Beispiel durch die Wahl entsprechender Abkühlraten nach Sinterprozessen oder des Sauerstoffpartialdruckes, indem man den Vorgaben des Phasendiagrammes, wie in Abb. 3.3 dargestellt, folgt.

Durch die Aufnahme von Sauerstoff beim Übergang der tetragonalen in die orthorhombische Phase kommt es durch die Einlagerung in den O(4)-Gitterplatz zu einer Verlängerung der Gitterparameter a und b und einer Verkürzung von c . Insgesamt führt dies zu

einer Verkleinerung der Einheitszellengröße, obwohl die Zahl der Atome darin zunimmt [49]. Deshalb besitzt das Material in der orthorhombischen Phase auch eine größere Dichte.

Dieser Effekt führt bei polykristallinen Materialien beim Be- und Entladen zu Verspannungen innerhalb und auch zwischen den Kristalliten. Die für die supraleitenden Eigenschaften entscheidenden Korngrenzen können dadurch in Mitleidenschaft gezogen werden.

3.2 Grünkörperherstellung

Um aus dem verwendeten Pulver die Ausgangsproben für den Sintervorgang, die sogenannten *Grünlinge* oder *Grünkörper*, zu erzeugen, wurde als mechanisches Kompaktierungsverfahren uniaxiales und anschließendes kaltisostatisches Pressen eingesetzt.

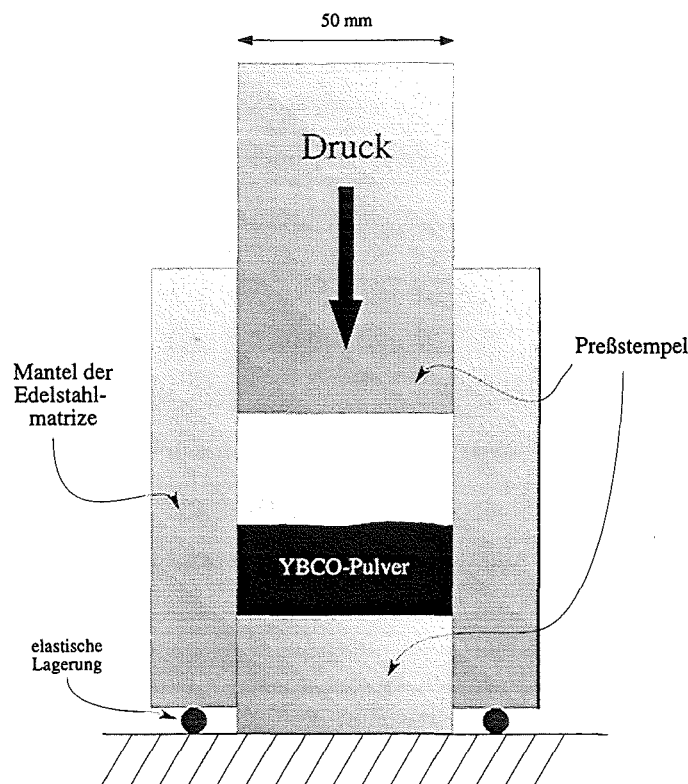


Abbildung 3.4: Längsschnitt durch die Matrize für uniaxiales Pressen mit getrenntem Mantel

Beim uniaxialen Preßvorgang wird das Pulver in eine zylinderförmige Edelstahlpreßmatrize gefüllt, wie in Abb. 3.4 dargestellt. Auf diese Anordnung übt eine hydraulische Presse von oben Druck aus, so daß das Pulver durch die Kompaktierung zu einer zylinderförmigen Probe mit 50 mm Radius und je nach Pulvermenge und Druck variabler Dicke und Dichte gepreßt wird. Als geeigneter Preßdruck erwiesen sich 25,5 MPa (= 255 bar).

Die Trennung des Mantels vom oberen und unteren Stempel sorgt durch Gegenkräfte für die Ausübung des axialen Druckes von beiden Seiten der Probe und vermindert dadurch die Reibung des Pulvers am Rand der Matrize. Diese könnte sonst zu Preßgradienten, Spannungen im Probenkörper und letztendlich dessen Bruch führen.

Beim anschließenden kaltisostatischen Preßvorgang wird die Probe durch doppeltes Einschweißen in eine gasdichte Kunststoffolie gegen das Ölbad geschützt, in dem sie bei Drücken um 298 MPa (= 2,98 kbar) auf ca. 65 % der theoretischen Dichte (TD) von YBCO¹ kompaktiert wird. Durch vorhergehende passende Wahl der Parameter für die uniaxiale Presse gelingt es dadurch insgesamt, Preßlinge zu erzeugen, die diese für einen zügig und reproduzierbar ablaufenden Sintervorgang notwendige Ausgangsdichte besitzen und außerdem nachher die erforderlichen Maße aufweisen, um in der Hochfrequenzmeßapparatur verwendet werden zu können.

Zur Probenherstellung wurde das auch von E. Keskin [22] charakterisierte und eingesetzte Pulver der Firma Solvay verwendet. Es zeichnet sich sowohl durch eine gleichmäßige Y123-Stöchiometrie in seiner Zusammensetzung aus (s. Tabelle 3.1(a)), als auch durch eine Größenverteilung der Körner des Pulvers, welche die Verdichtung beim Preßvorgang unterstützt (s. Tabelle 3.1(b)).

Element	Y	Ba	Cu
Anteil	1,007(2)	1,99(1)	3,001(5)

(a) Elementzusammensetzung

	dx Wert	10	50	90	max. Partikelgröße
y in μm [22]		0,97	2,95	5,58	≈ 9
Herstellerangabe		1,03	2,91	5,76	–

(b) Partikelgrößen, dx Wert: x% der Partikel unterhalb der Partikelgröße y in μm

Tabelle 3.1: Charakterisierung des Solvay YBCO-Pulvers

Pulver, die größtenteils aus Partikeln nur einer Größe zusammengesetzt sind, erlauben bei Annahme einer grob kugelförmigen Geometrie der einzelnen Partikel unabhängig von deren Größe beim Pressen nur das Erreichen eines gewissen, niedrigen Prozentsatzes der theoretisch möglichen Dichte für das Material [22, 50]. Mit Mischungen verschieden großer Partikel hingegen können wesentlich höhere Dichten realisiert werden. Dabei gilt, daß möglichst viele Komponenten verschiedener Größen mit einem möglichst hohen Verhältnis des größten zum kleinsten Teilchen zunehmende Annäherung an die theoretische Dichte ermöglichen. Allerdings bleibt zu berücksichtigen, daß solche Mischungen rein technisch nur bis zu einem gewissen Partikelgrößenverhältnis realisierbar sind und zu kleine Partikel das Fließverhalten beim Pressen durch Agglomeration und andere Effekte stark verschlechtern können.

Das verwendete Solvay-Pulver liegt mit einem Partikelgrößenverhältnis zwischen 1/10 und 1/100 und einer grob bimodalen Zusammensetzung weitestgehend in einem Bereich, der für das anschließende Sintern ausreichend vorverdichtete Preßlinge liefert.

¹ $6,38 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ nach Daten aus [45]

3.3 Herstellung gesinterter Proben

3.3.1 Grundlagen des Sinterns

Unter dem *Sintern* von Materialien versteht man die Verbindung pulverförmiger Ausgangsmaterialien zu einem übergeordneten Festkörper unter Erhalt der körnigen Struktur. Dabei spielen die Prozesse an den miteinander in Kontakt stehenden Korngrenzen die Hauptrolle. Man kann hier prinzipiell zwischen Reaktionssintern, eventuell noch unter Phasenumwandlungen, und einem rein diffusiven Zusammenwachsen der Körner unterscheiden. Während bei ersterem die Umsatzraten der chemischen Reaktionen an den Grenzflächen eine beschränkende Rolle für den Ablauf des Sinterprozesses spielen können, ist bei letzterem vor allem der Materialtransport der Begrenzungsfaktor.

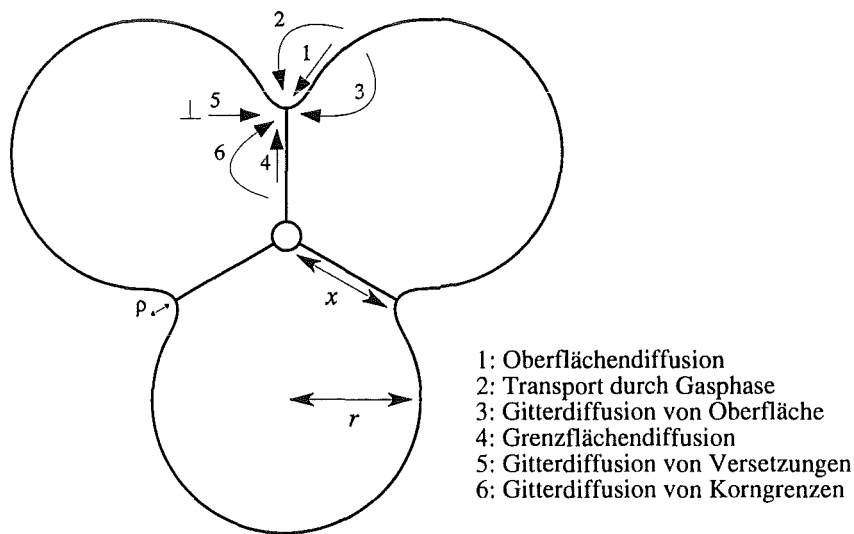


Abbildung 3.5: Transportvorgänge beim Sintern am Beispiel der Grenzflächen dreier idealisierter Körner [45]

Die in Abb. 3.5 dargestellten Transportprozesse zwischen den Körnern wirken dabei alle dahingehend, deren Oberflächenenergie zu minimieren. Hierbei bilden sich zwischen den Körnern Brückenstrukturen, sogenannte *Sinterhalse*, aus. Das Wachstum der Kontaktflächen zwischen den Körnern kann durch den Quotienten aus der Länge der Grenzfläche x und dem Radius des Korns r beschrieben werden.

Dabei tragen die oben aufgeführten Transportphänomene abhängig von Korngröße, Temperatur T und verstrichener Zeit t mit verschiedenen Raten bei [45].

Für das Gasphasensintern gilt

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\sqrt{\pi}\gamma M^{3/2} p}{\sqrt{2} R^{3/2} T^{3/2} \rho_G^2} \right)^{1/3} r^{-2/3} t^{1/3},$$

wobei ρ_G die Dichte und M die Molmasse des Gases, γ die Oberflächenenergie und p der Außendruck sowie R die Reynoldszahl ist.

Üblicherweise findet das Sintern von HTSL-Materialien, um die Phasenzusammensetzung nicht zu verändern, bei Temperaturen statt, die niedrig genug sind, daß Festkörper-

diffusionsprozesse dominieren. Für die Fehlstellendiffusion, den wichtigsten dabei auftretenden Vorgang, gilt hierbei

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{40\gamma a^3 D^*}{kT} \right)^{1/5} r^{-3/5} t^{1/5}.$$

Dabei ist D^* der Selbstdiffusionskoeffizient des Materials und a^3 das Fehlstellenvolumen.

Ein anderer Diffusionsprozeß, der bei Temperaturen nahe des Schmelzpunktes zum Tragen kommt, ist das Flüssigphasensintern. Hierbei gilt mit der Viskosität η und dem Radius der Krümmung an der Einschnürung zwischen den Körnern ρ :

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\gamma}{2\eta\rho} \right)^{1/3} t^{1/2}$$

3.3.2 Sintervorgänge bei YBCO

Das Y-Ba-Cu-O-System besitzt als quaternäres System eine große Vielfalt an Phasenzusammensetzungen. Man kann es jedoch als pseudoternäres System der Komponenten $YO_{1.5}$, BaO und CuO auffassen. Seine vierte Komponente, die in der $YBa_2Cu_3O_x$ -Phase den Sauerstoffgehalt bestimmt, ist nur von O_2 -Partialdruck und der Temperatur in der Umgebung abhängig, weshalb sie sich unabhängig von den anderen betrachten läßt.

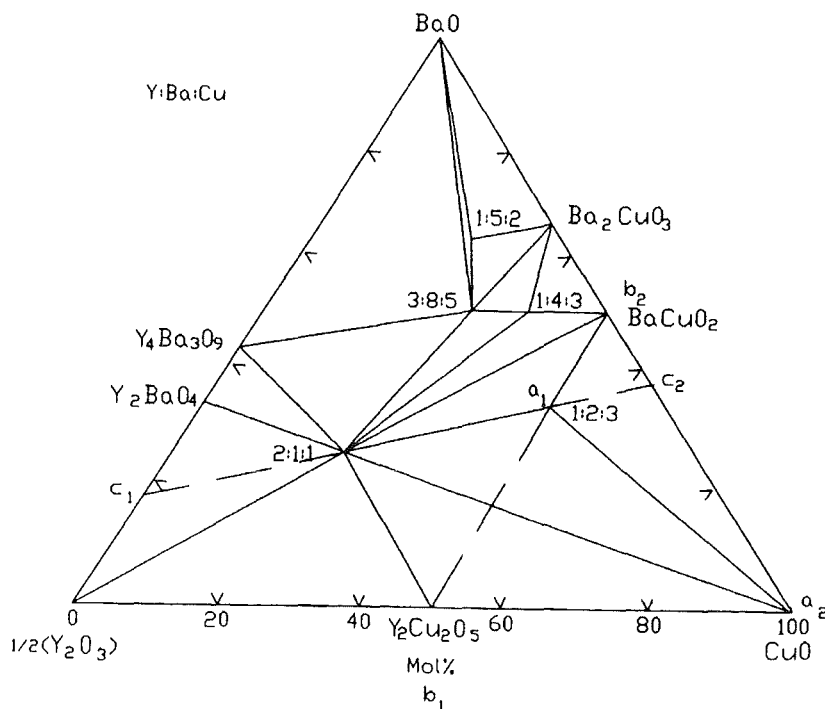


Abbildung 3.6: Pseudoternäres Phasendiagramm von $YO_{1.5}$, BaO und CuO [45]

Ein solches pseudoternäres Phasendiagramm ist für Luft und $T = 875^\circ\text{C}$ in Abb. 3.6 dargestellt. Dabei sind die thermodynamisch koexistenten Phasen durch Verbindungslinien gekennzeichnet.

Legt man nun einen Schnitt entlang der Verbindungslinie zwischen der $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_x$ -Phase (abgekürzt Y211) und Y123, kann man, wie in Abb. 3.7 dargestellt, an einem binären Phasendiagramm erkennen, wie sich die Ausgangsbedingungen temperaturabhängig auf die Zusammensetzung des Materials auswirken.

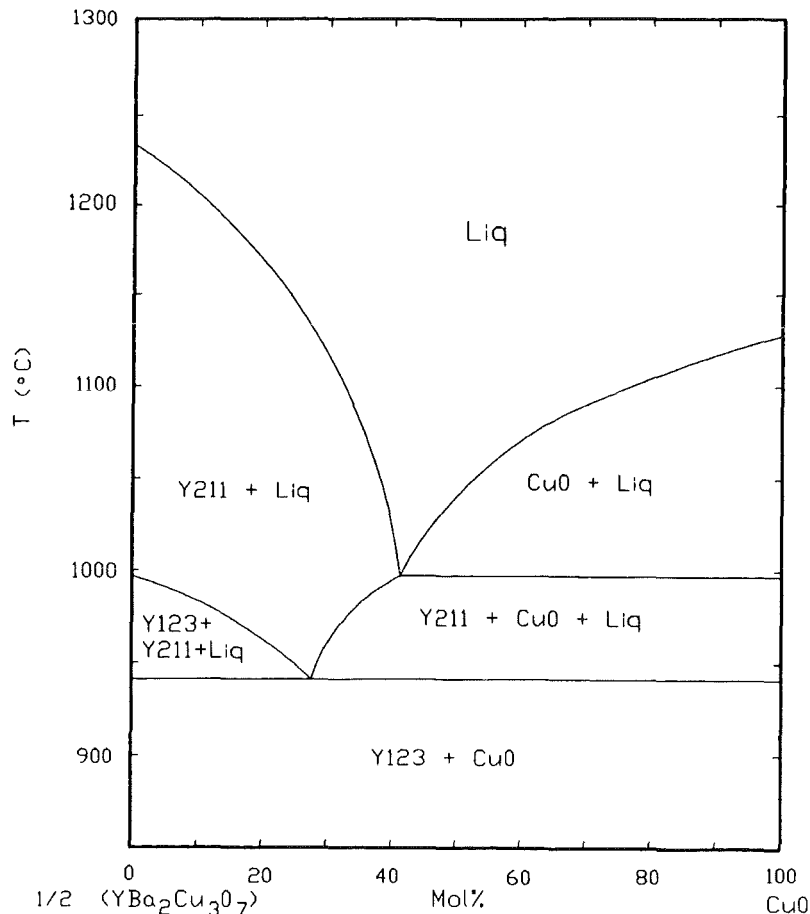


Abbildung 3.7: Binärer Schnitt entlang Y211–Y123 durch das Phasendiagramm von Abb. 3.6 [45]

Reines Y123 als Ausgangsphase steht sowohl im Gleichgewicht mit BaCuO_2 und CuO als auch mit der sogenannten „grünen Phase“ Y211. Überschreitet man den Schmelzpunkt von Y123 bei ca. 1015 °C, können sich durch lokale Stöchiometrieunterschiede Fremdphasen ausbilden, die zum Beispiel beim Flüssigphasensintern vor allem an den Korngrenzen entstehen und die Eigenschaften des Materials dort ungünstig beeinflussen.

Dies äußert sich hauptsächlich in der Ausbildung von Tunnelkontakten zwischen den Körnern, sogenannten *Weak links*. In der Bedeutung für die technischen Eigenschaften des Materials wirken sie sich vor allem dadurch aus, daß ihre schlechte Stromtragfähigkeit die des gesamten Materials für viele Anwendungen stark reduzieren kann. Da große Ströme nicht nur lokal in den Körnern, sondern über den gesamten Sinterkörper fließen sollen, stellen sie den begrenzenden Faktor für die gesamte kritische Stromtragfähigkeit dar.

Allerdings können fein verteilte Fremdphasen auch als Pinningzentren wirken und die

Flußschlauchwanderung erschweren, wodurch sich die Stromtragfähigkeit des Materials im supraleitenden Zustand erhöht. Dieser Effekt ist aber vor allem bei Ausscheidungen innerhalb der Körner, z. B. bei der Schmelztexturierung, von Bedeutung für die supraleitenden Materialeigenschaften.

Durch das Bestreben der Körner, ihre Oberflächenenergie zu reduzieren, kommt es während des Sintervorganges zu Kornwachstum, wobei größere Körner auf Kosten von kleineren wachsen. Die Änderung der Korngröße l_K während des Sinterprozesses kann durch das isotherme Kornwachstumsmodell [51] beschrieben werden und folgt dann einem Potenzgesetz in der Zeit:

$$l_K = A(T)t^n$$

mit der Temperaturabhängigkeit von A

$$A(T) \sim e^{-\frac{Q}{RT}}$$

und der Aktivierungsenergie der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Phase

$$Q \approx 125 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß bei 930 °C für den Exponenten $n \approx \frac{1}{5}$, bei 975 °C wegen des einsetzenden Flüssigphasensinterns aber bereits $n \approx \frac{1}{3}$ gilt [45].

Die Körner wachsen in YBCO anisotrop, wobei man bevorzugt die Bildung langgezogener, rechteckiger Formen mit dem Seitenverhältnis $\approx 1/10$ beobachten kann. Zwar reduziert Kornwachstum zu einem gewissen Teil die Fläche der Korngrenzen und damit auch die der Weak links im Material, allerdings ist das von wenig Vorteil, solange nicht Leitungspfade ganz ohne Korngrenzen entstehen. Dieser Fall tritt allerdings nur bei der Schmelztexturierung auf. Das anisotrope Kornwachstum sorgt jedoch für Spannungen, die Mikrorisse und damit zusätzliche Weak links erzeugen können und sich negativ auf die supraleitenden Eigenschaften auswirken.

Auch die Umwandlung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ nach $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ durch Einlagerung von Sauerstoff kann unter anderem durch die oben beschriebenen Volumenänderungen in der Elementarzelle Streß auf den Probenkörper erzeugen. Je nach Abkühlvorgang und Sauerstoffangebot entsteht mehr oder weniger dieser sauerstoffbeladenen orthorhombischen Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, worauf in Abschnitt 3.4 genauer eingegangen wird.

3.3.3 Mikrowellensintern

Erste Überlegungen zur Herstellung von Keramiken durch Mikrowellenheizung wurden bereits 1969 von Levinson [52] angestellt, und 1976 sinterten Badot und Berteaud [53] verschiedene Keramiken in einem offenen Wellenleiter.

Im Bereich des Sinterns von Keramiken und anderen pulvermetallurgischen Werkstoffen führte die Entwicklung von modernen Materialien mit besonderen Eigenschaften und somit hohen Ansprüchen an die Prozeßparameter bei ihrer Herstellung zu einem erneuten Interesse an Mikrowellenheiztechniken. Insbesondere die Entwicklung und der Einsatz von *Gyrotrons*, leistungsfähigen Millimeterwellenquellen aus der Kernfusionsforschung, im Bereich der Materialprozeßtechnik gab diesem Gebiet in den letzten Jahren einiges an Dynamik zurück.

Theoretische Grundlagen des Mikrowellensinterns

Wie beim konventionellen thermischen Sintern basiert das Sintern unter Mikrowellenstrahlung zu einem Großteil auf der diffusiven Verbindung zusammengepreßter Kristallite unter Wärmeeinwirkung. Die Erzeugung der Wärme im Material basiert jedoch weitgehend auf anderen Effekten als die Infrarotstrahlung, Konvektion oder Wärmeleitung der rein thermischen Verfahren.

Man beobachtet hier:

Dielektrische Verluste: Hierbei erfolgt die Wärmeerzeugung aufgrund der Dissipation der Hochfrequenzenergie durch die Verschiebungspolarisation des Kristallgitters oder durch die Ausrichtung und Relaxation permanenter Dipole im Material. Solche permanente Dipole bestehen zum Beispiel aus Dipolmomenten in der Elementarzelle.

Ohmsche Verluste: Die Wärme wird von den im Material, welches eine bestimmte Leitfähigkeit σ besitzt, durch das Mikrowellenfeld induzierten Strömen erzeugt. Die hierfür notwendigen freien Ladungsträger treten zum Beispiel durch folgende Effekte auf:

- freie Ladungsträger innerhalb der Skin-Tiefe in den einzelnen Körnern bei metallischen oder Halbleitermaterialien,
- elektronische oder ionische Leitfähigkeit durch lokale Potentialunterschiede an Phasengrenzen im Material,
- nichtlineare, feldstärkenabhängige Ladungsfreisetzung an Grenzflächen.

Um diese Verlustvorgänge zu beschreiben, betrachten wir zunächst die für die relative Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ bekannte Aufteilung in eine reellen Komponente ϵ' und eine imaginäre, die Verluste beschreibende ϵ'' :

$$\epsilon_r = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (3.1)$$

Bei harmonischer Anregung durch eine elektromagnetische Welle der Frequenz $\nu = \omega/(2\pi)$ mit dem magnetischen Feld \vec{H} und dem elektrischen \vec{E} gilt im Material entsprechend der Maxwell-Gleichungen:

$$\text{rot}\vec{H} = \vec{j}_c + i\omega\epsilon\vec{E} \quad (3.2)$$

Dabei ist $\vec{j}_c = \sigma\vec{E}$ die Stromdichte, die im Material mit der Leitfähigkeit σ auftritt.

Die beiden Verlustmechanismen lassen sich durch die Einführung einer effektiven, relativen, imaginären Dielektrizitätskonstante ϵ''_E [10] nach dem Einsetzen von (3.1) in (3.2) zusammenfassen als:

$$\epsilon''_E = \epsilon'' + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}$$

ϵ''_E ist dabei abhängig von der Frequenz der verwendeten Strahlung und der Temperatur des Materials.

Die Erwärmung einer Probe des Volumens V durch diese Prozesse unter elektromagnetischer Strahlung läßt sich folgendermaßen beschreiben [9]:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_V = \left(\frac{V}{\rho} C_p \frac{\omega}{2} |\vec{E}|^2 \epsilon_0 \epsilon''_E\right) - \left(\lambda_W \frac{dT_u}{dx}\right)_A - \left(\kappa \frac{\sigma_{SB}}{\rho} C_p \frac{A}{V} T^4\right)$$

- C_p : Wärmekapazität
 V : Probenvolumen
 A : Probenoberfläche
 $\frac{dT_w}{dx}$: Temperaturgradient zur Umgebung an der Oberfläche
 ω : Kreisfrequenz der Strahlung
 λ_W : Wärmeleitfähigkeit
 κ : Emissionskoeffizient
 σ_{SB} : Stefan-Boltzmann-Konstante

Die Temperaturprofile, die sich im beheizten Material ausbilden, sind also nicht nur von der Feldverteilung im leeren Heizraum (*Applikator*) abhängig, sondern stark mitbestimmt durch die sich ändernde Leitfähigkeit und dielektrischen Eigenschaften des Materials, die auf die Energiedissipation und Feldverteilung rückwirken. Hinzu kommt eine große Einwirkung der Mikrostruktur auf wesentliche Größen, wie zum Beispiel die Eindringtiefe der Mikrowellen [9, 54].

Während sie in massiven Materialien, z. B. einer gesinterten und sauerstoffbeladenen YBCO-Probe mit dem spezifischen Oberflächenwiderstand $\rho_s = 9,7 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$, nach

$$\lambda = \frac{\delta}{2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\rho_s}{\omega\mu_0}}$$

bei $\nu = 30$ GHz nur $4,3 \mu\text{m}$ beträgt, kann sie in gepreßten YBCO-Grünkörpern von 45 % Dichte bei Raumtemperatur auf bis zu 17 cm anwachsen (nach skalierten Werten aus [21]).

Ist die Eindringtiefe ausreichend groß, daß die gesamte Probe gleichmäßig von den Mikrowellen erwärmt werden kann, findet also eine *Volumenheizung* statt, dann kann sich ein *inverses Temperaturprofil* ausbilden. Hierbei erhitzt sich das Innere der Probe stärker als ihre äußeren Teile, da an der Oberfläche durch Strahlung und Wärmeleitung Energie in die kalte Umgebung verloren geht. Dies ist auch ein Grund dafür, daß die in Abschnitt 3.3.4 geschilderten Brennhilfsmittel zum Ausgleich der Temperaturgradienten verwendet wurden.

Solche Gradienten während der Sinterprozesse und die größere Anzahl variabler Parameter beim Mikrowellensintern können auch gezielt eingesetzt werden, um bestimmte Materialparameter zu verändern, wie z. B. bei der Fertigung von *Gradientenmaterialien*, die sich konventionell nicht so einfach herstellen lassen [9].

Neben den mit dem oben aufgeführten Modell einer Mikrowellenheizung über die dielektrischen und ohmschen Verluste in keramischen Materialien erklärbaeren Erwärmungsvorgängen, konnten noch Effekte beobachtet werden, für die diese Beschreibung nicht zuzutreffen scheint, worunter vornehmlich folgende zu nennen sind:

Lokale Aufschmelzungserscheinungen in der Mikrostruktur: Hierfür wird die Zündung von Mikroplasmaen verantwortlich gemacht. Sie kann zum Beispiel durch Feldüberhöhungen an Porenkanten in leitenden Materialien auftreten, an welchen die Durchschlagspannung überschritten wird [55].

Nicht-thermisch bedingte Veränderungen im Leitungs- und Diffusionsverhalten: Man konnte experimentell die Erhöhung einiger Transportgrößen unter Mikrowelleneinfluß beobachten [14, 15, 25], welche eine Verkürzung der nötigen Sinterzeiten und zum Teil auch eine Herabsetzung der notwendigen Sintertemperaturen ermöglichen.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen Übereinstimmung mit dem Erklärungsansatz über eine von den Hochfrequenzfeldern erzeugte Zweite-Ordnungs-Kraft, die *ponderomotorische Kraft* [23,24].

Dabei handelt es sich im Augenblick jedoch weitestgehend noch um erst teilweise verifizierte Überlegungen. Eine allgemein akzeptierte Erklärung steht noch aus.

3.3.4 Aufbau und Funktionsweise des Millimeterwellensinterofens

Zur Erzeugung der zum Sintern notwendigen Millimeterwellenstrahlung wurde ein *Gyrottron* der Firma Gycom² mit einer maximalen Ausgangsleistung von 10 kW bei 30 GHz verwendet. Der schematische Aufbau einer solchen Hochfrequenzstrahlungsquelle ist in Abb. 3.8 dargestellt.

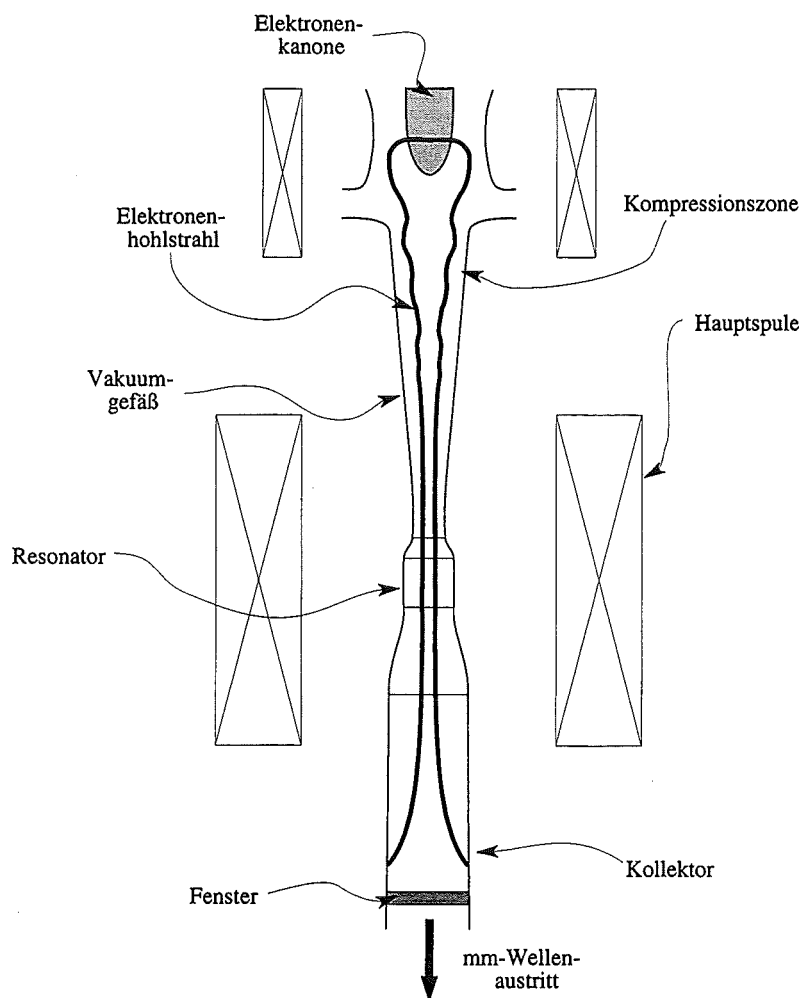


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der zum Millimeterwellensintern eingesetzten Gyrottronröhre

²Nishny Nowgorod, Rußland

Wie bei allen vakuumelektronischen Röhren zur Erzeugung hochfrequenter elektromagnetischer Wellen beruht das grundlegende Funktionsprinzip auch beim Gyrotron darauf, einem in einer Vakuumröhre beschleunigten Elektronenstrahl Energie zu entziehen und als Mikrowellen abzustrahlen.

Beim Gyrotron erfolgt dieser Vorgang, indem ein von der Elektronenkathode emittierter, im Feld der Röhre beschleunigter und in dem Magnetfeld der Kompressionszone gebündelter Elektronenstrahl mit dem HF-Feld eines zylindersymmetrischen Resonators wechselwirkt. Durch das Magnetfeld der Hauptspule werden die Elektronen aufgrund ihrer transversalen Geschwindigkeitskomponente auf Spiralbahnen mit hohen Elektron-Zyklotron-Frequenzen gezwungen. Bei geeigneter Anpassung dieser Frequenz an die Eigenfrequenzen des Resonators (s. a. Abschn. 2.2.2) kommt es zu einer Phasenfokussierung und damit kohärenten Abstrahlung in die Resonatormoden, weshalb man beim Gyrotron auch vom Elektron-Zyklotron-Resonanz-MASER spricht. Die Restenergie der Elektronen wird vom Kollektor im oberen Röhrenbereich absorbiert. Durch die Ankopplung einer Antenne an den Resonatorbereich können elektromagnetische Schwingungen nach außen abgestrahlt und mittels eines nichtleitenden Fensters mit niedrigen dielektrischen Verlusten aus der Röhre ausgekoppelt werden.

Im Vergleich zu anderen Hochfrequenzstrahlungsquellen wie Magnetrons oder Klystrons zeichnet sich das Gyrotron dadurch aus, daß die Dimension der resonanten Strukturen nicht notwendigerweise mit der Wellenlänge der HF-Strahlung korreliert ist. Durch den Einsatz hochmodiger, großer Resonatoren lassen sich so auch bei Frequenzen weit über 30 GHz hohe Leistungen erreichen, ohne die zulässige thermische Belastung der Resonatorwände aufgrund ohmscher Verluste zu überschreiten. Die derzeit höchsten erreichten Werte liegen bei einer Leistung von 2,1 MW bei 140 GHz [56].

Das als Strahlungsquelle für den hier verwendeten Sinterofen eingesetzte Gyrotron wird in der zweiten Harmonischen der Elektron-Zyklotron-Frequenz betrieben. So läßt sich die nötige Magnetfeldstärke im Resonator halbieren, und man kann bereits mit einem ölgekühlten, normalleitenden Magnetsystem die Betriebsfrequenz von 30 GHz erzeugen.

Das Gyrotron-Ofensystem ist als Technologiedemonstrator für die Anwendung von Millimeterwellen in der Materialprozeßtechnik konstruiert und kann in seinem Aufbau im wesentlichen in fünf Einheiten gegliedert werden.

Gyrotronröhre: Sie dient als Strahlungsquelle.

Übertragungsleitung: Die erzeugte Millimeterwellenstrahlung wird aus der Röhre durch ein Bornitrit-Fenster ausgekoppelt und über ein System aus Modenwandler und zwei quasioptischen Reflektoren zum Applikator weitergeleitet.

Applikator: Das zylindrische Stahlgefäß hat ein Volumen von ca. 100 l und kann bis $\approx 300 \text{ Pa} = 3 \text{ mbar}$ evakuiert werden. Die Millimeterwellen werden durch ein Bornitritfenster eingestrahlt. Ein hexagonaler Einsatz aus leitendem Material verhindert Fokussierungen durch die Gefäßwände und sorgt zusammen mit einem Modenrührer im Deckel für eine gleichmäßige Feldverteilung.

Netzteil und Kühlsystem: Unter den unterstützenden Systemen ist die Ölkühlung für den Magneten sowie die Wasserkühlung der anderen Systeme untergebracht. Ein Schaltnetzteil stellt die notwendigen Spannungen für das Gyrotron im Bereich von 14 kV bis 20 kV bei Strömen von $\leq 2 \text{ A}$ zur Verfügung.

Prozeßsteuerung: Zusätzlich zur mittels SPS³ realisierten Sicherheitstechnik und Anlagensteuerung übernimmt ein Tischrechner die Prozeßsteuerung und Temperaturregelung im Ofen.

Einen großer Vorteil im Vergleich zu den industriell üblichen 2,45-GHz-Hochfrequenzheizsystemen bietet der Einsatz von 30 GHz trotz höheren Kosten insbesondere hinsichtlich der Feldhomogenität. Haben erstere Wellenlängen von 12 cm, reduzieren sich diese für 30 GHz bereits auf etwa 1 cm und liegen damit wesentlich näher an der Ausdehnung der verwendeten Proben und weiter entfernt von den Maßen des Applikators. Dies führt dazu, daß eventuelle Interferenz- und Stehwellenstrukturen bei den hohen Frequenzen deutlich feinkörniger ausfallen und sich im Applikator keine festen Moden, sondern in guter Näherung ein homogenes Strahlungsfeld ausbilden kann, es handelt sich also um einen *Multimodenresonator*. Eine leitende, hexagonale Struktur im Ofenraum vermeidet das Entstehen von Fokuspunkten durch die quasioptische Bündelung der zylindrischen Applikatorwände und ermöglicht eine gleichmäßigere Feldverteilung [57, 58].

Durch die Tatsache, daß die Millimeterwellen vor allem an der Probe ankoppeln und sie erwärmen, der Ofenraum jedoch weitestgehend kalt bleibt, können Temperaturunterschiede von mehreren 100 K zwischen dem Probeninnerem und der Umgebung entstehen. Um gleichmäßiges Sintern zu ermöglichen und thermische Spannungen innerhalb der Probe zu vermeiden, muß dem entgegengewirkt werden. Dies realisiert man, indem die Probe, wie in Abb. 3.9 gezeigt, mit einer Isolation aus porösem *Mullit* umgeben wird. Diese verhindert eine allzu starke Wärmeabstrahlung, ist jedoch für die Millimeterwellen weitestgehend transparent.

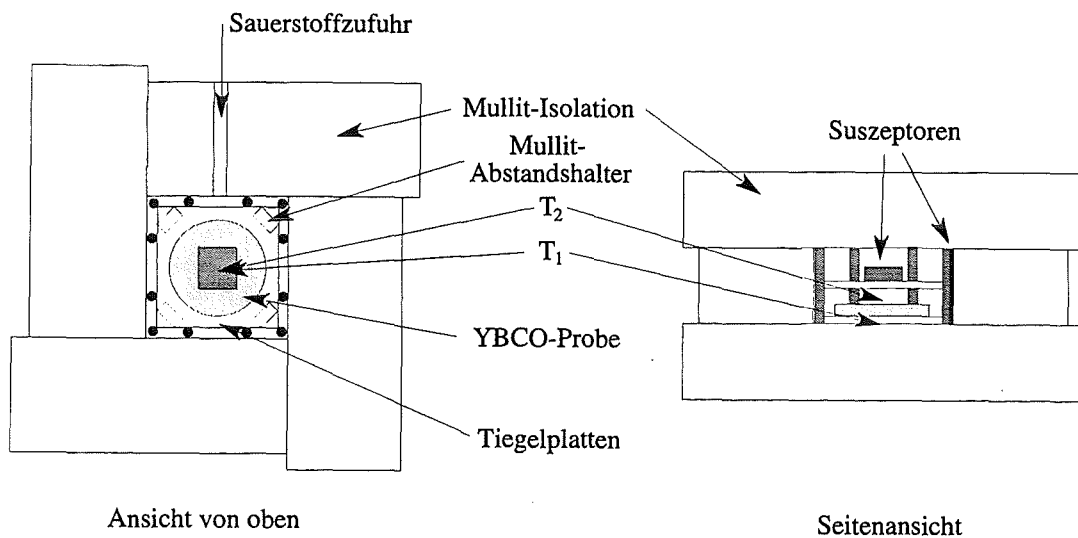


Abbildung 3.9: Isolation und Anordnung der YBCO-Probe beim Millimeterwellensintern, T_1 und T_2 sind die beiden Thermoelemente

Um Verschmutzung der Isolation beim möglichen Anschmelzen oder Ausdampfen aus der Probe zu vermeiden, wurde diese auf einer für Millimeterwellen ebenfalls weitestge-

³speicherprogrammierbare Steuerung, spezialisierte Industrieregulungstechnik

hend transparenten Aluminiumoxid-Tiegelplatte gelagert und mit einer weiteren, durch Abstandshalter abgesetzten, abgedeckt.

Für die Prozeßregelung wurde ein Platin-PlatinRhodium-Thermoelement (*Typ S, Pt10Rh-Pt*) T_1 eingesetzt, welches, um Korrosion durch den Kontakt mit YBCO zu vermeiden, unterhalb der Tiegelplatte liegt. Um sich ein Bild der Temperaturgradienten im Probenraum zu verschaffen, wurde bei den Sinter- und Beladeprozessen die Temperatur am Thermoelement T_2 unmittelbar über der Probenoberfläche ebenfalls aufgezeichnet. In einigen Versuchsdurchläufen fanden diese Messungen auch verschoben gegen den Rand der Probe statt. Im allgemeinen kann bei diesem Typ von Thermoelement mit einer Ungenauigkeit von kleiner 1 % gerechnet werden. In einer Eichmessung, bei welcher mittels Widerstandsmessungen die Schmelztemperatur eines hochreinen Golddrahtes im Ofen mit dem Thermoelement T_1 bestimmt wurde, ergab sich eine Abweichung von 5 K zum Literaturwert 1064,4 °C. Wegen der guten Leitfähigkeit von Platin und der geringen Ausdehnung des Thermoelements kann seine direkte Erwärmung durch die Millimeterwellen vernachlässigt werden.

Mit der oben beschriebenen Anordnung wurde der Temperaturunterschied an der Probenoberfläche zwischen Rand und Mitte der Proben mit einem Enddurchmesser von 41 mm so hoch, daß das Material des Probenkörpers ortsabhängig mit stark unterschiedlichen Raten sinterte. Dies führte zu Spannungen im Material und schließlich zum Aufwölben der gesamten Probe. Deshalb wurden als Brennhilfsmittel sogenannte *Suszeptoren* eingesetzt, Siliziumcarbid(SiC)-Stäbe, welche die Millimeterwellen gut absorbieren, sich aufheizen, die Wärme im Infrarotbereich abgeben und so gegen die Temperaturunterschiede über die Probe wirken. Zwölf dieser Stäbe von 5 mm Durchmesser und 40 mm Höhe sind, wie in Abb. 3.9 eingezeichnet, um die Probe herum angeordnet worden und erlaubten eine Erniedrigung der Temperaturgradienten, die ausreichte, um die Probenverformungen weitestgehend zu unterdrücken. (Es wurden danach nur noch Aufwölbungen von weniger als 1 % der Probenhöhe beobachtet.)

In Abb. 3.9 ist auch das Keramikrohr eingezeichnet, durch das der Sauerstoffstrom beim Beladen in den Probenraum der Isolation geleitet wurde. Beim Sintern wurde, um Temperaturschwankungen durch die große Temperaturdifferenz des Probenkörpers zum nur wenig aufgeheizten Gas zu vermeiden, auf eine direkte Überströmung verzichtet, und der Gasaustausch fand über die Durchflutung des gesamten Ofenraumes statt. Um einem verstärkten Wärmeverlust durch Konvektion an der Probenoberfläche entgegenzuwirken, lag oberhalb der Probe auf der Tiegelplatte noch ein SiC-Suszeptorquader, der dort für eine zusätzliche Infrarotheizungskomponente sorgte.

Die durchlaufenen Prozesse wurden durch die Spannungs- und damit einhergehende Leistungsregelung des Gyrotrons mittels eines auf einem Rechner implementierten PID-Prozeßreglers realisiert.

Gegen Ende der experimentellen Arbeiten wurde zusätzlich in den Millimeterwellenofen noch eine Isolationsbox aus Mullitmaterial mit konventionellen MoS₂-Heizelementen eingebaut. Diese für den gleichzeitigen Betrieb von Millimeterwellen- und thermischer Heizung als sogenanntes *Hybridheizsystem* gedachte Anordnung konnte dazu verwendet werden, auch einige Proben konventionell zu sintern. Dabei gewährleisteten die acht Widerstandsheizelemente am Rand des beheizten Ofenvolumens ein ausreichend homogenes Temperaturprofil, um zwei übereinander angeordnete Proben gleichzeitig zu sintern. Die Temperatur wurde mit einem von einer Aluminiumoxidhülse umgebenen Pt10Rh-Pt-Thermoelement zwischen Heizelementen und Proben gemessen. Ein Thermoelement des-

selben Typs zwischen den Zentren der beiden Proben lieferte bis auf Abweichungen von ca. 3 K dieselben Temperaturwerte.

3.4 Be- und Entladen der Proben

Eine wesentliche Fragestellung der Arbeit war neben der Untersuchung der Sintervorgänge unter Millimeterwelleneinfluß auch der Vergleich der Vorgänge bei der Sauerstoffbeladung zwischen konventionellen Methoden und dem Einsatz von Millimeterwellen.

Wie bereits unter Abschnitt 3.1 erwähnt, hat der Sauerstoffgehalt ganz wesentliche Auswirkungen auf die normal- und die supraleitenden Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Für schmelztexturiertes Material, wie für polykristalline Keramiken oder auch für Einkristalle, ist die geregelte Einstellung eines bestimmten x -Wertes (normalerweise $\approx 6,95$ [59]) ein entscheidender Prozeßschritt, der vor dem Einsatz als Supraleiter stattfinden muß.

Fertigt man Materialien mit hoher Dichte, reduziert man allerdings gleichzeitig die offene Porosität und damit die effektive Diffusionsrate des Sauerstoffes im Probenkörper. Dies erhöht die Zeit, welche die Probe benötigt, um sich ganz von der nach dem Sintern vorwiegend vorliegenden tetragonalen Phase in die orthorhombische Phase umzuwandeln.

Für den Vergleich der Unterschiede im Sauerstoffgehalt von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei mit Hochfrequenzstrahlung und mit konventioneller Heizung gefahrenen Prozessen sollten möglichst gleiche Ausgangsbedingungen festgelegt werden.

Grundsätzlich wäre es zwar möglich, Proben konventionell und durch Millimeterwellen zu sintern, um anschließend ihren Beladungszustand zu untersuchen. Vor allem die unterschiedlichen Gefügestrukturen mit verschiedenen Korngrößen und Porositäten sind aber ein eher schlechter Startpunkt für vergleichende Untersuchungen der Änderung des Sauerstoffgehaltes und damit der effektiven Diffusionskonstanten auf diese Art und Weise.

Deshalb wurden die dahingehend zu untersuchenden Proben alle in Paaren mit denselben Prozeßparametern im Millimeterwellenofen gesintert. An den Sinterprozeß schloß sich ein wieder für beide Teile eines Probenpaares identischer *Entladevorgang* (s. Abschn. 3.4.1) an, der die Proben durch entsprechende thermische Behandlung und umgebende Atmosphäre in einem konventionellen Ofen in die tetragonale Phase brachte. Eine Probe wurde darauf im Millimeterwellenofen, die andere im konventionellen Ofen *beladen*, d. h. einem Aufheiz- und Abkühlprozeß im Sauerstoffstrom ausgesetzt, der ihren Sauerstoffgehalt erhöht (s. Abschn. 3.4.2, 3.4.3).

3.4.1 Entladevorgang und Aufbau

Die Proben befanden sich nach dem Sintern mit Millimeterwellen in ihren Randschichten bereits in der orthorhombischen Phase (s. Kap. 4) und nur zum Teil in ihrem Kern noch in der tetragonalen. Dies machte es für Beladeexperimente zur Aufnahme des Sauerstoffes notwendig, sie in einen durchgehend definierten Zustand zu bringen. Dieser sollte einen niedrigen Sauerstoffgehalt haben, da ausgehend von der sauerstoffarmen tetragonalen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ -Phase Beladeprozesse durch die Oberflächenwiderstandsmessungen besser erfaßt werden können, als bei Proben, die bereits einen hohen Sauerstoffgehalt besitzen. Wie bereits in Abb. 3.3 gezeigt, läßt sich dies durch Erhitzung der Probe auf bestimmte Temperaturen bei möglichst sauerstofffreien Atmosphären erreichen.

Da die Ergebnisse der Versuche sich möglichst nur auf Veränderung der Materialeigenschaften durch Sauerstoffaustauschprozesse beziehen sollten, wurden Temperaturen allzu

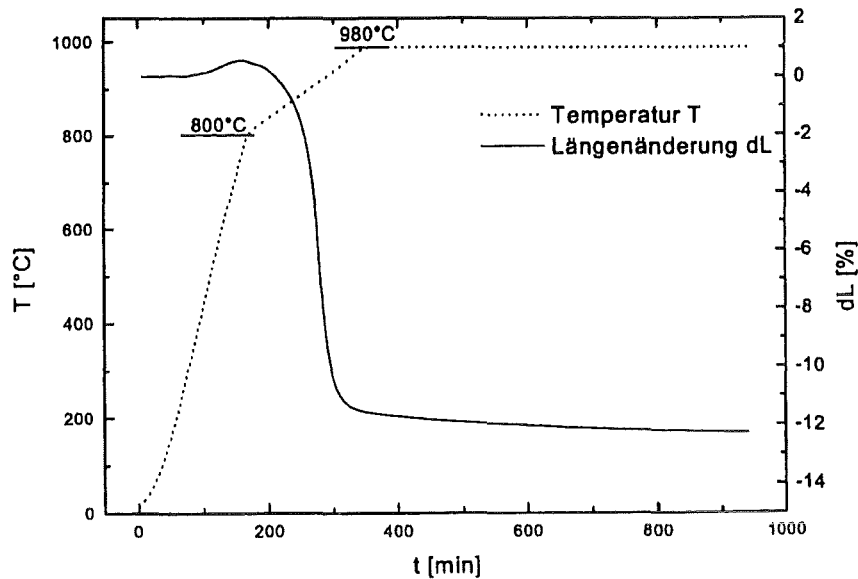


Abbildung 3.10: Dilatometermessung des Sinterverhaltens einer Probe aus Solvay-YBCO Pulver [22]

nahe an der Sinter- oder gar Schmelztemperatur vermieden. Um die Gefügestruktur des Materials nicht wesentlich zu verändern und damit andere Einflüsse auszuschließen, führte man die Entladevorgänge bei nicht mehr als 750 °C in Argon durch. In diesem Temperaturbereich tritt noch keine wesentliche Veränderung der Probendimensionen (s. Dilatometermessung in Abb. 3.10) und damit auch noch kein erneut einsetzender Sintervorgang mit Kornwachstum und allen hier unerwünschten Begleiterscheinungen auf.

Wie in Abb. 3.11 zu sehen, nimmt das Material bei diesen Temperaturen und ohne Sauerstoffpartialdruck in der Umgebung, also in einer Inertgasatmosphäre wie Argon oder Stickstoff, einen Sauerstoffgehalt nahe dem der tetragonalen Phase mit $x = 6,0$ an.

Der Zeitraum, der dafür benötigt wird, ist ebenfalls ausschlaggebend, weshalb eine thermogravimetrische (TGA) Messung einer durchgängig beladenen Probe durchgeführt wurde. Diese mußte allerdings wesentlich kleinere Ausmaße als die für die tatsächlichen Ent- und Beladeversuche verwendeten Proben haben, um in die TGA-Apparatur zu passen. Es handelte sich um einen Kreissektor von etwa 45° Öffnungswinkel, 13 mm Radius, 1,6 mm Dicke und dem Anfangsgewicht von 3,2342 g, der aus der Probe YBCO4_01 (970 °C Sinter-temperatur, 120 min Haltezeit) herausgesägt worden war. Am Verlauf des Experiments in Abb. 3.12 sieht man, daß niedrige Sauerstoffgehalte bereits nach verhältnismäßig kurzen Zeiten erreicht werden, der Sauerstoffverlust dann aber nur noch sehr langsam fortschreitet und sich einem Sättigungswert nähert. Auch bei den massiveren Proben wurden ähnliche Entladezeiten im Bereich von einigen Tagen verwendet. Dies kann auch dadurch begründet werden, daß ein vollständiges Erreichen von $x = 6,0$ für die durchgeführten Messungen gar nicht notwendig ist. Solange nur die Proben gleich behandelt wurden und ausreichende Sauerstoffdefizite aufzeigen, um in den nachfolgenden Beladeprozessen deutlich meßbare Veränderungen im Oberflächenwiderstand zu erfahren, sind vergleichende Messungen möglich.

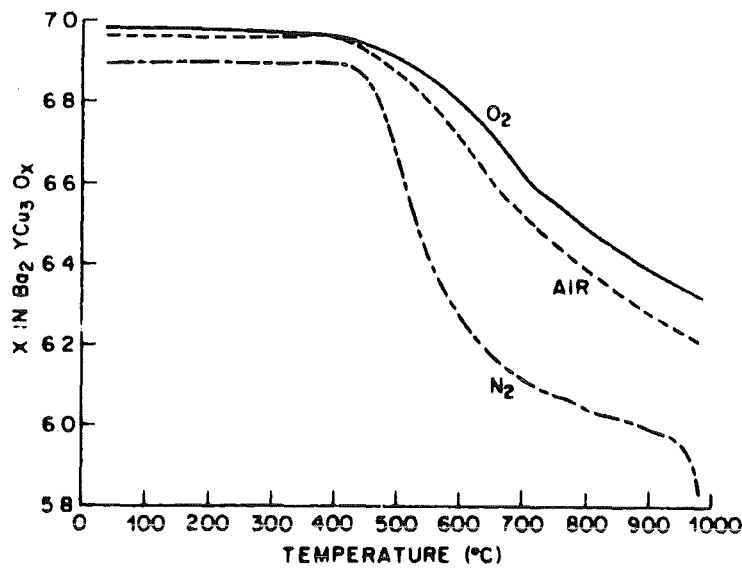


Abbildung 3.11: Thermogravimetrische Bestimmung des Sauerstoffgehalts x in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in Abhängigkeit von der Temperatur und bei unterschiedlichen Atmosphären [60]

Für den Entladeprozeß wurde ein Rohrofen (Fa. „Naber“ LR 110) benutzt, in dessen mit Gas flutbarem Quarzglasrohr die Proben sich auf Aluminiumoxid-Tiegelplatten in der Mitte des ca. 60 cm langen, beheizten Bereichs befanden. Dort wurden sie unter einem ständigen Argongasstrom von > 250 ml/s bis auf ca. 690 °C erhitzt und über ca. 2 Tage auf dieser Temperatur gehalten, bevor sie unter fortwährendem Durchfluß von Argon innerhalb von etwa einem Tag auf 30 °C abkühlten.

Die programmgesteuerte Regelung des Ofens hat ihren Temperaturmeßpunkt außerhalb einer Aluminiumoxid-Röhre, die das Quarzglasrohr umschließt. Folglich ist zu erwarten, daß die tatsächliche Temperatur an der Probe durch die abschirmende Wirkung der Aluminiumoxid-Röhre etwas geringer ausfallen kann als die Regeltemperatur des Ofens. Um diesen Fehler korrigieren zu können, wurde gleichzeitig mit einem gemantelten Typ-K-NiCrNi-Thermoelement unterhalb der zu entladenden Proben zwischen Aluminiumoxid-Röhre und der Außenwand des Quarzglasrohres die Temperatur gemessen. So konnte die nötige Regeltemperatur eingestellt werden, um die gewünschte Temperatur der Probe möglichst genau zu erreichen. Dabei ergab sich bei einer Vorgabetemperatur von 720 °C eine Abweichung um ca. 25 K nach unten. Bei einem Testlauf mit 500 °C wurde eine Abweichung um 16 K nach unten festgestellt. Extrapoliert man das Absinken der Abweichung linear auf 750 °C, da hier leider keine Meßwerte aufgenommen wurden, so erhält man ca. 26 K als Abweichung und damit eine Temperatur von 724 °C.

Da sich bei Entladevorgängen bis zu sechs Proben im Ofen befanden, wurde die Temperaturverteilung an mehreren Stellen innerhalb des vom Hersteller angegebenen beheizten Volumens des Ofens gemessen. Sobald dieser seine Solltemperatur erreicht hatte, zog man dafür das oben erwähnte Thermoelement sukzessive mit ausreichend Zeit zum Temperaturengleich vom Zentrum des Ofens in ständigem Kontakt mit dem Keramikrohr nach außen. Dabei ergaben sich Temperaturprofile, die darauf schließen lassen, daß sämtliche

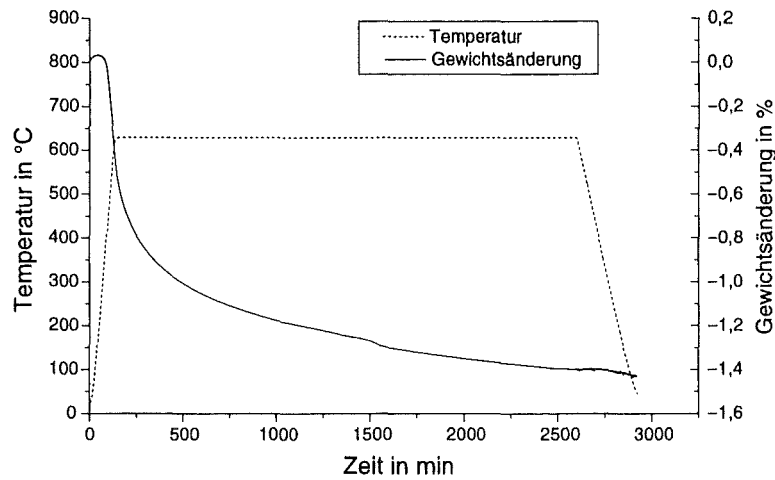


Abbildung 3.12: Thermogravimetrische Messung des Entladevorgangs einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Probe in Argonatmosphäre, Gewichtsänderung gegen Zeit

Proben im Ofen mit weniger als 1 % Abweichung nach außen denselben Temperaturen ausgesetzt waren.

3.4.2 Beladen im konventionellen Ofen

Derselbe Rohofen, der für die Entladeprozesse eingesetzt worden war, wurde auch zum konventionellen Beladen der Proben verwendet. Um in den $\approx 5,5$ l Volumen des Quarzglasrohrs eine möglichst reine Sauerstoffatmosphäre zu gewährleisten, wurde diese vor jedem Beladevorgang noch bei Raumtemperatur zehn Minuten lang mit reinem Sauerstoff geflutet, danach über einen Durchflußmesser ein Volumenstrom von ≈ 150 ml/min eingestellt. Dieser war so gering zu wählen, um zwar den Austauschprozessen an der Probe ausreichend Sauerstoff zur Verfügung zu stellen, gleichzeitig aber die Temperaturgradienten durch Wärmetransport des strömenden Prozeßgases zu minimieren.

Die Proben befanden sich erneut auf rechteckigen Platten aus Aluminiumoxid-Tiegelmaterial mittig in der beheizten Zone des Ofens. Es wurden nie mehr als zwei Proben gleichzeitig beladen, um Temperaturgradienten weitestgehend auszuschließen und eine zum Millimeterwellenbeladen möglichst vergleichbare Situation zu schaffen.

Ein Beladeprozess besteht aus einer Aufheizphase mit konstanter Heizrate und einer anschließenden Haltezeit bei der vorgegebenen Temperatur, um einen bestimmten x -Wert zu erreichen. Wie in Abb. 3.11 zu sehen, erreicht der Sauerstoffgehalt von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei einer reinen O_2 -Atmosphäre erst für Temperaturen $T \leq 500$ °C eine große Annäherung an den Maximalwert $x = 7$. Da die Sauerstoffdiffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nach [61] exponentiell von der Temperatur T abhängt, erreicht man mit möglichst hohen Temperaturen die

kürzesten Beladezeiten:

$$x \sim \operatorname{erfc} \left(\frac{d}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \text{Gehalt des Sauerstoffs}^4$$

abhängig von der Tiefe d und der Zeit t mit

$$D \sim e^{-\frac{W}{kT}} \quad \text{Diffusionskoeffizient}$$

abhängig von T , W : Aktivierungsenergie, Boltzmann-Konstante k .

Es wurde eine Prozeßkurve gewählt, die eine Haltezeit bei 500 °C enthält, da so ein möglichst vollständiges Beladen erreicht werden kann. Die Aufheizphase wurde so kurz wie möglich gehalten, um den Großteil des Beladevorgangs während der geregelten Bedingungen der Haltephase durchzuführen, in der sich die Probe auch eher im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet.

Da die Millimeterwellenheizung insbesondere bei guter Ankopplung, die bei YBCO gegeben ist, wesentlich höhere Heizraten erlaubt als der konventionelle Röhrenofen, die Prozeßkurven aber dieselben sein müssen, war dessen maximale Heizrate von 20 K/min der begrenzende Faktor.

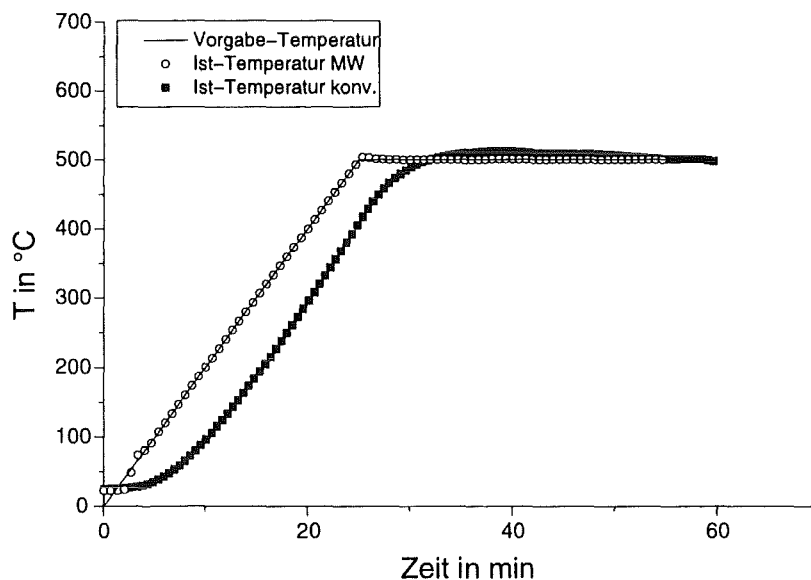


Abbildung 3.13: Temperaturverlauf während eines Beladeprozesses im konventionellen und im Millimeterwellenofen

In Abb. 3.13 ist das vorgegebene und das tatsächlich gemessene Temperaturprofil des konventionellen Ofens dargestellt. Man sieht gut die Differenz zwischen der Soll- und der gemessenen Isttemperatur. Im Vergleich zum besser regelbaren Millimeterwellenofen tritt am Anfang der Haltephase eine stärkere Überschreitung des gewünschten Wertes von 500 °C

⁴es gilt: $\operatorname{erfc} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-t^2} dt$

ein. Diese nimmt jedoch kaum mehr als 10 K und damit 2 % des Regelwertes an und klingt innerhalb von etwa 20 min ab. Starke Einflüsse auf die erhaltenen Ergebnisse sollten also auszuschließen sein. Bei spätere Beladungen konnte diese Überschreitung noch reduziert werden. Um das verzögerte Ansetzen der Aufheizkurve der Probe im Vergleich zum Millimeterwellenbeladen zu kompensieren, wurde die Haltephase noch um 5 Minuten verlängert.

3.4.3 Millimeterwellenbeladen

Der Beladeprozess unter Millimeterwellen wurde mit derselben Isolation und den SiC-Suszeptoren wie das Sintern aus Abschnitt 3.3.4 durchgeführt. Auch die Sauerstoffatmosphäre wurde durch Abpumpen und Fluten, wie oben dargestellt, erzeugt und der Durchfluß auf $43,4 \text{ cm}^3/\text{min}$ eingestellt. Dabei wurde der Sauerstoff während des Beladeprozesses durch das Keramikrohr in der Isolation direkt über die Probe geleitet. Der Prozess selbst fand mit denselben Temperaturvorgaben wie der konventionelle Beladeprozess statt. Wegen der höheren Regelungsgenauigkeit entsprechen die Temperaturkurven allerdings genauer den Vorgaben (s. Abb. 3.13).

Bei der Entnahme und Abkühlung der beladenen Probe aus dem Ofen wurde versucht, angesichts der kurzen verwendeten Beladeweiten von 30 min die Unterschiede zwischen dem konventionellen und Millimeterwellenbeladen so gering wie möglich zu halten.

Eine Schockabkühlung auf Raumtemperatur oder darunter, wie zum Beispiel durch Abschrecken in flüssigem Stickstoff, war leider nicht möglich, da bei den dort auftretenden Temperaturgradienten in den verhältnismäßig großen Proben thermische Spannungen zu Beschädigungen führen.

Der Entnahmeprozess, der direkt nach Ende der Haltephase mit dem Öffnen des jeweiligen Ofens zur Umgebungsluft hin begann, wurde jedoch möglichst zügig gestaltet und der Temperaturverlauf an der Probe dabei überwacht. So konnte nach dem konventionellen als auch dem Millimeterwellenbeladen eine Abkühlung in ca. 25 min auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und danach weiter auf Raumtemperatur gewährleistet werden.

3.5 Probenpräparation

Die Herstellung der Grünlinge durch Pulverkompaktierung sowie die anschließenden Schrumpfungen bei den Sintervorgängen erlauben es nicht, eine Probengeometrie mit zuverlässig weniger als 0,1 mm Fehler zu den gewünschten Maßen zu erzeugen. Vor allem an den Kanten der Proben kommt es zu Ausbrüchen, und die Oberflächen sind immer uneben, zueinander nicht planparallel und oft auch gewölbt.

Um die in Abschnitt 2.5 beschriebenen Messungen reproduzierbar durchführen zu können, ist es jedoch notwendig, die Probenoberflächen möglichst planparallel zu erzeugen [22]. Und um bei den lichtmikroskopischen Untersuchungen gemäß Abschnitt 1.3 aussagekräftige Bilder zu erhalten, müssen die Probenoberflächen ebenfalls nachträglich bis auf Unebenheiten im Mikrometerbereich geglättet werden.

Hierfür wurde hauptsächlich eine auf YBCO angepasste Schleif- und Polierprozedur verwendet, bei der die Proben maschinell mit regelbarer Kraft oder manuell auf eine mit fester Geschwindigkeit rotierende Scheibe gepreßt werden. Dieses Verfahren ist im Vergleich zum Sägen, das für einige Querschnitte auch eingesetzt wurde, zwar insbesondere beim Abschleifen großer Probenvolumina eine verhältnismäßig langwierige und aufwendige

Technik, erlaubt aber genaue Kontrolle über den Materialabtrag und bei der Politur sehr ebene Oberflächen.

Das Abschleifen der Proben erfolgte mit handelsüblichen Siliziumkarbid-Schleifscheiben von einer 320er-Körnung für starken Materialabtrag bis hinab zu 2400er-Körnung als Vorbereitung für das Polieren. Hiermit können Unebenheiten bis hinab zu etwa $10\ \mu\text{m}$ beseitigt werden, was für eine zuverlässige Oberflächenwiderstandsmessung und damit reproduzierbare Informationen über den Sauerstoffgehalt bereits ausreichend war. Um ein möglichst gleichmäßiges Abschleifen der Proben zu gewährleisten, wurden sie auf die mit 150 Umdrehungen pro Minute laufende Schleifscheibe gepreßt, während die Halterung, in der sie sich befanden, entgegen der Laufrichtung rotierte. Um Planparallelität zu gewährleisten, wurden beide Seiten der Proben maschinell eben geschliffen und insbesondere bei den tiefenabhängigen Messungen nochmals durch gezielten manuellen Andruck sowie Überprüfung des Abtrages mittels einer Meßuhr über die Oberfläche der Probe verteilt bis auf weniger als $0,05\ \text{mm}$ Verkippung nachbearbeitet.

Als Schmiermittel und um den Abtrag wegzuspülen, diente Isopropanol, da mit den gebräuchlichen wasserhaltigen Schmierstoffen der Metallographie eine Reaktion befürchtet werden mußte. Eine Degradation durch den Kontakt mit dem Alkohol konnte in den durchgeführten Messungen nicht festgestellt werden.

Einige Querschnitte kleinerer Proben, vornehmlich beim Testlauf mit verschiedenen Sinterparametern verwendet, wurden in Araldit, ein Kunstharz, eingebettet, um in den Schleif- und Poliermaschinen bearbeitet werden zu können und anschließend mikroskopische Aufnahmen möglich zu machen. Da das Harz sehr zähflüssig ist, konnte es nicht tief in die Poren eindringen und diente somit rein zur Fixierung des kleinen Probenkörpers, ohne seine innere Struktur zu beeinflussen.

Da beim Poliervorgang kein merklicher Abtrag stattfand, die Planparallelität also nicht weiter beeinträchtigt wurde, erfolgte das Polieren ausschließlich maschinell in der oben geschilderten Anordnung. Es wurden Textilscheiben aus Filz, Samt oder Kunstfaser eingesetzt, die mit Polierpaste oder auch Sprays eingelassen wurden, welche Diamantpartikel bestimmter Größe enthielten. So konnten in mehreren Polierschritten mit zunehmend feineren Körnungen Unebenheiten bis hinab auf $1\ \mu\text{m}$ beseitigt werden.

3.6 Die hergestellten Proben

Nach den obigen Angaben wurden die Proben in Tabelle 3.2 zur tiefenabhängigen Messung des Sauerstoffgehaltes hergestellt. Es wurden sowohl konventionell- als auch millimeterwellengesinterte Proben immer paarweise mit denselben Prozeßparametern gefertigt. Die Sintertemperaturen wurden aufgrund von Versuchen zum Sintern (s. Kapitel 4) bei den konventionell gefertigten Proben durchweg niedriger gewählt, da dort in der verwendeten Sinteranordnung bereits bei $940\ ^\circ\text{C}$ eine hohe Verdichtung der Probe einsetzte. Beim Millimeterwellensintern waren dahingegen Temperaturen ab $960\ ^\circ\text{C}$ nötig. Dieser Effekt läßt sich jedoch, wie später noch beschrieben, primär auf Unterschiede in der Temperaturmessung zurückführen.

Die notwendige Haltezeit hingegen ist beim konventionellen Sintern deutlich länger als bei den Prozessen mit Millimeterwellenheizung. Die niedrigen Dichten von YBCO₂_26 und YBCO₂_30 lassen sich möglicherweise dadurch erklären, daß beide Proben an Luft gesintert wurden und deshalb nicht so gut beladen waren. Nach den Be- und Entladeprozessen

für Kapitel 5 waren ihre Dichten jedoch mit denen von YBCO2_37 und YBCO2_38, die ansonsten gleich hergestellt worden waren, vergleichbar.

Probe	T_{Sinter} in °C	t_H in min	Gründichte		Sinterdichte		Sint.	Bel.
			in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	in % TD	in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	in % TD		
YBCO2_26	960	120	4,21	65,97	5,94	92,99	MW	MW
YBCO2_30	960	120	4,14	64,85	5,89	92,35	MW	konv.
YBCO2_28	970	120	4,15	65,01	6,13	95,97	MW	MW
YBCO2_29	970	120	4,13	64,65	6,12	95,80	MW	konv.
YBCO2_37	960	120	4,14	64,85	6,08	95,26	MW	MW
YBCO2_38	960	120	4,14	64,85	6,07	95,03	MW	konv.
YBCO2_40	950	600	4,15	65,09	6,15	96,38	konv.	konv.
YBCO2_41	950	600	4,16	65,13	6,16	96,43	konv.	MW
YBCO2_44	940	600	4,16	65,14	6,00	93,93	konv.	konv.
YBCO2_45	940	600	4,15	65,05	6,01	94,20	konv.	MW

Tabelle 3.2: Zur tiefenabhängigen ρ_s -Messung und Gefügeuntersuchung hergestellte Proben (T_{Sinter} : Sinterdauer, t_H Dauer der Haltephase, % TD: Anteil von theoretischer Dichte in Prozent)

Kapitel 4

Untersuchung der Auswirkungen unterschiedlicher Sinterparameter

Die Auswirkungen unterschiedlicher Prozeßparameter bei der Herstellung der YBCO-Proben im Millimeterwellenofen wurden durch Dichtebestimmungen und lichtmikroskopische Aufnahmen der Gefüge an verschiedenen Proben untersucht. Neben Variation der Haltezeit und der Sintertemperatur der millimeterwellengesinterten Proben wurden auch einige Proben, wie in Abschnitt 3.3.4 beschrieben, konventionell gesintert und zum Vergleich herangezogen.

Als Prozeßkurve wurde die in Abb. 4.1 aufgeführte Vorgabe verwendet. Die Aufheizraten wurden dabei konstant gehalten und nur die Sintertemperatur und die Dauer der Haltephase variiert.

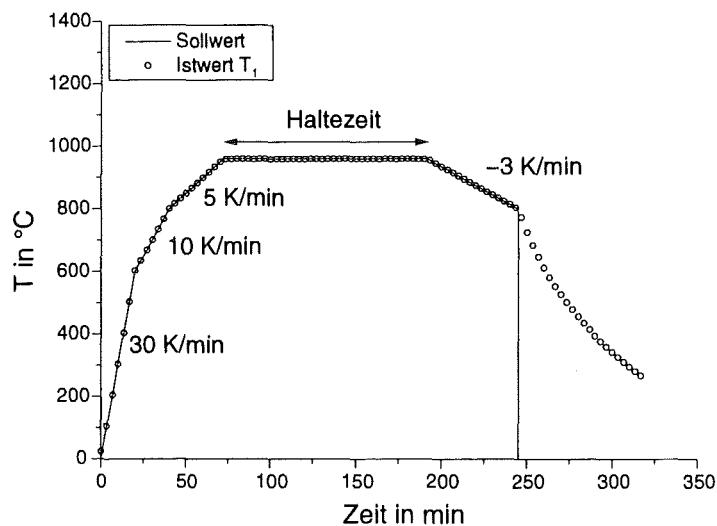


Abbildung 4.1: Sollwertkurve für einen exemplarischen Sinterprozeß (960 °C, 120 min Haltedauer) mit unter der Probe am Thermoelement T_1 (s. Abb. 3.9) gemessener Temperatur T

4.1 Variation der Haltedauer

Zur Untersuchung des Einflusses der Haltezeit t_h wurden die Proben im Aufbau aus Abb. 3.9 gesintert. Hierbei wurden durchweg mit einer 50 mm Preßmatritze hergestellte Proben verwendet, die gesintert ca. 41 mm Durchmesser hatten. Die Höhe der gesinterten Proben lag im Anschluß zwischen 4 mm und 6 mm, für die Gefügeuntersuchungen wurden sie noch vor der Dichtemessung plangeschliffen und poliert.

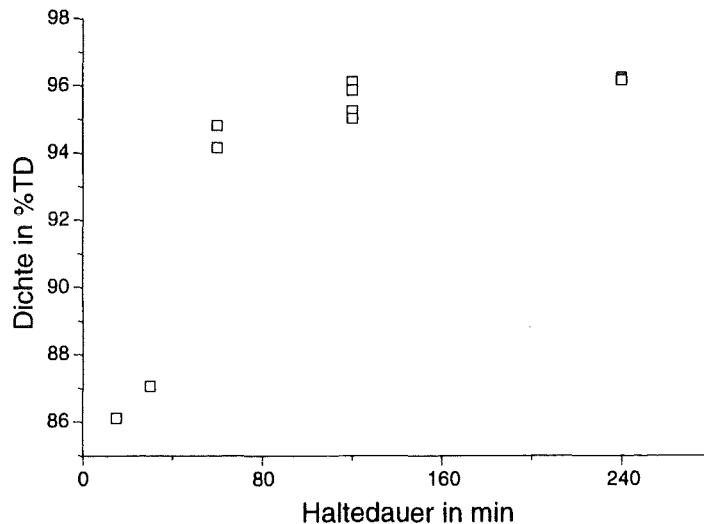


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Dichte von der Haltedauer bei Proben mit ca. 41 mm Enddurchmesser

In Abb. 4.2 sind die bei verschiedenen Haltezeiten erreichten Dichten aufgetragen. Die Probe mit 60 min Haltezeit ist deutlich dichter als ihr Vorgänger mit 30 min. Danach stabilisiert sich die Dichte weitestgehend bei einem Wert um 96 %TD (theoretische Dichte) und nimmt mit zunehmender Sinterzeit nur noch geringfügig zu.

Ferner ist es interessant, auch die Streuung der Einzelmessungen zu berücksichtigen, die bei den Werten von 120 min bis zu 1 %TD ausmachen, bei 240 min aber nur mehr gering ist. Eine Ursache dafür ist, daß sich mit einer leichten Erhöhung der Dichte bei den längeren Haltezeiten auch die offenen Porositäten geschlossen haben, wodurch die Dichtemessungen zuverlässiger werden. Darüber hinaus nivellieren sich z. B. durch Variationen in der Isolation verursachte Anfangsschwankungen der Heizraten in einem längeren Zeitraum besser aus.

Allen hier gesinterten Proben gemeinsam ist die Ausbildung von Mikrorissen an der Oberfläche während des Sinterns (s. Abb. 4.3). Dieser Effekt ist sowohl bei den konventionell als auch bei den millimeterwellenbeladenen Proben zu beobachten. Man erhält eine Struktur von bis zu 30 μm breiten Rissen. Diese bedeckt „schollenartig“ weitestgehend gleichmäßig die gesamte Probenoberfläche und je mehr von der Probe abgetragen wird, um so größer werden diese Schollen und um so weniger zahlreich die Risse. Bei millimeterwellengesinterten Proben waren sie nach 1 mm Abtrag weitestgehend verschwunden. Bei zwei der konventionell gesinterten Proben ließen sie sich jedoch noch mehr als einen

weiteren Millimeter innerhalb der Probe gut erkennen (s. Abschn. 5.4), so daß zu vermuten ist, daß sie die gesamte Probe durchziehen. Höchstwahrscheinlich handelt es sich hierbei um Spannungsrisse, die während des Sinterprozeß durch starke Temperaturunterschiede zwischen Oberfläche und Probeninnerem entstehen. Da sie auch bei den konventionell gesinterten Proben mit langsamen Heizraten in Erscheinung treten, sind sie möglicherweise Resultat des schnellen Abkühlvorgangs.

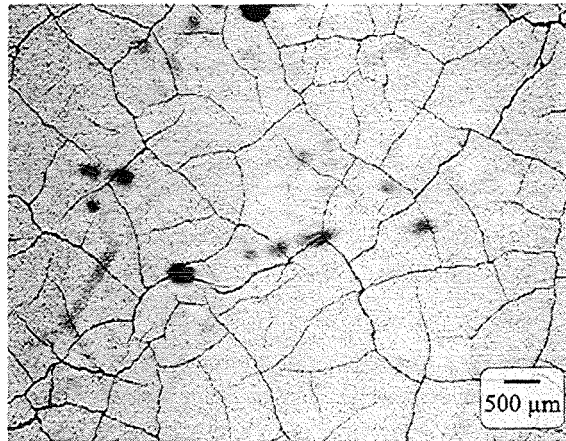


Abbildung 4.3: Rißstruktur in der Probenoberfläche von YBCO₂_44; die dunklen Flecken sind Artefakte vom Objektiv des Mikroskops

Ein deutliches Zeichen für das Vorhandensein der orthorhombischen Phase ist die Ausbildung sogenannter *Verzwilligungen*. Sie entstehen bei der Umwandlung der tetragonalen in die orthorhombische Phase durch den Abbau von Gitterspannungen und sind bei lichtmikroskopischen Aufnahmen in polarisiertem Licht ab einer Korngröße von ca. 10 µm deutlich als Streifenmuster zu erkennen. Je nach Orientierung der c-Achse des Kornes sieht man ein Schnittbild durch die diagonal zu den a- und b-Achsen laufenden Zwillingslinien, wie es in Abb. 4.4 zu erkennen ist. Sieht man diese also orthogonal aufeinanderstossen, verläuft die c-Achse des entsprechenden Kornes gerade senkrecht, sieht man nur eine Zwillingsrichtung, läuft sie parallel zur Bildebene.

Ein anderes visuell erkennbares Indiz für die stärkere Sauerstoffbeladung der Körner, selbst wenn sie keine Zwillingsstrukturen aufweisen, ist der höhere Kontrast zwischen den einzelnen, im polarisierten Licht betrachteten Kristalliten und eine Veränderung der Farbe zum Bläulichen hin, die im Vergleich zum unbeladenen Material auffällt. Auf den angefertigten Schwarzweißaufnahmen ist der höhere Kontrast allerdings nur schwer zu erkennen.

4.2 Variation der Sintertemperatur

Um die Auswirkungen veränderter Sintertemperaturen zu untersuchen wurden drei leicht unterschiedliche Probenarten verwendet:

- Proben mit 30 mm Durchmesser, die in einer kleineren Matrize gepreßt wurden.
- Probensegmente mit ca. 20 mm Radius und 45° Ausschnittwinkel, ähnlich dem in Abschnitt 3.4.1 für die Thermogravimetrie eingesetzten. Sie wurden vor dem Sintern durch Zersägen eines Grünlings für 41 mm Proben erzeugt.

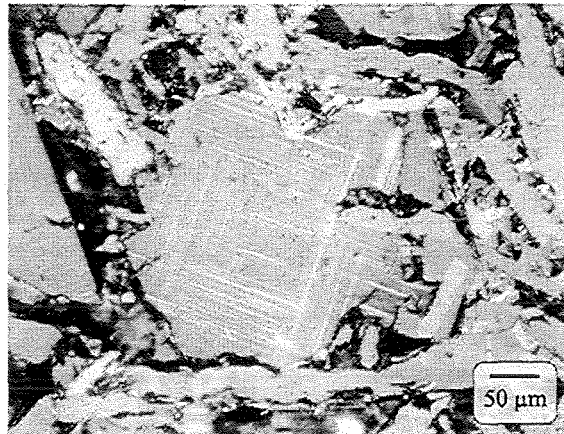


Abbildung 4.4: Korn mit Verzwilligungen, mit Polarisationsfilter im Randbereich von YBCO₂_40 aufgenommen

- Proben mit 41 mm Durchmesser, die gleich gefertigt waren, wie die auch für die Untersuchungen der Variation der Sinterdauer und später für die tiefenabhängigen Messungen der Diffusion verwendeten Exemplare. Zum Teil stammen Meßpunkte auch direkt von Proben, die in Kapitel 5 dann weiter verwendet wurden.

Darüber hinaus waren sämtliche Parameter bei der Fertigung wie Preßdruck oder Aufheizkurve der Proben jedoch dieselben wie in Kapitel 3.

4.2.1 Auswirkungen auf die Dichte

Die Sinterversuche bei den unterschiedlichen Haltezeiten mit den oben angeführten Proben ergaben die in Abb. 4.5 dargestellten Ergebnisse.

Wie in Abschnitt 4.1 bei den Auswirkungen der Sinterdauer schon angesprochen, ist auch hier bei Punkten mit mehreren Meßwerten eine Streuung von bis zu 1 %TD zu sehen. Auffällig ist noch die im Vergleich zu der Streuung unter den 41 mm-Proben recht starke Abweichung der gesinterten Probensegmente bei 950 °C und 960 °C hin zu niedrigeren Dichten. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die kleineren Segmente in einer kompakter aufgebauten Isolation gesintert wurden und deshalb die Temperaturgradienten zwischen Probe und Thermoelement insgesamt etwas kleiner gewesen sind. Hierdurch regelte die Steuerung die Heizleistung des Ofens herunter, und die Probe erfuhr effektiv eine niedrigere Sintertemperatur als in den Versuchen mit den 41 mm Proben. Sie erreichte damit wohl auch nur eine etwas geringere Dichte.

Ansonsten ergibt sich für die weitere Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur ein Ergebnis, wie es zu erwarten gewesen ist: Auf einen steilen Anstieg der erreichten Dichten (hier zwischen 920 °C und 950 °C) folgt ein Bereich beinahe konstanter Dichte, in dem das Kornwachstum dominiert.

4.2.2 Unterschiede in der Gefügestruktur

Betrachtet man die Gefügestrukturen der bei 960 °C (Abb. 4.6) und 940 °C (Abb. 4.7) jeweils 120 min lang millimeterwellengesinterten Proben, fällt zum einen das starke Kornwachstum hin zur höheren Temperatur auf, das man besonders auf den mit Polarisations-

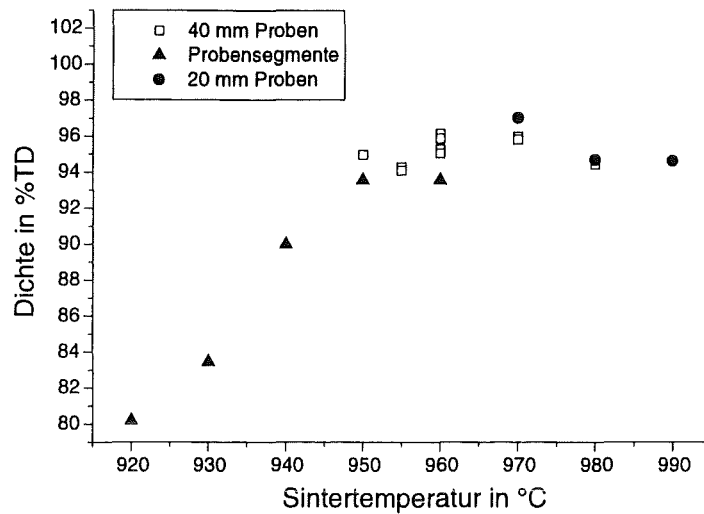
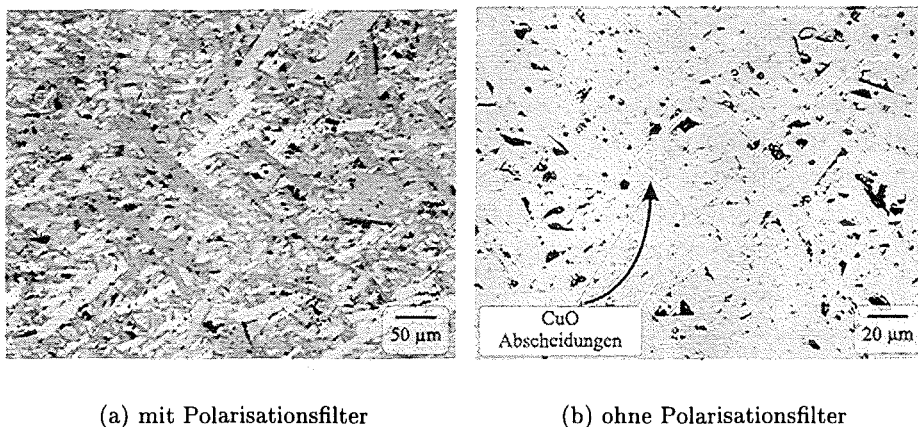


Abbildung 4.5: Abhängigkeit der Dichte von der Sintertemperatur bei verschiedenen millimeterwellengesinterten Proben



(a) mit Polarisationsfilter

(b) ohne Polarisationsfilter

Abbildung 4.6: Gefügestruktur einer bei 960 °C millimeterwellengesinterten Probe

filter aufgenommenen Bildern gut sieht. Bei den untersuchten Proben mit Sintertemperaturen über 960 °C ist kein wesentliches Kornwachstum mehr festzustellen gewesen. In Übereinstimmung mit den Dichtemessungen tritt also in diesem Temperaturbereich der Hauptanteil des Kornwachstums auf.

Ausbrüche der Körner sind auf diesen Bildern als scharfkantige schwarze Bereiche zu erkennen, Porositäten erscheinen eher gerundet.

Die Fremdphasen CuO und die Y211-Phase sind in lichtmikroskopischen Aufnahmen noch mit deutlich höherer Empfindlichkeit als bei Röntgendiffraktometermessungen festzustellen [62]. Beim verwendeten Pulver und steigenden Sintertemperaturen findet man jedoch nur CuO als weiß reflektierende Flecken, wohingegen die 211-Phase als im Auf-

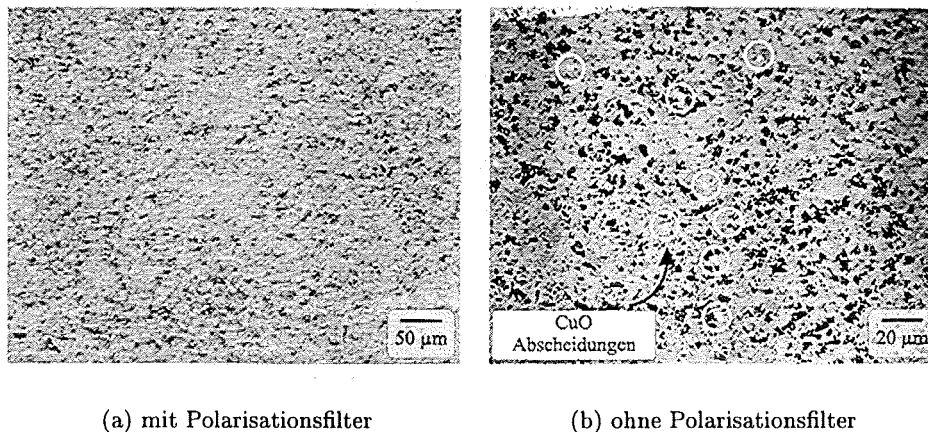


Abbildung 4.7: Gefügestruktur einer bei 940 °C millimeterwellengesinterten Probe

licht deutlich dunkelgrün schimmernde Ablagerung nicht auftritt. Zwar konnte mit zunehmenden Sintertemperaturen ein Zerlaufen der anfangs ebenfalls kornförmigen CuO-Ablagerungen entlang der Korngrenzen beobachtet werden, jedoch kein Wachstum oder auch eine anteilmäßige Zunahme am Gesamtmaterial. Möglicherweise handelt es sich bei den Ablagerungen um Auswirkungen des leichten Cu-Überschusses, der bereits im Ausgangspulver besteht.

Während diese Einschlüsse bei 940 °C noch lokalisiert als kleine weiße Punkte im Gefüge zu erkennen sind, zerlaufen sie bei 960 °C entlang der Korngrenzen. Dies kann sich begrenzend auf das Kornwachstum auswirken. Kleinere Körner wären zwar für eine Optimierung der supraleitenden Eigenschaften von Vorteil (s. Abschn. 3.3.2), doch verschlechtert das CuO an den Korngrenzen die Weak links wahrscheinlich stark, so daß allzu hohe Sintertemperaturen nicht wünschenswert sind (s. a. Ergebnisse von E. Keskin [22]).

4.3 Vergleich zum konventionellen Sintern

Da der dafür eingesetzte konventionelle Ofen erst gegen Ende der experimentellen Arbeiten zur Verfügung stand, wurden nur vier Proben bei zwei verschiedenen Sintertemperaturen gefertigt und untersucht.

Es wurde die in Abb. 4.8 angegebene Prozeßkurve für den Sinterprozeß eingesetzt. Sie entspricht der von E. Keskin [22] zum Sintern seiner Proben verwendeten, allerdings wurde in reinem O₂ und nicht in Luft gesintert sowie die Abkühlrate nicht auf 3 K/h beschränkt. Sie war mit zuerst 3 K/min und anschließendem freien Abkühlen so gewählt wie beim Millimeterwellenaufbau. Da der Hybridofeneinsatz (s. Abschn. 3.3.4), in dem gesintert wurde, auch eine dem Millimeterwellenaufbau ähnlich geringe Wärmekapazität besitzt, verlief das Abkühlen somit ähnlich schnell.

In Abb. 4.9 und 4.10 sind lichtmikroskopische Schlifffbilder von konventionell und millimeterwellengesinterten Proben aufgeführt. Man sieht im Vergleich, daß die konventionell gesinterte Probe bei niedrigeren gemessenen Sintertemperaturen als die millimeterwellengesinterte in ihrer Außenschicht bereits stärkeres Kornwachstum aufgrund der längeren Haltezeit von 10 h aber möglicherweise auch höherer Temperaturen aufzeigt. Dies ist, wie

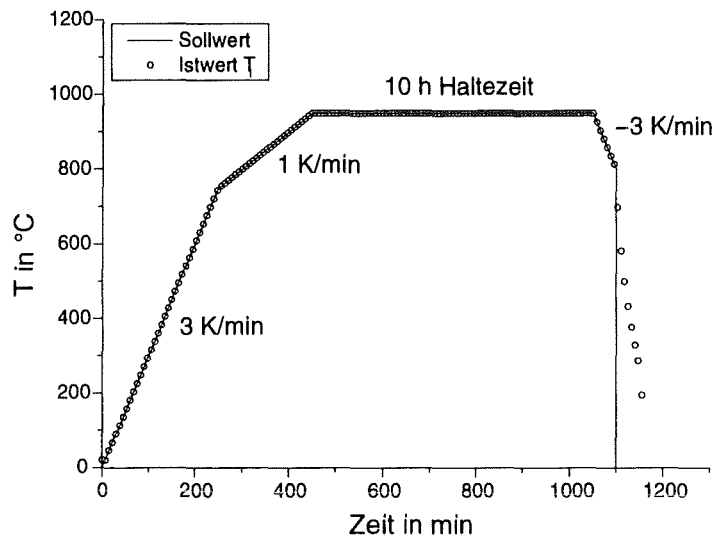


Abbildung 4.8: Sollwertkurve für den konventionellen Sinterprozeß (950 °C, 10 h Länge) mit der gemessenen Ofentemperatur T

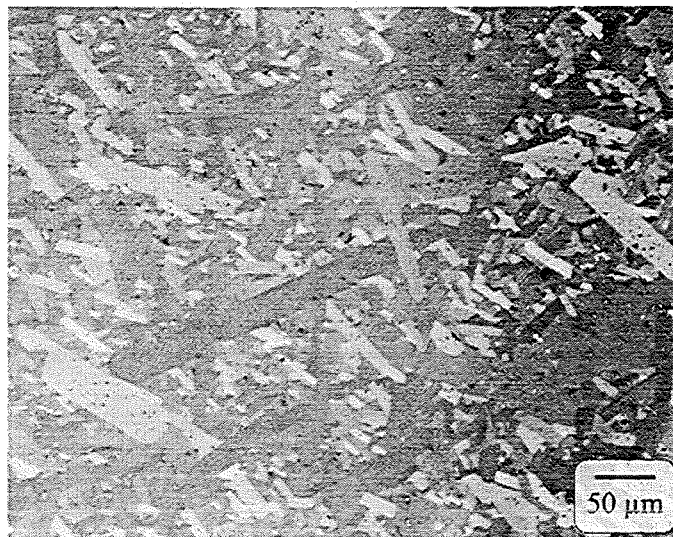
auch die Dichteverteilung der in anderer Isolationsanordnung gesinterten Probensegmente aus Abschnitt 4.2.1, ein Hinweis darauf, daß die Temperaturmessung beim Millimeterwellensintern von der Anordnung der Isolation und der Proben abhängig ist.

Von diesem Standpunkt aus ist zu vermuten, daß die 20 K mehr, welche die millimeterwellengesinterte Probe benötigte, um ähnliche Gefügeeigenschaften aufzuweisen, weitestgehend durch den oben beschriebenen Temperaturgradienten verursacht wurden. Beobachtungen wie in [18], wo beim Mikrowellensintern von YBCO dieselben Ergebnisse wie bei konventionellen Versuchen mit bis zu 40 K niedrigeren Temperaturen erreicht werden konnten, können hier nicht bestätigt werden.

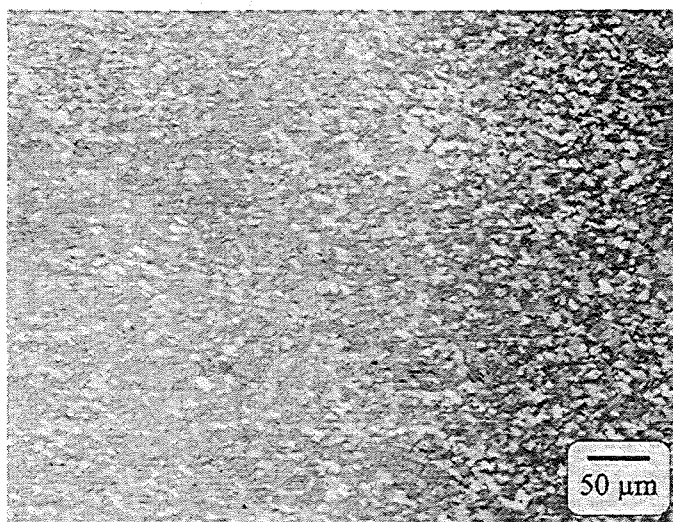
Dahingegen erkennt man aber im Außenbereich der millimeterwellengesinterten Probe YBCO2_38 zwar relativ zum Innenbereich gesehen kleinere Körner, allerdings sind die Unterschiede nicht so groß wie für die konventionell gesinterte YBCO2_39. Auch das deutet auf ein gleichmäßiges Heizen der Probe während des Sinterns hin.

Eine Erklärungsmöglichkeit dafür, daß trotz der schnell sinkenden Eindringtiefe für Millimeterwellen bei zunehmender Verdichtung von YBCO die Probenbereiche dieselbe Temperatur erreichen, schlagen Binner et al. [16,21] vor. Durch die Erhöhung der Leitfähigkeit von YBCO bei hohen Temperaturen und Materialdichten und den damit verbundene Abfall der Eindringtiefe der Mikrowellen, können Bereiche, sobald sie gesintert wurden, nicht mehr geheizt werden. So wandert eine heiße Zone durch die Probe, die alle Bereiche mehr oder weniger derselben Sintertemperatur aussetzt. Daß in den hier gemachten Versuchen auch bei längeren Sinterzeiten ein gewisser Unterschied zwischen der Kornstruktur im inneren und im äußeren Probenbereich bestehen bleibt, ließe sich noch durch die stärkeren Wärmeverluste an der Probenoberfläche erklären.

Da die Eindringtiefe bei YBCO aber sehr schnell mit steigender Temperatur fällt und dies bei Millimeterwellen noch stärker zum tragen kommt als bei den in [21] eingesetzten



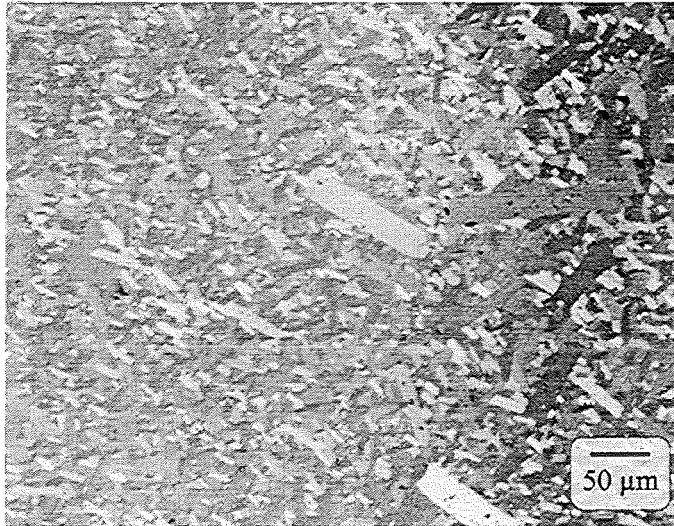
(a) nahe Probenrand



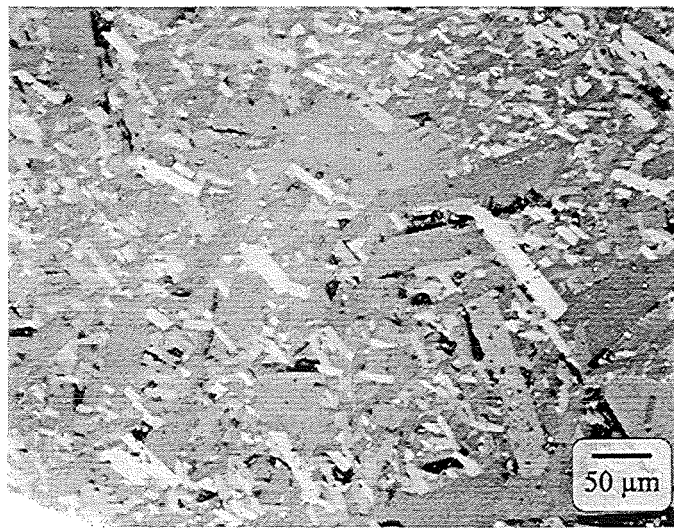
(b) ca. 10 mm von Probenrand

Abbildung 4.9: Gefügestruktur der konventionell bei 940 °C gesinterten Probe YBCO₂_44, ca. 1,5 mm abgeschliffen, Aufnahme mit Polarisationsfilter

2,45 GHz, würde man vermuten, eine sehr scharfe Grenze zwischen gesinterten und ungesinterten Bereichen sehen zu können. Dieser Fall ist jedoch bei den hier beobachteten Proben nie aufgetreten.



(a) nahe Probenrand



(b) Probenmitte

Abbildung 4.10: Gefügestruktur der bei 960 °C millimeterwellengesinterten Probe YBCO2_38, ca. 0,8 mm abgeschliffen, Aufnahme mit Polarisationsfilter

Kapitel 5

Untersuchungen zur Sauerstoffdiffusion bei konventionellem und mm-Wellenbeladen

5.1 Die untersuchten Proben

Die tiefenabhängige Untersuchung der Sauerstoffdiffusion in YBCO wurde an Proben mit 41 mm Durchmesser durchgeführt. Dafür wurden in mehreren Paaren je zwei Proben mit denselben Prozeßparametern hergestellt, eine davon belud man anschließend, wie in Abschnitt 3.4.3 dargestellt, im Millimeterwellenofen, die andere wie in Abschnitt 3.4.2 im konventionellen Ofen.

Besonderer Wert wurde bei der Herstellung und Präparation darauf gelegt, mit beiden Proben eines Paares immer dieselben Prozeßschritten durchzuführen. Soweit das möglich war, z. B. beim Entladen im Rohrofen, wurden die Vorbereitungsschritte gleichzeitig an ihnen ausgeführt.

5.1.1 Entladevorgänge

Die Proben YBCO2_26, YBCO2_30, YBCO2_28 und YBCO2_29 wurden über 6120 min (4,25 d) bei einer Vorgabetemperatur von 750 °C im Rohrofen unter Argon entladen. Dies entspricht gemäß der in Abschnitt 3.4.1 aufgeführten Kalibrationsmessungen in etwa einer Temperatur von 720 °C an der Probe. Nach diesem Prozeß war der Oberflächenwiderstand nicht mehr zu messen, da er über dem Wert von $\rho_s \approx 100 \text{ m}\Omega\text{cm}$ lag, und die Dichten hatten sich wie in Tabelle 5.1 aufgeführt geändert.

Um auszuschließen, daß das Halten dieser Temperatur über einen längeren Zeitraum möglicherweise Änderungen in der Gefügestruktur nach sich zieht, wurden lichtmikroskopische Untersuchungen angestellt. Zwar waren dabei keine Gefügeänderungen zu erkennen, dennoch wurde der Versuch unternommen, bei niedrigeren Haltezeiten und Temperaturen ähnliche Entladezustände zu erzeugen.

Um zu untersuchen, bei welchen Prozeßparametern die Proben möglichst gleichmäßig und vollständig entladen werden, wurden an der mit 960 °C über 240 min gesinterten Probe

Probe	Sinterdichte		Dichte nach Entladen	
	in $\frac{g}{cm^3}$	in %	in $\frac{g}{cm^3}$	in %
YBCO2_26	5,94	92,99	5,92	92,82
YBCO2_30	5,93	92,90	5,89	92,35
YBCO2_28	6,13	95,97	6,00	93,94
YBCO2_29	6,12	95,80	6,02	94,35

Tabelle 5.1: Dichteänderung durch Entladen bei 720 °C über 6120 min in Argon

Entladetemp- eratur in °C	Entladezeit in min	Dichte in $\frac{g}{cm^3}$	Dichte in %
700	1100	6,10	95,53
640	2120	6,08	95,27
640+720	2120+2160	6,05	94,84

Tabelle 5.2: Entladeprozeß für die Probe YBCO2_35

YBCO2_35 (96,17 %TD) die in Tabelle 5.2 angegebenen Entladevorgänge durchgeführt. Anschließend war der Oberflächenwiderstand jedoch nach wie vor meßbar, und ein Abschleifen der Probe zeigte in 0,3 mm Tiefe zwar einen Anstieg gegenüber der Oberfläche, in 0,6 mm fiel der Oberflächenwiderstand jedoch bereits wieder, so daß sich vermuten läßt, daß die Probe nicht vollständig entladen war.

Bei den Proben YBCO2_37, YBCO2_38, YBCO2_40, YBCO2_41, YBCO2_44 und YBCO2_45 wurde als Kompromiß eine Haltezeit von 720 min bei 695 °C (Solltemperatur) mit anschließenden 2160 min bei 750 °C gewählt. Zwar lagen auch hier jeweils noch die Restwiderstände nach dem Entladen im meßbaren Bereich, jedoch wurde die oberste Probenschicht (ca. 0,8 mm, s. u.) abgeschliffen. Danach war der Oberflächenwiderstand zu sehr angewachsen, um mit der vorhandenen Apparatur noch gemessen werden zu können.

Außerdem wurden bei der mikroskopischen Untersuchung Bereiche in orthorhombischer Phase in größerer Tiefe der Probe nur noch am Rand gefunden. Wäre man mit einer nicht ganz entladenen Probe konfrontiert, würde man noch beladene Bereiche vornehmlich in der Probenmitte erwarten. Es liegt also nahe zu vermuten, daß die Probe im Inneren vollständig entladen war.

Die Tatsache, daß die Proben innen weiter entladen waren als in ihrer äußeren Schicht, läßt vermuten, daß eine geringe Kontamination des Ofenraumes mit Sauerstoff stattgefunden hat, der während des Abkühlvorgangs in die äußeren Probenschichten zurückdiffundieren konnte.

Der wichtigste Faktor jedoch, um eine Vergleichbarkeit der Millimeterwellen und der konventionellen Beladeprozesse zu ermöglichen, die Gleichbehandlung der Probenpaare, war auch beim Entladen durchweg gewährleistet.

5.1.2 Beladen und Nachbearbeiten der Proben

Wie bereits in Abschnitt 3.4.2 und 3.4.3 dargestellt, wurden die Proben bei 500 °C jeweils 60 min lang unter reinem Sauerstoff getempert. Die Gewichtsänderungen der konventionell und millimeterwellenbeladenen Proben sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Die von Binner, der mit 2,45 GHz arbeitet, in [21] beschriebenen Probleme, seine bereits gesinterten Proben mit Mikrowellen wieder zu erwärmen, konnten hier nicht beobachtet werden. Möglicherweise bedeutet dies, daß die kleinere Wellenlänge der verwendeten Millimeterwellen eine gleichmäßigere Oberflächenheizung der Proben gewährleistete und sie sich so innerhalb der Isolation aufwärmen konnten. Wegen der geringen Eindringtiefen des gesinterten Materials im beladenen wie im entladenen Zustand ist aber keinesfalls eine Volumenheizung zu erwarten.

Probe	Sinterdichte			Masse vor Beladung in g	Massezunahme in %
	in $\frac{g}{cm^3}$	in % TD	Beladung.		
millimeterwellengesintert					
YBCO2_26 ¹	5,94	92,99	MW	31,0912	1,56
YBCO2_30 ¹	5,89	92,35	konv.	44,2581	— ²
YBCO2_28	6,13	95,97	MW	39,2213	0,84
YBCO2_29	6,12	95,80	konv.	41,8750	0,52
YBCO2_37	6,08	95,26	MW	37,0411	0,63
YBCO2_38	6,07	95,03	konv.	39,4126	0,23
konventionell gesintert					
YBCO2_41	6,16	96,43	MW	44,1239	1,04
YBCO2_40	6,15	96,38	konv.	44,0982	0,83
YBCO2_45	6,01	94,20	MW	44,4920	0,85
YBCO2_44	6,00	93,93	konv.	44,3823	0,64

Tabelle 5.3: Massenänderung der Probenpaare beim Beladen für tiefenabhängige Messungen

Nach dem Beladeprozess wurden die Probenpaare in mehreren Abschleifschritten abgetragen, zwischen denen Oberflächenwiderstandsmessungen sowie zum Teil Diffraktometer- und lichtmikroskopische Untersuchungen erfolgten. Durch die Auflage der Probenunterseite auf einer Al₂O₃-Tiegelplatte beim Beladen ist zwar anzunehmen, daß die Sauerstoffversorgung auf dieser Seite schlechter war als auf der Probenoberseite, von der ausgehend die tiefenabhängigen Messungen erfolgten. Allerdings waren Proben aus den Sinterversuchen auch auf ihren Rückseiten gut beladen.

Für die Untersuchungen wurde nur bis maximal zum Erreichen der ungefähren Probenmitte oder bis kein Signal bei den ρ_s -Messungen mehr zu messen war, abgetragen, je nachdem welcher Fall früher eintrat. Somit vermied man weitestgehend, daß die Diffusionsprofile durch Beladung von der Probenrückseite her die Messungen von der Oberseite störend überlagerten.

¹60 min Beladezeit

²Masse nach Entladevorgang unbekannt

5.2 Ergebnisse tiefenabhängiger Messungen des spezifischen Oberflächenwiderstandes

In Abb. 5.1 bis 5.5 sind die Ergebnisse der Messungen des spezifischen Oberflächenwiderstandes ρ_s zusammengestellt. In einem Schaubild sind zum direkten Vergleich die Meßdaten jeweils der millimeterwellenbeladenen und der konventionell beladenen Probe aufgeführt. Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, wurde in den Moden TE_{011} , TE_{012} und TE_{013} gemessen. Die spezifischen Oberflächenwiderstände ρ_s der Moden sind hierbei nach dem Modell des normalen Skineffekts aus den gemessenen Oberflächenwiderständen nach Gl. (2.11) berechnet und als Meßpunkte unterschiedlicher Form eingetragen. Die eingezeichneten Linien laufen jeweils durch den Mittelwert dieser Meßpunkte.

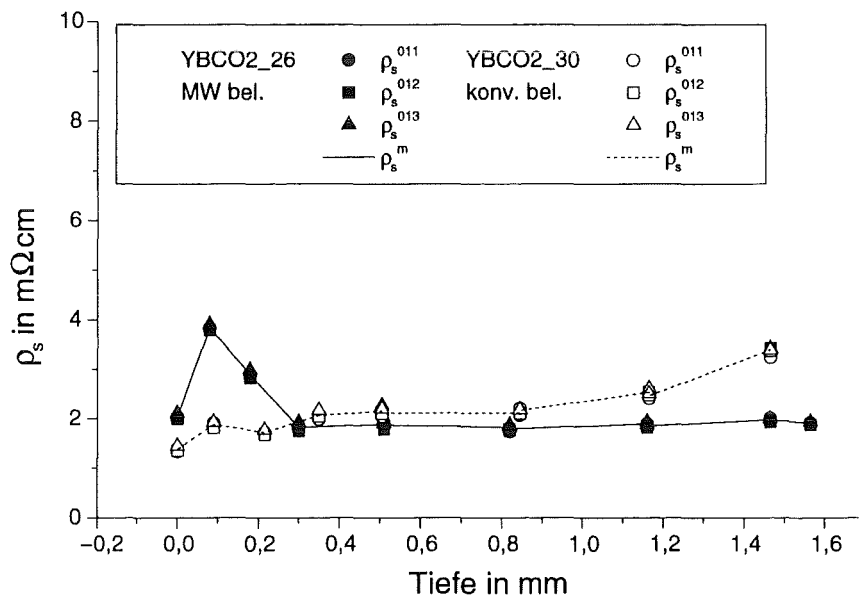


Abbildung 5.1: Tiefenabhängige ρ_s -Messungen von YBCO2_26 (millimeterwellenbeladen) und YBCO2_30 (konventionell beladen)

Die Proben YBCO2_26 sowie YBCO2_30 wurden im Rahmen des ersten Testlaufs der Meßprozedur untersucht. Sie sind aber hier mitaufgeführt, da bei der konventionell gesinterten Probe der Anstieg des Oberflächenwiderstandes mit der Tiefe noch beobachtet werden kann. Einige Parameter waren beim Beladen jedoch noch nicht optimal eingestellt. Vornehmlich war die Haltezeit im Beladeprozess mit einer Stunde nach Abschätzungen mit Werten aus [16] noch relativ lang angesetzt. Bei der millimeterwellenbeladenen Probe war die Diffusion des Sauerstoffs so weit fortgeschritten, daß kein ausgeprägter Gradient in der Sauerstoffkonzentration über das Profil der Probe hinweg mehr festgestellt werden konnte, während bei der konventionell beladenen Probe noch eine leichte Zunahme des Oberflächenwiderstandes beobachtet wurde (s. Abb. 5.1). Ein direkter Vergleich der beiden Prozesse war jedoch nicht mehr möglich, da für die millimeterwellenbeladene Probe ein Anhaltspunkt für die Tiefe des Eindringens in den Probenkörper fehlte.

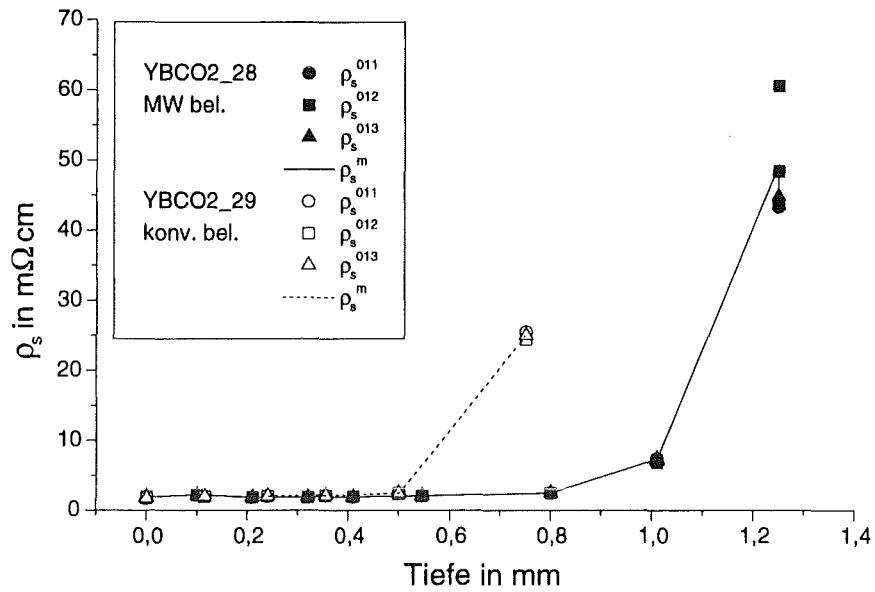


Abbildung 5.2: Tiefenabhängige ρ_s -Messungen von YBCO2_28 (millimeterwellenbeladen) und YBCO2_29 (konventionell beladen)

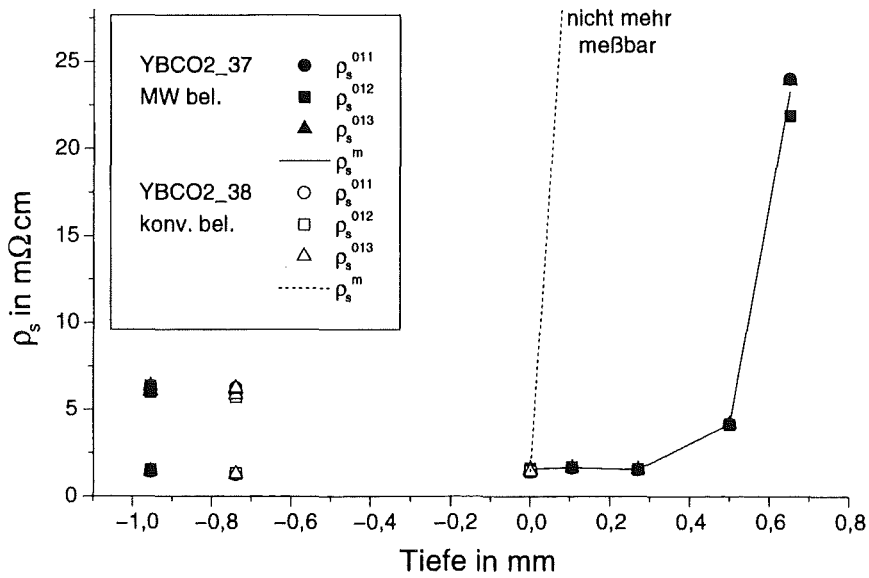


Abbildung 5.3: Tiefenabhängige ρ_s -Messungen von YBCO2_37 (millimeterwellenbeladen) und YBCO2_38 (konventionell beladen)

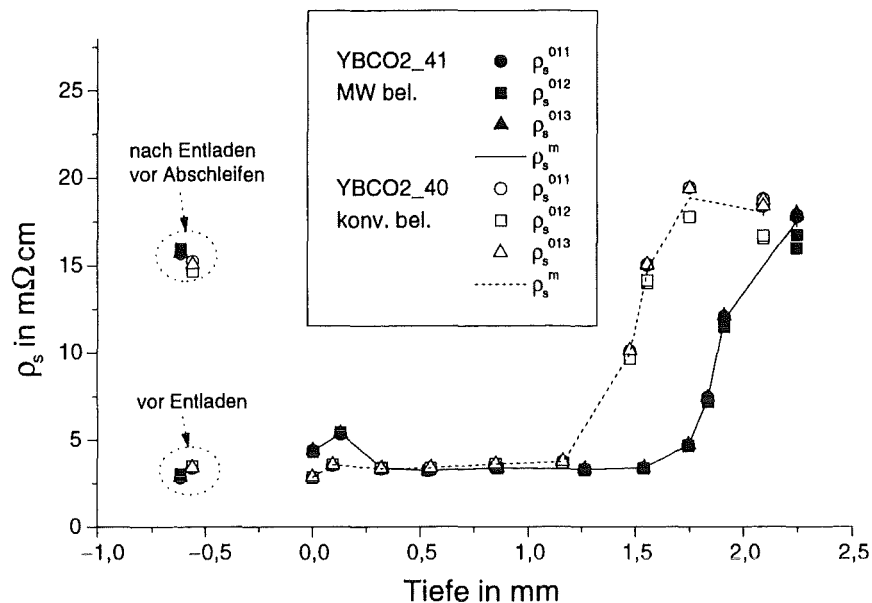


Abbildung 5.4: Tiefenabhängige ρ_s -Messungen von YBCO2_41 (millimeterwellenbeladen) und YBCO2_40 (konventionell beladen)

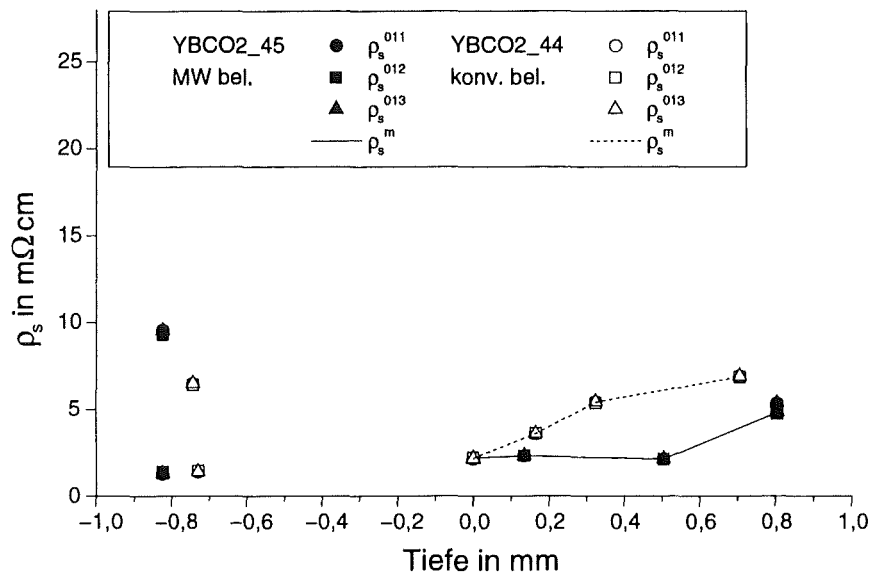


Abbildung 5.5: Tiefenabhängige ρ_s -Messungen von YBCO2_45 (millimeterwellenbeladen) und YBCO2_44 (konventionell beladen)

Die als negativ eingezeichneten Tiefenwerte entstammen, falls vorhanden, den Messungen der Proben vor dem Entladen (Wert mit niedrigerem ρ_s) und vor dem an das Entladen anschließende Abschleifen einer oberen Schicht, in der noch Risse aus den Sinterprozessen zu beobachten gewesen sind (Wert mit höherem ρ_s). Der jeweilige negative Tiefenwert gibt also an, wieviel bei der entsprechenden Probe nach dem Entladen abgetragen wurde, bevor der Beladeprozess startete.

Für niedrige $\rho_s \leq 10 \text{ m}\Omega\text{cm}$ erhält man für diese Messungen weitestgehend übereinstimmende ρ_s zwischen den einzelnen Moden. Erst bei Oberflächenwiderständen über diesem Wert erkennt man deutliche Unterschiede zwischen den Werten. Hierbei handelt es sich höchstwahrscheinlich um die Folge der Tatsache, daß in TE_{011} bedingt durch den Resonatoraufbau nur wenig Leistung eingekoppelt werden konnte und sich die Dämpfung in höheren Moden, also für TE_{013} , durch das Probenmaterial stärker auswirkt, weswegen hier nur schwächere Signale ausgelesen werden konnten. Dabei kann es aber, wie bereits beschrieben, zu Ungenauigkeiten in den Messungen durch Fitfehler kommen, weshalb der ρ_s^{012} -Wert hier noch am ehesten als zuverlässig gewertet werden kann.

Es wurden einige Messungen an Proben direkt nach dem Abschleifen und anschließend mit einem zusätzlichen Politurschritt durchgeführt. Sie sind in den Abb. 5.3 bis 5.5 als zwei unterschiedliche Messungen mit derselben Tiefenangabe eingetragen, da der Poliervorgang keinen wesentlichen Abtrag verursachte. Insbesondere in den Messungen von YBCO2_26 und YBCO2_30 wurden im Bereich zwischen 0,5 und 1,5 mm Abtrag die Oberflächen sowohl nur geschliffen als auch zusätzlich poliert untersucht. Man sieht aber, daß bei geringen Oberflächenwiderständen keine zu großen Auswirkungen auftreten. Die Meßwerte werden bei polierten Proben lediglich so geringfügig besser, daß der Unterschied in den Abbildungen kaum zu erkennen ist. Eine geringfügige Verbesserung erwartet man auch, da auf einer ebenen Oberfläche für die von den Mikrowellen induzierten Ströme kürzere Strompfade zur Verfügung stehen als bei einer unebenen Fläche, wo die Ströme an Ausbrüchen vorbeizufließen haben.

Sobald man eine gewisse Tiefe erreicht, steigt der Oberflächenwiderstand sehr schnell von etwa $4 \text{ m}\Omega\text{cm}$ auf $18 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bzw. auf Werte außerhalb des meßbaren Bereichs. Dieser Vorgang ist sowohl bei den millimeterwellen- als auch bei den konventionell beladenen Proben in ähnlichem Ausmaß festzustellen, falls sie ausreichend beladen sind, um überhaupt noch Oberflächenwiderstände im meßbaren Bereich zu besitzen (s. Abb. 5.2, 5.3, 5.4).

Betrachtet man die Tiefe, in der $\rho_s = 5 \text{ m}\Omega\text{cm}$ überschritten wird, und setzt dabei überschlagsweise lineare Näherung zwischen den einzelnen Meßpunkten voraus, erhält man bei den unterschiedlichen Beladeprozessen die Werte aus Tabelle 5.4.

Man findet unabhängig von den teilweise recht unterschiedlichen Prozeßparameter bei der Herstellung der Probenpaare, daß bei allen der Sauerstoff bei der millimeterwellenbeladenen Probe im Vergleich zum konventionellen Fall um einen ähnlichen Strecke tiefer eingedrungen ist.

Betrachtet man dahingegen den Absolutwert der Tiefe, an der bei den jeweiligen Proben der Übergang von der orthorhombischen in die tetragonale Phase liegt, oder auch die gesamte Aufnahme von Sauerstoff in Massenprozent, ergeben sich, wie in Tabelle 5.4 dargestellt, deutlichere Unterschiede. Dies scheint vor allem deshalb auf den ersten Blick inkonsistent, da Proben mit höherer Sinterdichte, von denen man geringere Porositäten erwarten würde, stärker beladen sind als Proben mit niedrigerer.

Probe	Dichte in % TD	Beladung	Massenzunahme in %	abs. Tiefe	Differenz	abs. Tiefe	Differenz
				in mm	in mm	in mm	in mm
				(bei $\rho_s > 5 \text{ m}\Omega\text{cm}$)		(bei $\rho_s > 10 \text{ m}\Omega\text{cm}$)	
YBCO2_28	95,97	MW	0,84	0,53		0,58	
YBCO2_29	95,80	konv.	0,52	0,91	0,38	1,03	0,45
YBCO2_37	95,26	MW	0,63	0,51		0,55	
YBCO2_38	95,03	konv.	0,23	< 0,20	> 0,31	—	—
YBCO2_41	96,43	MW	1,04	1,76		1,87	
YBCO2_40	96,38	konv.	0,83	1,23	0,53	1,47	0,40
YBCO2_45	94,20	MW	0,85	0,81		—	
YBCO2_44	93,93	konv.	0,64	0,29	0,52	—	—

Tabelle 5.4: Absolute Tiefe bestimmter ρ_s -Werte in konventionellen und millimeterwellenbeladenen Proben und Tiefendifferenzen dieser Werte bei Probenpaaren

5.3 Tiefenabhängige Röntgendiffraktionsmessungen

Die Sauerstoffgehalte der verwendeten, polykristallinen Proben konnten in dieser Arbeit durch Röntgendiffraktionsmessungen nicht ausreichend genau genug bestimmt werden. Für die angetroffenen Sauerstoffgehalte der untersuchten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben ($x > 6,7$) waren die Resultate der Messungen nur wenig aussagekräftig. In Abb. 5.6 sind die stark schwankenden Ergebnisse einer Messung über die weitestgehend beladenen Proben YBCO2_26 und YBCO2_30 aufgeführt, deren Sauerstoffverteilung sich über die Tiefe nicht wesentlich ändert. Die Oberflächenwiderstandsmessung (s. Abschn. 5.2) lieferte im Gegensatz hierzu ein reproduzierbares Ergebnis. Insbesondere schwer verständlich ist die starke Änderung des so bestimmten Sauerstoffgehaltes beim Übergang von einer polierten Oberfläche auf eine unpolierte, während bei den ρ_s -Messungen kaum Unterschiede festgestellt werden konnten. Die starken und inkonsistenten Änderungen in den XRD-Messungen beim Übergang von der polierten zur nur geschliffenen Oberfläche sind somit wahrscheinlich nur dadurch zu erklären, daß die Proben für Messungen dieser Auflösung im Sauerstoffgehalt nicht ausreichend genug justiert werden konnten.

Da hier vor allem vergleichend gearbeitet wurde, wurde für die weiteren tiefenabhängigen Untersuchungen aus Zeitgründen auf weitere Diffraktionsmessungen verzichtet und die ρ_s -Messungen sowie lichtmikroskopische Aufnahmen als Untersuchungsmethoden verwendet.

5.4 Lichtmikroskopische Untersuchung der Proben

Ein grober Überblick über das Diffusionsverhalten von Sauerstoff läßt sich auch durch eine rein visuelle Untersuchung der Proben in der Tiefe erzielen. Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt geht bei YBCO der Übergang von der orthorhombischen in die tetragonale Phase einher. In letzterer ist das Material nicht so spröde und kann somit mit den verwendeten Schleifscheiben merklich schwerer abgetragen werden. Es zeigt aber auch deutlich weniger Ausbrüche, und es ergeben sich dadurch ebenere Oberflächen.

Abb. 5.7 zeigt photographische Aufnahmen verschiedener Abschleifstufen der millime-

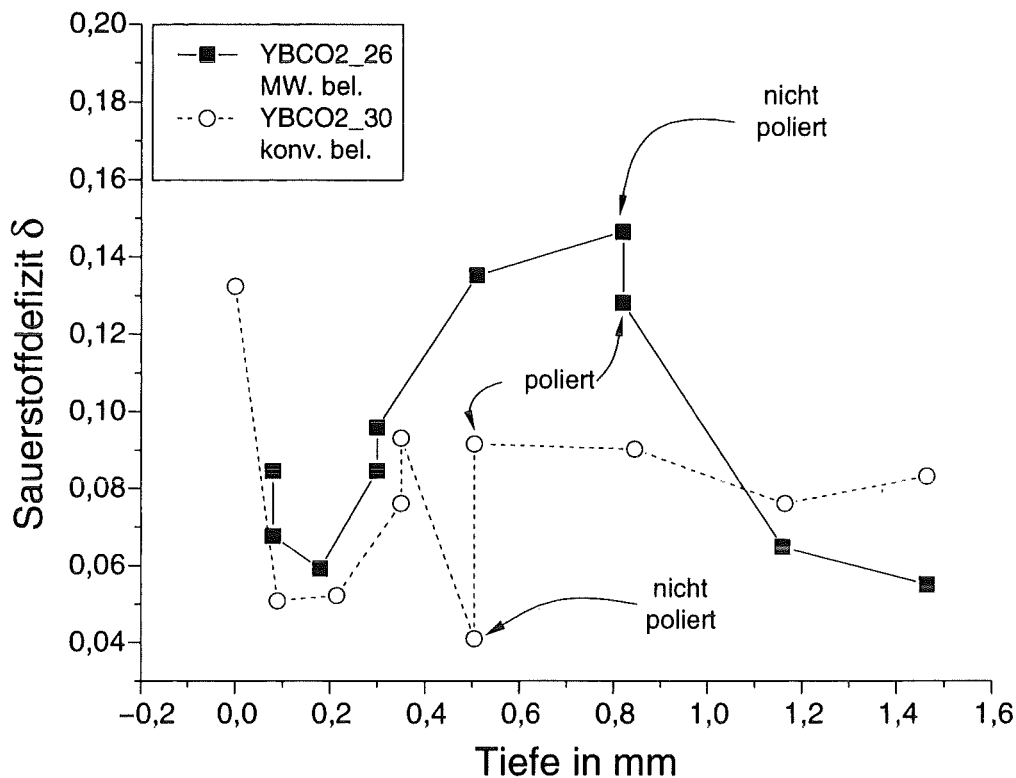
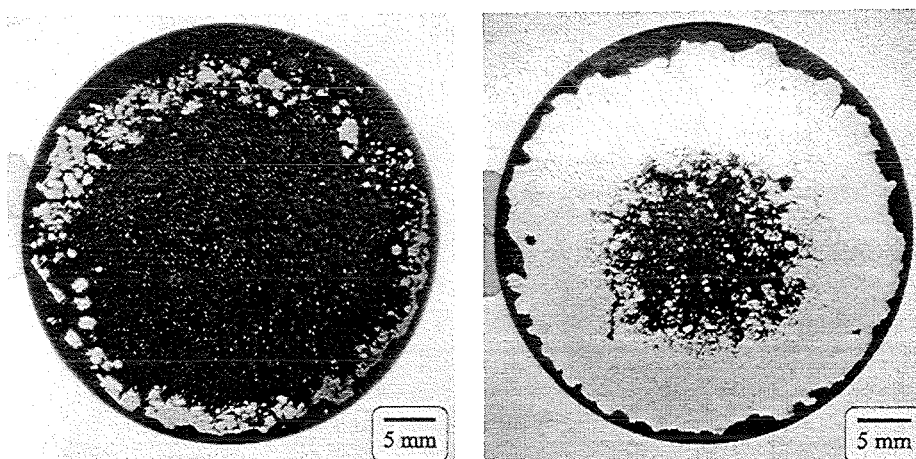


Abbildung 5.6: Tiefenabhängige Röntgendiffraktionsmessung von $\delta = 7 - x$ einer mit Millimeterwellen (YBCO2_26) und einer konventionell beladenen Probe (YBCO2_30)

terwellenbeladenen Probe YBCO2_37. In den Makroaufnahmen der nur abgeschliffenen und nicht polierten Probe erscheinen die Bereiche der sauerstoffarmen, tetragonalen Phase hell, da nur wenige Körner ausbrechen. Die beladenen Gebiete mit hoher Oberflächenrauigkeit reflektieren das Licht schlechter und erscheinen damit deutlich dunkler.

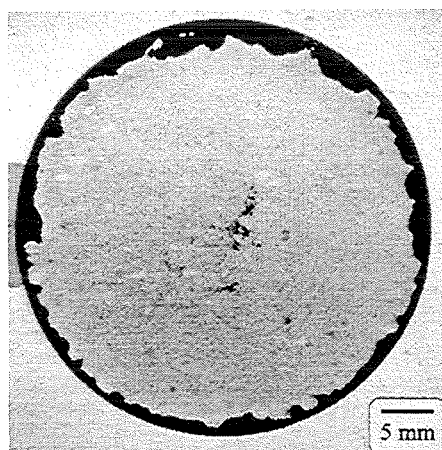
Die Oberfläche der Probe ist bis zu einem Abtrag von 0,5 mm noch recht frei von Anteilen tetragonaler Phase, dann erkennt man eine ringförmige Struktur, die mit zunehmender Tiefe schnell wächst und nach weiteren ca. 0,4 mm bis auf Randbereiche die gesamte Probenoberfläche bedeckt. Dieser verhältnismäßig abrupte Phasenübergang kann, wie oben beschrieben, in derselben Tiefe auch mittels der Oberflächenwiderstandsmessungen recht gut an dem schnellen Anstieg von ρ_s nachvollzogen werden.

Betrachtet man die Oberflächenaufnahmen von Abb. 5.7, die in ihrer Ausprägung denen der anderen untersuchten Proben ähneln, fällt auf, daß die zentralen Bereiche bis in eine größere Tiefe in der Probe beladen sind. Zwar ist auch vom Rand her Sauerstoff in die Probe diffundiert, so daß sich über die gesamte Dicke der Probe ein beladener Randstreifen ausbildete, dieser ist jedoch im Vergleich zum wesentlich größeren, zentralen Flächenanteil zu vernachlässigen. Insbesondere bei ρ_s -Messungen wirkt er sich nicht weiter aus, da die



(a) 0,500 mm Abtrag

(b) 0,795 mm Abtrag



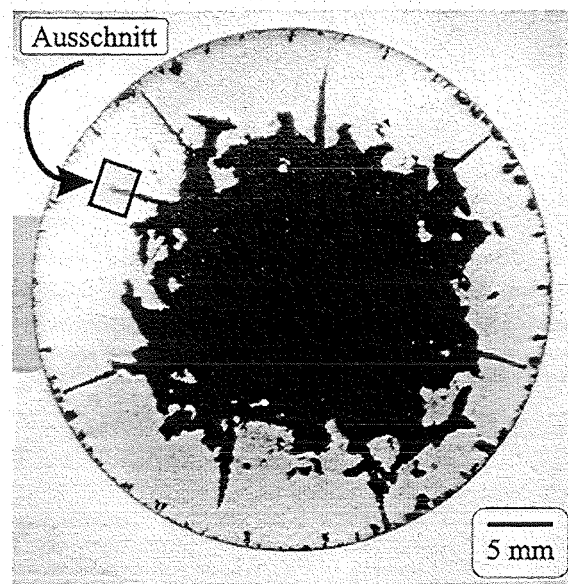
(c) 0,940 mm Abtrag

Abbildung 5.7: Makroskopische Aufnahmen der Abschleifstufen von YBCO2_37

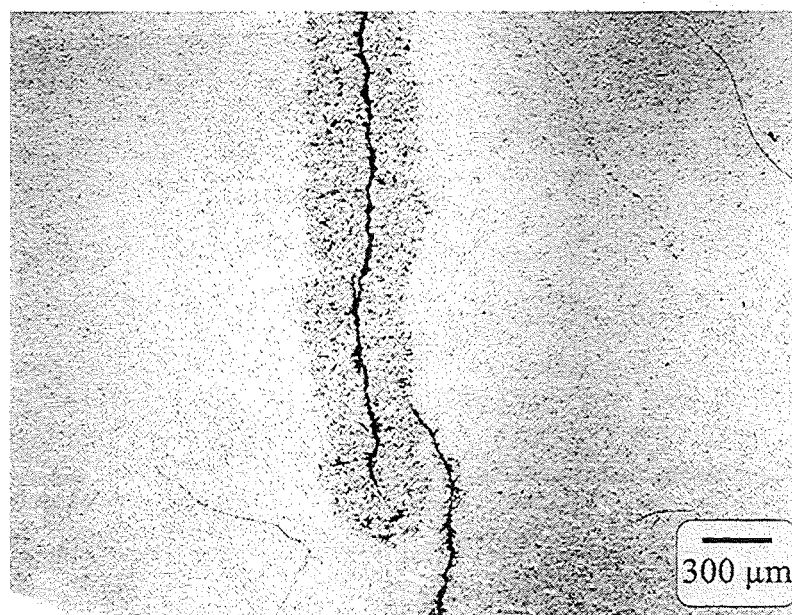
Feldkonfiguration der TE_{01p} -Moden, in denen gemessen wurde, in Randgebieten nur wenig Oberflächenströme anregt und somit die hohen Leitfähigkeiten dort auch nur geringe Verbesserungen der Resonanzgüte und damit ein nach wie vor hohes ρ_s nach sich ziehen.

Die im Grunde unerwünschte Bildung von Rissen beim Sintern durch die gesamte beobachtete Tiefe der Proben YBCO2_45 und YBCO2_44 ermöglicht allerdings die optische Bestimmung der Tiefe des Eindringens von Sauerstoff in diese Proben entlang der Risskanten und auch hier den Vergleich von konventionellem mit Millimeterwellensintern. Wie man in Abb. 5.8 und 5.9 sieht, haben sich entlang der Risse innerhalb der sonst in dieser Tiefe noch entladenen Bereiche Zonen in der orthorhombischen Phase ausgebildet.

Schon in den makroskopischen Aufnahmen ist zu sehen, daß diese Zonen, obwohl man sich bei beiden Proben ähnlich weit innerhalb der Probe befindet, für beide Verfahren



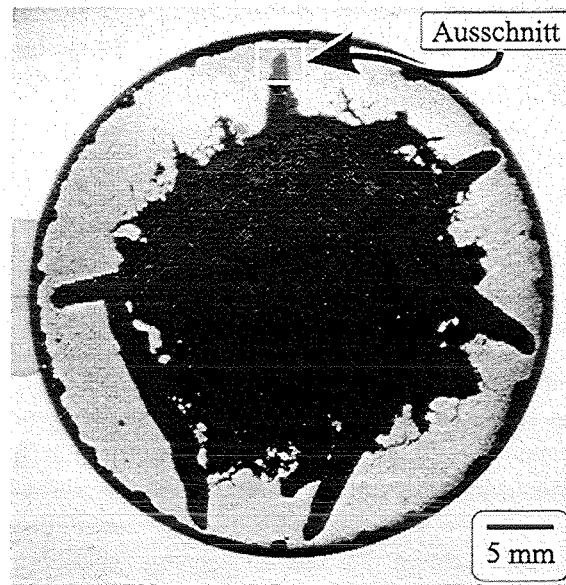
(a) Makroaufnahme



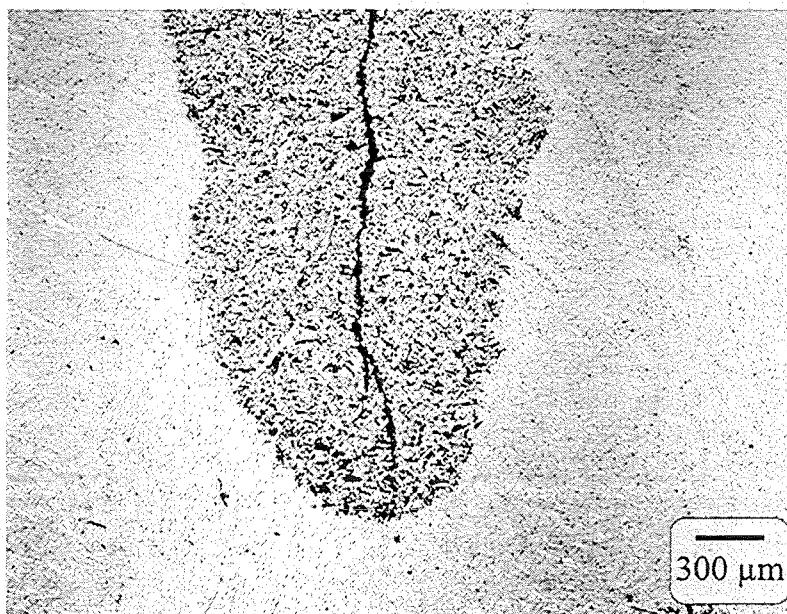
(b) Mikroskopbild

Abbildung 5.8: Sichtbare Beladung an Rissen in der Probe YBCO₂_44, konventionell beladene, 0,805 mm Abtrag

unterschiedlich weit in das Material reichen. Die Risse verlaufen in der Probe ohne große Profiländerung und bis zur Stelle der Aufnahme konnte auch keine wesentliche Veränderung der Breite der Zone tetragonaler Phase am Riß über die Abschleifschritte hinweg



(a) Makroaufnahme



(b) Mikroskopbild

Abbildung 5.9: Sichtbare Beladung an Rissen in der Probe YBCO₂_45, millimeterwellenbeladen, 0,705 mm Abtrag

festgestellt werden. Deshalb kann man annehmen, daß auch hier wieder das unterschiedlich schnelle Eindringen des Sauerstoffes in die das Material beim konventionellen und Millimeterwellenbeladen beobachtet wurde. In den Mikroskopaufnahmen kann man sogar die

Breite dieser Zonen abschätzen und erhält daraus die Werte in Tabelle 5.5.

Probe	Beladung	abs. Tiefe	Differenz	abs. Tiefe	Differenz
		in mm	in mm	in mm	in mm
		(bei $\rho_s > 5 \text{ m}\Omega\text{cm}$)		(in Mikroskopaufn.)	
YBCO2_45	MW	0,81		0,78(5)	
YBCO2_44	konv.	0,29	0,52	0,25(5)	0,53(5)

Tabelle 5.5: Optisch bestimmte Tiefe des Eindringens von Sauerstoff entlang von Rissen in YBCO2_44 und YBCO2_45 im Vergleich zu ρ_s -Werten

Eine genaue Bestimmung des Eindringens von Sauerstoff ist so zwar nur schwer möglich, weswegen auch ein recht großer systematischer Fehler angenommen wird, man kann aber feststellen, daß nicht nur die Differenz recht gut mit den Ergebnissen aus den ρ_s -Messungen übereinstimmt, sondern auch die Absolutwerte weitestgehend deckungsgleich ausfallen. Daß sie etwas kleiner sind, ist unter Umständen dadurch zu erklären, daß im schmalen Spalt anfangs noch Reste des Luftstickstoffes festsitzen und so die Sauerstoffzufuhr einschränken könnten. Selbst wenn man aus den Ergebnissen der beiden Proben betreffend der Absolutwerte keine allzu fest gefaßten Schlüsse ziehen sollte, ist doch die Übereinstimmung der Differenz bemerkenswert und ein weiterer Beleg für die effektiv verstärkte Diffusion in der millimeterwellenbeladenen Probe.

Meistens befinden sich, nach den Verzwilligungsstrukturen in den lichtmikroskopischen Untersuchungen zu urteilen, ganze Körner in demselben Phasenzustand. Es konnten allerdings an den Stellen des direkten Aufeinandertreffens beladener und unbeladener Bereiche große ($\geq 100 \mu\text{m}$) Kristallite gefunden werden, die im Korn genau am Verlauf dieser Phasengrenze einen Übergang von der Zwillingsstruktur zur tetragonalen Phase zeigten. Dies läßt vermuten, daß zumindest in dieser Situation die effektive Sauerstoffdiffusion nicht vollständig durch die Diffusionsprozesse entlang der Korngrenzen bestimmt wird, sondern auch wesentlich durch die Prozesse innerhalb der Körner selbst und entlang der Verzwilligungen.

Nachdem die tiefenabhängigen Messungen abgeschlossen waren, wurden die Proben YBCO2_28, YBCO2_40, YBCO2_44 und YBCO2_45 in einem Quecksilberporosimeter untersucht. Die Messungen wurden an Teilen des zentralen, noch entladenen Bereiches durchgeführt. Leider konnten wegen eines Schadens am Hochdruckautoklaven nur Niederdruckmessungen bis 3,5 bar durchgeführt und damit nur Porengrößen über $2 \mu\text{m}$ erfaßt werden. Es wurden bei allen untersuchten Proben keine meßbaren offenen Porositäten gefunden. Zwar besteht noch die Möglichkeit, daß die Sauerstoffdiffusion durch Mikrorisse erfolgte, die nur mit Hochdruckmessungen zu erfassen sind, allerdings ist es eher unwahrscheinlich, daß die millimeterwellenbeladene Probe immer mehr davon besitzt als die konventionell beladene.

5.5 Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

In den vorangegangenen Messungen beobachtet man beim Millimeterwellenbeladen im Vergleich zum konventionellen Beladen ein deutlich schnelleres Eindringen von Sauerstoff in die Proben, obwohl diese untereinander sehr unterschiedlich gefertigt wurden. Die Vermutung, daß diese Steigerung der Geschwindigkeit des Eindringens durch einen direkten

Einfluß der Millimeterwellenstrahlung verursacht wird, liegt also nahe. Trotzdem ist für solche Vorgänge kein experimentell klar nachgewiesener Wirkmechanismus bekannt, und die absoluten Tiefen, die der Sauerstoff in dem dreißigminütigen Beladeprozess erreichen konnte, differierten auch stark und auf den ersten Blick unerwartet zwischen den einzelnen Probenpaaren. Deshalb werden hier nochmals kurz mögliche andere Ursachen für diese Effekte betrachtet.

Aus den Quecksilberporosimetermessungen geht hervor, daß zumindest nach dem Abschleifen der Proben keine wesentliche offene Porosität mehr vorhanden war. Die anfängliche Riß- und Mikroporenstruktur in den Proben jedoch ist wahrscheinlich verantwortlich für die Unterschiede, die sich im Beladeverhalten zwischen den einzelnen Probenpaaren ausmachen lassen. Es ergibt sich für die absolute Tiefe, in die der Sauerstoff in die Proben eingedrungen ist, ein Wert, der je nach Prozessparameter bei der Herstellung von Probe zu Probe variiert, die Differenz zwischen den Tiefen zweier Proben eines Paares bleibt jedoch weitestgehend dieselbe.

Dies läßt sich mit der Existenz einer porösen äußeren Schicht der Probe, die beim Sintern entstanden ist, in Verbindung bringen. Diese Schicht wird in der Form von makroskopisch sichtbaren Rissen nach der ersten Abschleifstufe einer Probe direkt nach dem Sintern erkennbar. Wie bereits erwähnt, wurden die YBCO₂_37/38/40/41/44/45 Proben nach dem Entladen abgeschliffen. Dabei wurde das Material so weit abgetragen, daß mit dem bloßen Auge keine wesentlichen Risse mehr in der Probenoberfläche zu erkennen gewesen sind. Damit ist jedoch keinesfalls ausgeschlossen, daß auch weiterhin kleine offene Porositäten in die Probenoberfläche führen, die das schnellere Eindringen des Sauerstoffes begünstigen.

Betrachtet man nun, wieviel bei den einzelnen Proben vor dem Beladen abgetragen wurde, so erkennt man deutlich, daß bei den nach dem Entladen nicht abgeschliffenen Proben YBCO₂_28 und YBCO₂_29 sehr große Tiefen erreicht wurden, bis die tetragonale Phase zum Vorschein tritt, obwohl sie bei 970 °C gesintert wurden und damit eine hohe Dichte besitzen.

Die Proben YBCO₂_45 und YBCO₂_44 sind zwar anscheinend durchgehend mit makroskopisch erkennbaren Rissen durchzogen (s. Abschn. 5.4), allerdings wurden auch bei ihnen bis zu 0,8 mm abgetragen. Dadurch ist wohl eine Tiefe erreicht worden, bei der die Probe, abgesehen von den ganz durchreichenden Rissen weitestgehend dicht war. Ähnliches gilt für YBCO₂_37 und YBCO₂_38, wohingegen bei YBCO₂_41 und YBCO₂_40 mit weniger anfänglichem Abtrag Sauerstoff deutlich weiter eindringt.

Beobachtungen bei den Dichtemessungen deuten ebenfalls auf die Existenz solcher offener Porositäten hin, da bei Messungen direkt nach dem Sintern deutlich mehr Aufnahme von Isopropanol in den Probenkörper beobachtet werden konnte, als bei der Dichtemessung einer abgeschliffenen Probe, auch wenn diese vergleichbar stark beladen war, also ähnliche Dichten und Oberflächenwiderstände hatte wie die Proben unmittelbar nach dem Sintern.

Diese ungleichen Anfangsbedingungen können also eine Ursache für die Unterschiede in den Absolutwerten der Eindringtiefe des Sauerstoffes zwischen den verschiedenen Probenpaaren sein. Da die Probenpaare jedoch alle gleich behandelt wurden, ist eine Wirkung, die selektiv beim Millimeterwellenbeladen das Eindringen des Sauerstoffes in eine Probe des Paares beschleunigt, auszuschließen.

Eine andere systematische Fehlerquelle, die vortäuschen könnte, daß die Millimeterwellenbeladung schneller verläuft als die konventionelle, ist die Möglichkeit, daß die Beladeprozesse zu unterschiedlich gewesen sind. Allerdings wurde, wie schon in Abschnitt 3.4 be-

schrieben, großer Wert darauf gelegt, die Prozesse trotz unterschiedlicher Öfen vergleichbar zu gestalten. Die zeitliche Verzögerung, die in der Prozeßkurve des konventionellen Ofens auftaucht, bevor er seine maximale Heizleistung erreicht, wie in Abb. 3.13 dargestellt, könnte eine der Hauptfehlerquellen darstellen. Hierbei bleibt jedoch zu berücksichtigen, daß die Beladeprobe am Ende des Beladeprozesses von YBCO₂_29 erweitert wurde, um diese Verzögerung auszugleichen. Die Überschreitung der Solltemperatur um bis zu 12 K ist auch zu relativieren, da die Differenz zwischen dem Thermoelement und dem Probenkörper größer als im Millimeterwellenofen war, weil sich noch die Wandung des Glasrohrs dazwischen befand. Größere Probleme hätten zum Beispiel bei der konventionellen Beladeprobe von YBCO₂_40 auftreten können, da hier die Verzögerung des thermischen Ofens nicht durch eine Verlängerung der Haltedauer kompensiert wurde. Trotzdem ist die Differenz in der Beladung zwischen konventionellem und Millimeterwellenversuch augenscheinlich dieselbe geblieben.

Letzten Endes wäre eine Möglichkeit, die Unterschiede in den Anordnungen der beiden Belademethoden zu reduzieren, der Einsatz des Hybridofens in der Millimeterwellensinteranlage, einmal im reinen Millimeterwellenbetrieb und einmal im Betrieb mit rein elektrophischer Heizung. Leider wurde diese Apparatur zu spät betriebsbereit, um im Rahmen dieser Arbeit noch für diesen Zweck eingesetzt werden zu können. Genausowenig, wie das sehr aufwendige Schleifen der Proben keine weiteren Versuchsdurchläufe mit möglicherweise noch mehr Meßpunkten erlaubte, um gegebenenfalls den Versuch einer theoretischen Beschreibung der Werte durchführen zu können.

Insgesamt kann man aber sagen, daß unter Berücksichtigung aller dieser Fehlerquellen tatsächlich eine beschleunigende Wirkung von Millimeterwellen auf die Beladung der Proben mit Sauerstoff beobachtet werden konnte. Eine der möglichen Erklärungen, die für solche Beobachtungen eines „Mikrowelleneffekts“ herangezogen werden, ist die ponderomotorische Theorie, die bereits in Abschnitt 3.3.3 angesprochen wurde [23,24]. Sie beschreibt die Einflußnahme der ponderomotorischen Kraft, die als Wechselwirkungskraft zwischen den Ladungssystemen des Leiters und der Hochfrequenzstrahlung die Transporteigenschaften verändern kann. Da jedoch die Eindringtiefe für die hier verwendeten Frequenzen bei den bereits gesinterten Proben sehr niedrig ist ($\leq 4,3 \mu\text{m}$), besteht kaum eine Möglichkeit, daß ein signifikanter Volumenanteil der Probe dieser Kraft ausgesetzt werden kann. Wenn überhaupt, könnte sich die Beschleunigung der Diffusion nur sehr nahe der Oberfläche manifestieren und dort innerhalb der Eindringtiefe eine erhöhte Sauerstoffkonzentration im Material schaffen, die wiederum den Diffusionsprozeß in der gesamten Probe beschleunigt.

Eine anderer Erklärungsansatz bezieht sich auf die Bildung von Mikroplasmen in den Oberflächenporen des Materials. Durch lokale Feldüberhöhungen können hier bei Leitern kleine Plasmaentladungen zünden und den umgebenden Sauerstoff dissoziieren. Hierbei würde, wie in den Versuchen auch im Ansatz beobachtet, eine Erhöhung der Eindringtiefe unabhängig von den Diffusionskonstanten des Materials um einen konstanten Wert eintreten, da im Grunde nichts anderes geschaffen wird als ein vermehrtes Angebot des zur Diffusion in das Material notwendigen atomaren Sauerstoffs. Dieser Vorgang wäre vergleichbar mit einer Erhöhung des Umgebungsdruckes, findet aber nur lokal in den Poren der Probenoberfläche statt, wo die Mikroplasmen zünden können. Wie bereits erwähnt, sind dies aber vorerst alles eher spekulative als experimentell fundierte Erklärungen; an ihrer Verifikation wird derzeit jedoch gearbeitet.

Betrachtet man die Ergebnisse hinsichtlich der Relevanz für eine Anwendung beim Beladen auch von Materialien wie schmelztexturiertem YBCO oder Einkristallen, ist zu

berücksichtigen, daß hier wesentlich geringere bzw. so gut wie gar keine offene Porositäten existieren und die Eindringtiefen auch äußerst gering sind. Allerdings trifft letzteres ebenso schon für die Beladung der dicht gesinterten Proben in dieser Arbeit zu. Eine geringere Zahl von Diffusionswegen, zum Beispiel indem wie beim Einkristall die Korngrenzentransportmechanismen wegfallen, wären durchaus eine wertvolle Möglichkeit, die tatsächliche Beschleunigung der Sauerstoffdiffusion bei Millimeterwellenbeladung von HTSL-Materialien genauer zu untersuchen. Gerade bei diesen langwierigen Diffusionsprozessen, für die Beladezeiten von Wochen oder Monaten notwendig sind, würde sich eine Beschleunigung besonders positiv bemerkbar machen.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden aus kommerziell erhältlichem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Pulver der Firma Solvay Proben auf 65 % der theoretischen Dichte (TD) gepreßt und durch Millimeterwellenheizung in einer auf die Proben abgestimmten Isolationsanordnung unter reiner Sauerstoffatmosphäre gesintert. Hierbei kam ein Gyrotron-Millimeterwellenofen mit 30 GHz Frequenz und 10 kW Maximalleistung zum Einsatz.

Bei einer Haltezeit von 120 min wurden verschiedene Sinterversuche mit einer Haltezeittemperatur zwischen 920 °C und 990 °C durchgeführt. In weiteren Versuchen wurde der Prozeßparameter Haltezeit bei einer konstanten Sintertemperatur von 960°C zwischen 15 min und 240 min variiert. Die Dichten der so gefertigten Proben wurden nach der Auftriebsmethode gemessen. Hierbei zeigte sich nach etwa 60 min Haltezeit innerhalb von 30 min eine starke Verdichtung von ca. 86 %TD auf 93 %TD. Danach stieg die Dichte nur mehr geringfügig bis auf maximal 96 %TD an. Ähnliche Auswirkungen konnte man bei der Erhöhung der Sintertemperatur feststellen. Während bis 950 °C noch eine Verdichtung des Probenkörpers stattfand, konnte durch Erhöhung der Temperatur auf 960 °C schon keine wesentliche Dichtesteigerung mehr erreicht werden. In Übereinstimmung dazu verliefen lichtmikroskopische Untersuchungen der Gefügestrukturen. Während bei 950 °C erst wenig Kornwachstum eingetreten war, konnte es bei 960 °C in großem Umfang beobachtet werden, bis sich das Gefüge auch bei höheren Temperaturen auf ein Gemisch kleinerer und bis zu 150 μm großer Kristallite stabilisierte. Bei niedrigeren Temperaturen noch punktförmig gesammelte CuO-Ausscheidungen begannen mit dem Kornwachstum entlang der Korngrenzen zu verlaufen und wirkten hemmend auf die weitere Ausdehnung der Körner.

Im Vergleich zu einigen konventionell gesinterten Proben konnte ein stärkeres Kornwachstum im Zentrum der Probe beobachtet werden. Dies deutet auf eine höhere Temperatur dort und damit auf ein inverses Temperaturprofil während des Millimeterwellensinterprozesses hin. Es konnte nicht beobachtet werden, daß man dieselben Dichten und Gefügeeigenschaften beim Millimeterwellensintern bereits bei niedrigeren Temperaturen als beim konventionellen erreicht. Allerdings wurden bereits nach weniger als einem Drittel der Prozeßdauer beim Millimeterwellensintern bereits dieselben Dichten wie bei konventionell gesinterten Proben gemessen.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit bestand in der Untersuchung der Auswirkung der Millimeterwellenheizung auf die Sauerstoffdiffusion in YBCO. Es wurden vergleichende tiefenabhängige Messungen zwischen Probenpaaren gleicher Fertigung durchgeführt, die sich nur darin unterschieden, daß sie nach dem Sintern, Schleifen und Polieren sowie Entladen bei 750 °C den Beladeprozess von 30 min Haltezeit bei 500 °C unter reiner O_2 -Atmosphäre einmal in einem konventionellen Rohofen, das andere Mal im Gyrotronofen durchliefen.

Um die Sauerstoffkonzentrationen der beiden Proben vergleichen zu können, wurde der Oberflächenwiderstand bei Raumtemperatur gemessen, der Rückschlüsse auf den Sauer-

stoffgehalt der Proben zuläßt. Hierfür wurde ein Aufbau für Messungen mit einem zylindrischen Kupferresonator konstruiert, in dem der Oberflächenwiderstand der Proben bei der TE_{011} -Grundmode bei ca. 9,45 GHz und den beiden nächsthöheren TE-Moden TE_{012} und TE_{013} gemessen wurden. Die Gütenreduzierung und somit Verbreiterung der Resonanzkurve, die der Ersatz der Bodenplatte durch eine YBCO-Probe nach sich zog, konnte mittels eines rechnergesteuerten Mikrowellenmeßaufbaus aufgenommen und daraus der spezifische Oberflächenwiderstand der Proben berechnet werden.

Zur Optimierung der Signaleinkopplung in den Resonator wurden beim Entwurf analytische und numerische Berechnungen durchgeführt und mittels Verdickungen an den Koppelstiften der kapazitiven Einkoppelung eine Steigerung der eingekoppelten Leistung um bis zu 10 dB erreicht. So konnte auch zum Messen von Proben mit hohem Oberflächenwiderstand noch ein ausreichend starkes Signal erzeugt werden.

Die tiefenabhängigen Messungen wurden an fünf Probenpaaren durchgeführt, die jeweils paarweise bei verschiedenen Sinterbedingungen sowohl konventionell als auch im Millimeterwellenofen hergestellt worden waren. Von jeder beladenen Probe eines Probenpaares wurden in Schritten von 0,05 mm bis 0,3 mm bis zu 2,5 mm tief Material abgetragen und in den jeweiligen Tiefenstufen Oberflächenwiderstandsmessungen sowie auch mikroskopische und Aufnahmen der gesamten Probenoberfläche durchgeführt.

Hierdurch konnten vergleichende Profile der Sauerstoffkonzentration erstellt werden, die darauf hindeuten, daß sämtliche Proben nach dem Sintern eine bis zu 0,8 mm hohe, zum Teil mit Rissen durchzogene, zum Teil mikroporöse Oberflächenschicht besitzen. Ferner differierten zwar die Tiefen, in denen nach 30 min Beladezeit ein bestimmtes ρ_s überschritten wurde, also der Sauerstoffgehalt unter einen bestimmten Wert fiel. Sie reichten von weniger als 0,2 mm bis mehr als 2,3 mm unter den verschiedenen Probenpaaren, sie lagen bei den millimeterwellenbeladenen Proben jedoch immer höher als bei den konventionell beladenen. Darüber hinaus blieb die Differenz zwischen den erreichten Tiefen zweier Proben eines Paares weitestgehend gleich.

Unter Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen läßt sich sagen, daß tatsächlich eine verbesserte Beladung der Proben unter Millimeterwelleneinfluß beobachtet werden konnte. Der gleichbleibende Unterschied beim Eindringen des Sauerstoffs in die Proben zwischen dem konventionellen und dem Millimeterwellenverfahren und die Tatsache, daß die Millimeterwellen in die gesinterten Proben nur weniger Mikrometer tief eindringen können, läßt vermuten, daß ein Oberflächeneffekt für diese Unterschiede verantwortlich ist. Eine Möglichkeit ist die Vermehrung des atomaren Sauerstoffangebots durch Dissoziation der Moleküle in Mikroplasma, die sich an den Porenkanten des Materials zünden können.

Im Lichte der beobachteten Beschleunigung der Sauerstoffbeladeprozesse bei polykristallinen, gesinterten Proben, scheint eine beschleunigte Sauerstoffbeladung schmelztextriert hergestellter oder einkristalliner YBCO-Materialien unter Millimeterwelleneinfluß ebenfalls möglich und sinnvoll, um die dort wesentlich längeren Temperzeiten verkürzen zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*. Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter, 64:189–193, 1986.
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu: *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*. Physical Review Letters, 58(9):908–910, 1987.
- [3] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott: *Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system*. Nature, 363:56–58, 1993.
- [4] S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht, and H. D. Keith: *High critical currents in Y-Ba-Cu-O superconductors*. Applied Physics Letters, 52(24):2074–2076, 1988.
- [5] M. Muramaki, T. Oyama, H. Fujimoto, S. Gotoh, K. Yamaguchi, Y. Shiohara, N. Koshizuaka, and S. Tanaka: *Melt processing of bulk high- T_c superconductors and their application*. IEEE Transactions on Magnetics, 27(2):1479–1486, 1991.
- [6] K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao, and K. Sun: *High current density in bulk $YBa_2Cu_3O_x$ superconductor*. Applied Physics Letters, 54(23):2352–2354, 1989.
- [7] M. Murakami: *Processing of bulk YBaCuO*. Superconductor Science and Technology, 5:185–203, 1992.
- [8] Günter Nimtz: *Mikrowellen Einführung in Theorie und Anwendung*. BI Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1990.
- [9] M. Willert-Porada, T. Gerdes, and Ch. Gerk: *Microwave sintering of high-performance ceramics: material and technological aspects*. Ceramic Forum International, 75(10):19–25, 1998.
- [10] A. C. Metaxas and J. G. P. Binner: *Microwave processing of ceramics*. In J. G. P. Binner (editor): *Advanced ceramic processing technology*, volume I, chapter 8, pages 285–367. Noyes Publications, New Jersey, 1990.
- [11] Dale F. Stein, Richard H. Edgar, Magdy F. Iskander, et al.: *Microwave processing of materials*. National Academy Press, Washington, D.C., 1994.
- [12] Steven J. Rothman: *Critical assessment of microwave-enhanced diffusion*. Materials Research Society Symposium Proceedings, 347:9–18, 1994.

- [13] K. I. Rybakov and V. E. Semenov: *Possibility of plastic deformation of an ionic crystal due to the nonthermal influence of a high-frequency electric field*. Physical Review B, 49(1):64–68, 1994.
- [14] Mark A. Janney and Hal D. Kimrey: *Diffusion-controlled processes in microwave-fired oxide ceramics*. Materials Research Society Symposium Proceedings, 189:215–227, 1991.
- [15] S. A. Freeman, J. H. Booske, and R. F. Cooper: *Microwave field enhancement of charge transport in sodium chloride*. Physical Review Letters, 74(11):2042–2045, 1995.
- [16] I. A. H. Al-Dawery, J. G. P. Binner, and T. E. Cross: *Processing and characterization of microwave and conventionally sintered bulk YBCO high- T_c superconductors*. Materials Research Society Symposium Proceedings, 430:169–174, 1996.
- [17] A. Cherradi, S. Marinell, G. Desgardin, J. Provost, and B. Ravenau: *Microwave sintering of the high- T_c superconductor Y-Ba-Cu-O*. Superconductor Science and Technology, 10:475–483, 1997.
- [18] Kim Hyoun-Ee, H. D. Kimrey, and D. J. Kim: *Microwave sintering of $YBa_2Cu_3O_x$ superconductors*. Journal of Materials Science Letters, 10:742–744, 1991.
- [19] M. Aliouat, L. Mazo, G. Desgardin, and B. Raveau: *Microwave sintering of the high T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . Materials Chemistry and Physics, 26:109–115, 1990.
- [20] Iftikhar Ahmad, G. T. Chandler, and D. E. Clark: *Processing of superconducting ceramics using microwave energy*. Materials Research Society Symposium Proceedings, 124:239–246, 1988.
- [21] J. G. P. Binner and I. A. H. Al-Dawery: *Bulk YBCO high- T_c superconductors with uniform and full oxygen content via microwave processing*. Superconductor Science and Technology, 11:449–457, 1998.
- [22] Ergün Keskin: *Oberflächenimpedanz von gesintertem $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung I, 1997.
- [23] K. I. Rybakov and V. E. Semenov: *Mass transport in ionic crystals induced by the ponderomotive action of a high-frequency electric field*. Physical Review B, 52(5):3030–3033, 1995.
- [24] K. I. Rybakov, V. E. Semenov, S. A. Freeman, J. H. Booske, and R. F. Cooper: *Dynamics of microwave-induced currents in ionic crystals*. Physical Review B, 55(6):3559–3567, 1997.
- [25] A. T. Rowley, R. Wroe, D. Vázquez-Navarro, Wai Lo, and D. A. Cardwell: *Microwave-assisted oxygenation of melt-processed bulk $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ceramics*. Journal of Materials Science, 32:4541–4547, 1997.
- [26] M. S. Osofsky, J. L. Cohn, T.A. Vanderah, et al.: *Percolation effects and oxygen inhomogeneities in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crystals*. Physical Review B, 45(9):4916–4922, 1991.

- [27] S. Nazaré and P. Venugopal: *Processing and characterization of solid $YBa_2Cu_3O_x$ ceramic superconductor*. pmi, 23(3), 1991.
- [28] Jürgen H. Thoms: *Untersuchung der Korrelation zwischen Materialparametern und Hochfrequenzeigenschaften von schmelztexturierten YBCO-Massivteilen*. Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Festkörperphysik, 1998.
- [29] J. Halbritter. Notiz, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Angewandte Kernphysik.
- [30] Kai Numssen. Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung I, 1999.
- [31] John D. Jackson: *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, New York, third edition, 1998.
- [32] H. B. G. Casimir und J. Ubbink: *Der Skineffekt*. Phillips Technische Rundschau, 204(17), 1967.
- [33] Fred E. Gardiol: *Introduction to Microwaves*. Artech House, Dedham, MA, 1984.
- [34] Robert E. Collin: *Foundations for Microwave Engineering*. Electrical Engineering Series. McGraw-Hill, second edition, 1992.
- [35] Kai Numssen. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Physikalisches Institut, 1996.
- [36] W. Meyer. Interner Bericht, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Experimentelle Kernphysik, Sep 1976.
- [37] H. A. Bethe: *Report no. 43-22*. Technical report, Massachusetts Institute of Technology, Radiation Laboratory, 1943.
- [38] H. Eschelbacher. Notiz, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Angewandte Kernphysik, Aug 1969.
- [39] Jon Mathews and R. L. Walker: *Mathematical Methods of Physics*. Addison-Wesley World Student Series. W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California, second edition, 1973.
- [40] Oliver Höchtel: *Eine numerische Analyse der Modenkonversion in koaxialen Wellenleiterkomponenten*. Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Physik, 1993.
- [41] H.-J. Michel: *Zweiter-Analyse mit Leistungswellen*. Teubner, Stuttgart, 1981.
- [42] Guido Link: *Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der mm-Wellen-Absorption in ionischen Einkristallen*. Dissertation, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-5223, 1993.
- [43] Donald W. Marquardt: *An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters*. J. Soc., Indust. Appl. Math., 11(2):431–441, June 1963.

- [44] William H. Press, Brian P. Flannery, Saul A. Teukolsky, and William T. Vetterling: *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, London, 1986.
- [45] A. Bourdillon and N. X. Tan Bourdillon: *High Temperature Superconductors: Processing and Science*. Academic Press, Inc., Boston, 1994.
- [46] R. Beyers and B. T. Ahn: *Thermodynamic considerations in superconducting oxides*. Annual Reviews Mater. Sci., 21:335–372, 1991.
- [47] H. Claus et al.: *Atomic short-range order in oxygen deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . Physica C, 171:205–210, 1990.
- [48] R. Beyers, B. T. Ahn, G. Gorman, V. Y. Lee, S. S. P. Parkin, et al. *Nature*, 340:619–621, 1989.
- [49] I. W. Chen, S. Keating, C. Y. Keating, X. Wu, J. Yu, P. E. Reyes-Morel, and T. Y. Tien. *Advanced Ceramic Materials*, 2:457, 1987.
- [50] R. M. German: *The effects of powder characteristics on final compact properties*. Elsevier Sequoia, Lausanne, 1981.
- [51] M. W. Shin, T. M. Hare, A. I. Kingon, and C. C. Koch. *Journ. Mater. Research*, 6:2026, 1991.
- [52] M. L. Levinson: *Method of firing ceramic articles utilizing microwave energy*, June 1975. applied for 19 October 1969.
- [53] J. C. Badot and A. J. Berteaud: *High temperature microwave heating in refractory materials*. Journ. Microwave Power, 11(4):315–320, 1976.
- [54] M. Willert-Porada: *Mikrowelleneinsatz in den Materialwissenschaften, der chemischen Verfahrenstechnik und in der Festkörperchemie*. Shaker Verlag, Aachen, 1998.
- [55] Thorsten Gerdes: *Mikrowellensintern von metallisch-keramischen Verbundwerkstoffen*. Nummer 432 in *Fortschritt-Berichte VDI Reihe 5*. VDI Verlag, Düsseldorf, 1996.
- [56] M. Thumm: *State-of-the-art of high power gyro-devices and free electron masers, update 1998*. Wissenschaftliche Berichte FZKA 6224, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Physik, Januar 1999.
- [57] L. Feher, G. Link, and M. Thumm: *Optimized design of an industrial millimeter wave applicator for homogeneous processing of ceramic charges*. In A. Breccia, R. De Leo, and A. C. Metaxas (editors): *Microwave and high frequency heating proceedings of the conference*, pages 443–446, 1997.
- [58] Lambert Feher: *Simulationsrechnungen zur verfahrenstechnischen Anwendung von Millimeterwellen für die industrielle Materialprozeßtechnik*. Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA-5885, 1997.
- [59] K. Conder, Ch. Krüger, E. Kaldis, D. Zech, and H. Keller: *Is the splitting of the superconducting transition in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x < 0.05$) due to oxygen-diffusion limitations?* Physica C, 225:13–20, 1994.

- [60] P. K. Gallagher, H. M. O'Brien, S. A. Sunshine, and D. W. Murphy. *Materials Research Bulletin*, 22:995, 1987.
- [61] S. J. Rothman and J. L. Routbort: *Tracer diffusion in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . *Physical Review B*, 40(13):8852–8860, 1989.
- [62] Ute Schäfer, Herbert Jaeger, Veronika Carle, Ulrike Täffner, Felicitas Predel und Günter Petzow: *Hochtemperatur-Supraleiter $YBa_2Cu_3O_7$* . *Praktische Metallographie*, 28:633–648, 1991.