

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6773

**Hochfrequenzeigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ –
Massivmaterial in Korrelation zum Gefüge**

Annegret Brendel

Institut für Materialforschung

von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2002

Impressum der Print-Ausgabe:

**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

Hochfrequenzeigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ – Massivmaterial in Korrelation zum Gefüge

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

bei der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Annegret Brendel

Tag der mündlichen Prüfung:	9. Juli 2002
Hauptreferent:	Prof. Zum Gahr
Korreferent:	Prof. Thumm

Kurzfassung

Der Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ hat aufgrund seiner geringen Hochfrequenzverluste ein vielfältiges Einsatzpotential im Hochfrequenzbereich. Speziell bei Anwendungen in der Kommunikationstechnologie sind die als Resonatoren ausgeführten Hochfrequenzfilter aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bereits jetzt konventioneller Technik überlegen. Zur Erschließung weiterer Anwendungsgebiete ist ein grundlegendes Verständnis der Eigenschaften bei hohen Frequenzen erforderlich.

Ziel der Arbeit war die Untersuchung der Hochfrequenzeigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ im Mikrowellenbereich unter Einsatz eines Hohlraumresonators bei 10 GHz und eines offenen Resonators bei 145 GHz. Durch die Verwendung von Massivmaterial war es möglich, den Einfluß der Korngrenzen auf die Hochfrequenzeigenschaften zu untersuchen.

Aus kommerziell erhältlichem stöchiometrischem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver wurden scheibenförmige Proben gepreßt und bei Temperaturen zwischen 920°C und 950°C 10 h gesintert. Die Herstellung der schmelztexturierten Proben erfolgte über die Erwärmung von gesintertem Material bis über den Schmelzpunkt (1040°C) gefolgt von einer langsamen Abkühlung von 0,5 K/h bis 1 K/h. Zur Einstellung der supraleitenden Eigenschaften wurden alle Proben in reiner Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 300°C und 500°C geätzt.

Die Sintertemperatur hatte Einfluß auf die Korngröße und auf die Form und Verteilung von Fremdphasen. Die Kornquerschnittsfläche der 920°C -Proben betrug durchschnittlich $60 \mu\text{m}^2$. Sie nahm mit steigender Sintertemperatur zu und erreichte ihr Maximum mit ca. $600 \mu\text{m}^2$ bei den Proben, die bei 950°C gesintert wurden. Im Gefüge der Sinterproben wurden die Fremdphasen BaCuO_2 und CuO nachgewiesen. Durch das Verfahren der Schmelztexturierung wurden Korngrößen im mm-Bereich erreicht. Im Gegensatz zum Sintermaterial bestand bei den schmelztexturierten Proben keine Fremdphasenbelegung der Korngrenzen. Im Korninneren wurde die „grüne Phase“ (Y_2BaCuO_5) gefunden. Kupferoxid befand sich zwar an der Korngrenze, jedoch nicht als durchgehender Belag.

Die Hochfrequenzeigenschaften des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wurden vom Gefüge beeinflusst. Im Sintermaterial wirkten sich speziell die Form und Verteilung von Fremdphasen auf Eigenschaften im Hochfrequenzfeld aus. Im schmelztexturierten Material dominierte die Kornorientierung den Oberflächenwiderstand. Dabei erreichten nicht nur (001)-orientierte Körner niedrige Werte. Auch Körner mit (100)- oder (010)-Orientierung besaßen niedrige Oberflächenwiderstände, wenn die (001)-Achse der Körner senkrecht zum elektrischen Feld ausgerichtet war.

High-frequency properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bulk material in correlation to microstructure

Abstract

Due to its minimal high-frequency loss characteristics, the high temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ has a variety of application potentials in the high-frequency range. For example, applying this high temperature superconductor to resonator design allowed for the production of more efficient filters than was possible with conventional technology. This is especially evident in communications technology applications. In order to development further areas of application, a basic understanding of the material properties at high frequencies is necessary.

The goal of the research was to analyze the high-frequency characteristics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in the microwave band under the application of an end-plate resonator at 10 GHz and an open resonator at 145 GHz. The use of bulk materials made it possible to analyze the influence of the grain boundaries on the high-frequency properties.

The disc shaped specimens were pressed from commercially available stoichiometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -powder and then sintered at temperatures in the range of 920°C to 950°C. During the melt-texturing process, the sintered material was then heated beyond its melting point. This was followed by a low transient cooling ramp in the range of 0.5 K/h to 1.0 K/h. In order to attain superconductive properties, all specimens were heat treated in a pure oxygen environment at temperatures between 300°C and 500°C.

The grain size as well as the shape and distribution of the secondary phases were affected by the sintering process. The grain cross-sectional area of the 920°C specimens was on average 60 μm^2 . It was observed that the average resulting grain size was a function of the sinter temperature. A maximum cross-sectional area of approximately 600 μm^2 was attained at a sinter temperature of 950°C. Secondary phases BaCuO_2 and CuO were discovered in the microstructure of sintered specimens. The process of melt-texturing enabled grain sizes in the millimeter range to be obtained. In contrast to the sintered material, the melt textured specimens exhibited no secondary phase loads on the grain boundaries and the Y_2BaCuO_5 phase was found in the grain interior. Though it did not appear as a continuous coating, CuO was indeed present on the grain boundary.

The high-frequency properties of the high temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ were found to be dependent upon its microstructure. The surface resistance of sintered material was primarily influenced by the shape and distribution of the secondary phases. The high-frequency properties of melt-textured material were dominated by the grain orientation. Not only the (001)-orientated grains, but also grains with (100)- or (010)-orientation attained low surface resistances, if the (001)-axis of the grains were oriented perpendicular to the electrical field.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
1.1 Supraleitung	1
1.1.1 Die physikalische Erscheinung der Supraleitung	1
1.1.2 Der Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	2
1.1.3 Herstellung und Anwendung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Supraleitern	5
1.2 Die Hochfrequenzmeßtechnik	7
1.3 Kenntnisstand der Hochfrequenzeigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	11
1.4 Zielsetzung	14
2 Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden	15
2.1 Ausgangsmaterialien	15
2.1.1 Pulverauswahl	15
2.1.2 Probenherstellung	16
2.1.3 Probenbezeichnung	19
2.2 Pulvercharakterisierung	20
2.2.1 Partikelgrößenbestimmung	20
2.2.2 Sinterdilatometrie	20
2.2.3 Differentialthermoanalyse	21
2.3 Probencharakterisierung	22
2.3.1 Probenpräparation	22
2.3.2 Gefügeanalyse	22
2.3.2.1 <i>Mikroskopische Untersuchung</i>	22
2.3.2.2 <i>Augerelektronenspektroskopie</i>	26
2.3.2.3 <i>Bestimmung der Gefügekenngößen</i>	26
2.3.2.4 <i>Röntgenographische Untersuchung</i>	28
2.3.2.5 <i>Transmissionselektronenmikroskopie</i>	30
2.3.3 Thermogravimetrische Untersuchung	31
2.3.4 Induktive T_C -Messung	31
2.3.5 Hochfrequenzcharakterisierung	32
2.3.5.1 <i>Hohlraumresonator</i>	32
2.3.5.2 <i>Offener Resonator</i>	35

	Seite
3 Versuchsergebnisse	37
3.1 Pulvereigenschaften	37
3.1.1 Partikelgröße und-Verteilung	37
3.1.2 Röntgenographische Untersuchung	38
3.1.3 Sinterverhalten	39
3.1.4 Endotherme Reaktionen	40
3.2 Gesintertes Material	42
3.2.1 Gefüge	42
3.2.2 Sauerstoffbeladung	59
3.2.3 Sprungtemperatur und Breite des Überganges	60
3.2.4 Hochfrequenzeigenschaften	61
3.2.4.1 Oberflächenwiderstand bei 10 GHz	61
3.2.4.2 Oberflächenwiderstand bei 145 GHz	63
3.3 Schmelztexturiertes Material	64
3.3.1 Gefüge	64
3.3.2 Hochfrequenzeigenschaften	66
3.3.2.1 Oberflächenwiderstand bei 10 GHz	67
3.3.2.2 Oberflächenwiderstand bei 145 GHz	68
4 Diskussion	75
4.1 Herstellung und Gefüge	75
4.2 Hochfrequenzeigenschaften	79
4.2.1 Sintermaterial	79
4.2.2 Schmelztexturiertes Material	83
4.2.2.1 Hohlraumresonator	83
4.2.2.2 Offener Resonator	84
4.3 Einfluß des Gefüges auf die HF-Eigenschaften	90
4.3.1 Sintermaterial	90
4.3.2 Schmelztexturiertes Material	91
5 Zusammenfassung	93
6 Literaturverzeichnis	97

Abkürzungen

AES	Augerelektronenspektroskopie
ASTM	American Society for Testing and Materials (Standard der Röntgendaten)
BCS-Theorie	Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer
DTA	Differentialthermoanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Seltenes Erdelement
SEM	Sekundärelektronenmodus
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
TD	Theoretische Dichte
TE-Moden	Transversal-elektrische Moden
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
TM-Moden	Transversal-magnetische Moden
YBCO	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
XRD	Röntgenbeugung
123	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)
211	Y_2BaCuO_5 ($\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$)

Formelzeichen

Symbol	Einheit	Erklärung
a	mm^2	Fläche des Partikels
c	m/s	Lichtgeschwindigkeit
d	nm	Netzebenenabstand
D	mm	Durchmesser des Resonators
e_2	$^\circ\text{C}$	Eutektische Temperatur
f_0	GHz	Resonanzfrequenz
Δf	GHz	Halbwertsbreite
F_K	N	Gewicht der Kalibrierprobe
$F_{K,M}$	N	Gewicht der Kalibrierprobe vermindert um den Auftrieb im Medium
F_P	N	Gewicht der Probe
$F_{P,M}$	N	Gewicht der Probe vermindert um den Auftrieb im Medium

Symbol	Einheit	Erklärung
l	nm	Länge der c-Achse
L	mm	Länge des Resonators
m_1	°C	Schmelzpunkt 1
p_1	°C	Peritektische Temperatur 1
Q		Güte eines Resonators
R_{eff}	Ω	effektiver Widerstand
R_i	Ω	Widerstandsbeiträge z.B. durch Streuverluste
R_{offset}	Ω	Widerstand durch Streuverluste an den Koppellöchern
R_{pl}	Ω	Widerstand des ebenen Spiegels
R_S	Ω	Oberflächenwiderstand
R_{SB}	Ω	Oberflächenwiderstand des Bechers
R_{SP}	Ω	Oberflächenwiderstand der Probe
R_{sph}	Ω	Oberflächenwiderstand des sphärischen Spiegels
T_C	K	Sprungtemperatur
TD	%	theoretische Dichte
U	mm	Umfang des Partikels
X_S	Ω	Imaginärteil der Oberflächenimpedanz, die Oberflächenreaktanz
y		Sauerstoffgehalt in der Strukturformel $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$
$Z_{0=377}$	Ω	Impedanz des Vakuums
Z_S	Ω	Oberflächenimpedanz
$\alpha'_{01}=3,83$		1. Nullstelle der abgeleiteten Besselfunktion J_0
Γ_B	Ω	Geometriefaktor des Bechers
Γ_P	Ω	Geometriefaktor der Probe
ϑ	°	Winkel der einfallenden Röntgenstrahlung zur Probenoberfläche
$\lambda=1,540$	nm	Wellenlänge der $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung
λ_L	nm	London-Eindringtiefe
μ_0	H/m	Vakuumpermeabilität
ρ_K	g/cm^3	Dichte der Kalibrierprobe
ρ_M	g/cm^3	Dichte des Mediums
ρ_P	g/cm^3	Dichte der Probe
σ_{HF}	$1/\Omega \cdot \text{m}$	Hochfrequenzleitfähigkeit
σ_n	$1/\Omega \cdot \text{m}$	dynamische Leitfähigkeit
$\varphi_1, \varphi_2, \vartheta$	°	Eulerwinkel
ω	1/s	Kreisfrequenz
ω_0	1/s	Eigenfrequenz

1 Einleitung

1.1 Supraleitung

1.1.1 Die physikalische Erscheinung der Supraleitung

Die Supraleitung kennzeichnet eine Erscheinung, bei der der elektrische Gleichstromwiderstand bei Unterschreiten einer charakteristischen Temperatur (T_C) einen unmeßbar kleinen Wert annimmt. Sie tritt in vielen Metallen und Legierungen auf. Der supraleitende Zustand kann neben der Erhöhung der Temperatur über die kritische Temperatur auch durch die Einwirkung eines Magnetfeldes aufgehoben werden. Das Verhalten der Supraleiter gegenüber einem äußeren Magnetfeld ist sehr unterschiedlich. Deshalb werden 3 Arten von Supraleitern (1., 2. und 3. Art) unterschieden. Fast alle reinen Metalle sind Supraleiter 1. Art. Kennzeichnend dafür ist, daß der magnetische Fluß im supraleitenden Zustand bis auf eine dünne Randschicht vollständig aus dem Inneren verdrängt wird (Meißner-Ochsenfeld-Effekt). Oberhalb einer kritischen Feldstärke bricht die Abschirmung der äußeren Randschicht zusammen, der magnetische Fluß breitet sich homogen im Leiter aus und es besteht keine Supraleitung mehr. Supraleiter 2. Art erlauben das Eindringen des magnetischen Flusses in Form von dünnen Flußschläuchen in das Leiterinnere. Neben den normalleitenden Flußschläuchen bleibt die Matrix supraleitend (Shubnikow-Phase). Die Flußschläuche stoßen sich gegenseitig ab und bilden so ein regelmäßiges Flußschlauchgitter. Mit zunehmender Feldstärke nimmt die Zahl der Flußschläuche kontinuierlich zu und ab einer kritischen Feldstärke verschwindet die supraleitende Matrix. Die Flußschläuche sind unter Strombelastung und durch Einwirkung eines transversalen äußeren Magnetfeldes relativ leicht beweglich. Dabei werden Wirbelströme induziert, die Energie dissipieren. Bei den Supraleitern 3. Art verhindern Haftstellen (Pinning-Zentren), wie z.B. Ausscheidungen, die Bewegung der Flußschläuche. Die dadurch erreichbaren höheren kritischen Stromdichten machen diese Supraleiter für technische Anwendungen besonders interessant [Scha91].

Die Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer (BCS-Theorie) ermöglicht eine Beschreibung der supraleitenden Eigenschaften von konventionellen Supraleitern. Danach ist der supraleitende Zustand mit einer Entropieabnahme verbunden. Ausschlaggebend dafür ist die Bildung von sogenannten Cooper-Paaren aus zwei Leitungselektronen mit entgegengesetztem Spin und Drehimpuls in der Nähe der Fermigrenze. Der Gesamtimpuls eines Cooper-Paares ist Null. Sie gehorchen einer Bose-Einstein-Statistik und befinden sich alle im selben quantenmechanischen Zustand [Ber92]. Cooper-Paare stehen in Wechselwirkung mit der Gitterschwingung, wodurch keine widerstandverursachende Streuung an den Atomen des Gitters auftritt. Zwischen dem supraleitenden und dem normalleitenden Zustand besteht eine Energielücke, die durch Energiezufuhr von außen überwunden werden kann. Beim Übergang in die Normalleitung werden die Elektronenpaare getrennt [Buc90].

1.1.2 Der Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gehört zu den keramischen Hochtemperatursupraleitern und zeigt eine Übergangstemperatur von 92 K. Seine Struktur leitet sich aus der kubisch symmetrischen Perowskit-Struktur ABO_3 ab. Es treten zwei Modifikationen auf, die sich durch den Sauerstoffgehalt unterscheiden. In Bild 1.1 (a) ist die orthorhombische, supraleitende Modifikation gezeigt.

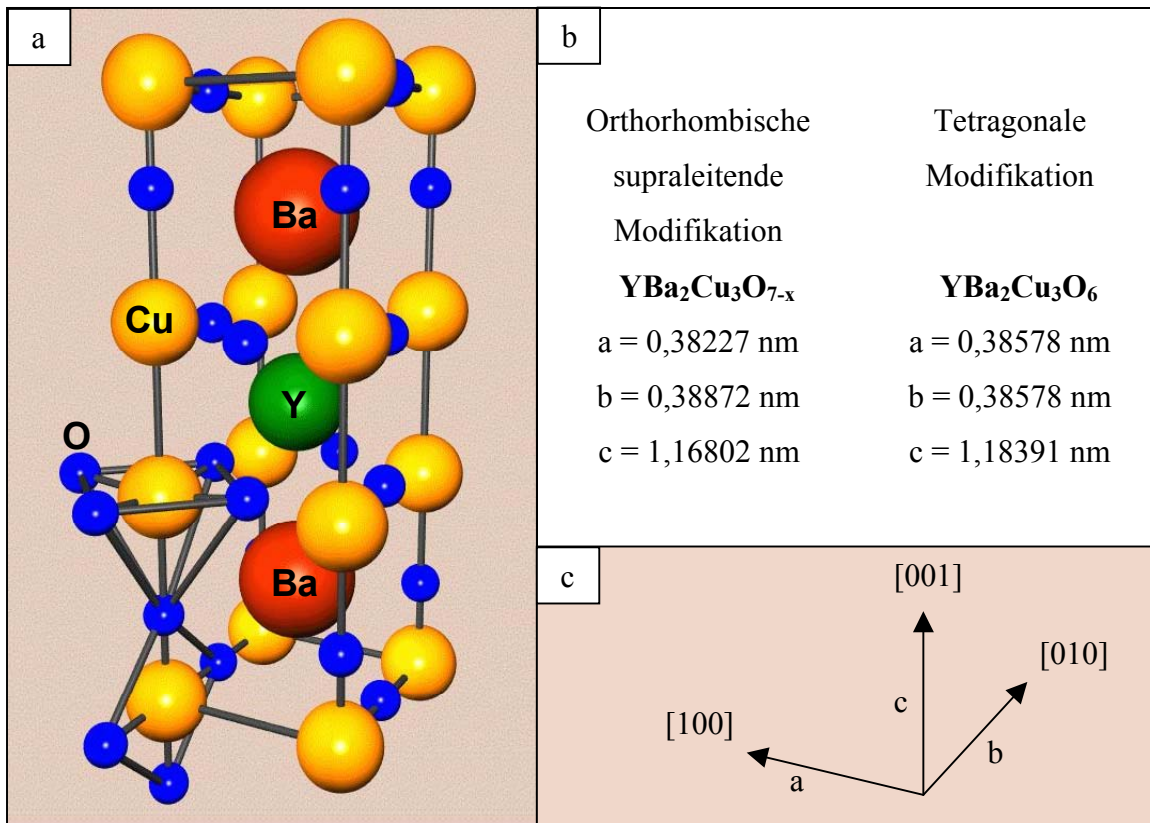
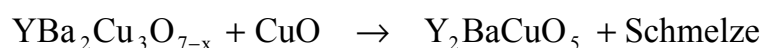


Bild 1.1: Elementarzelle der orthorhombischen Modifikation von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (a), Abmessungen der Elementarzellen beider Modifikationen (b) und Kristallorientierung (c) [Buc90]

In der Mitte der Elementarzelle befindet sich das Seltene-Erd-Element (SE) Yttrium. Es kann durch andere SE-Elemente wie z. B. Lanthan, Samarium oder Neodym ersetzt werden, ohne daß die supraleitenden Eigenschaften verloren gehen. An das Yttriumatom in einer Elementarzelle schließen sich Schichten aus Kupfer- und Sauerstoffatomen an, die hauptsächlich für den supraleitenden Stromtransport verantwortlich sind. Zwei Bariumatome pro Elementarzelle trennen diese Schichten von 2 weiteren Kupfer-Sauerstoff-Schichten, die den Abschluß der Elementarzelle bilden. Die Sauerstoffatome formen in der supraleitenden Modifikation eine Pyramide in deren Grundfläche ein Kupferatom sitzt. Die Spitze dieser

Pyramide wird vom sogenannten Apex-Sauerstoff besetzt, der in der tetragonalen Modifikation fehlt. Die Pyramiden sind über Ecken vernetzt und bilden Cu-O-Schichten. Der Apex-Sauerstoff steht gleichzeitig mit einem anderen Kupferatom in Verbindung. Es kommt zur Bildung von Cu-O-Ketten in b-Richtung des Kristalls. Beim Übergang von der tetragonalen zur orthorhombischen Struktur ändern sich die Gitterabstände durch den Einbau von zusätzlichen Sauerstoffatomen. Die c-Achse verkürzt sich, auch die Achsen a und b sind nicht mehr gleich lang. Bei dieser Umwandlung entstehen Spannungen im Gitter, die über die Ausbildung von Zwillingsgrenzen in den kristallographischen Ebenen (110) und ($\bar{1}10$) und auch über Risse parallel zur (001)-Ebene abgebaut werden [Bou94]. Während die Risse bereits makroskopisch erkennbar sind, werden die Zwillingsgrenzen erst im Lichtmikroskop unter polarisiertem Licht sichtbar. Aus dem Winkel der Zwillingsgrenzen zueinander läßt sich die Orientierung des Kornes ermitteln. Erscheinen beide Zwillings Ebenen im rechten Winkel zueinander, handelt es sich um ein (001)-orientiertes Korn (c-Achse senkrecht zur Probenoberfläche). Sind im Korn nur parallele Zwillinge zu erkennen, dann liegt entweder eine (100)- oder (010)-Orientierung vor [Jae91].

Im Dreistoffsystem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (auch bezeichnet als „123“ analog zur Strukturformel $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) treten sehr viele Phasen auf. Im Phasendiagramm in Bild 1.2 (a) ist ein Temperatur-Konzentrationschnitt entlang der Linie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} - \text{CuO}$ gezeigt. Bei einer Temperatur von ca. 1000°C (m_1) schmilzt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ inkongruent und zersetzt sich in Y_2BaCuO_5 und einer Ba-Cu-reichen flüssigen Phase. Die Verbindung Y_2BaCuO_5 wird auch als „211“ (analog zu ihrer Strukturformel $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$) oder als grüne Phase (da sie im Dunkelfeld des Lichtmikroskops schillernd grün leuchtet) bezeichnet. Bei ca. 30 mol% CuO und ca. 930°C findet die peritektische Reaktion (p_1) statt [Bou94], [Bie92], [Ase88], [Ase94], [Maj92].



Bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver, das mit CuO verunreinigt ist, führt diese Reaktion zum Auftreten einer schmelzflüssigen Phase bereits bei Sintertemperatur. Erkennbar ist CuO im Lichtmikroskop als dunkelgraue Phase, die bei Drehung des Polarisators bis nach weiß umschlägt oder im Hellfeld des Lichtmikroskops als weiße Phase. Neben CuO findet sich im Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ häufig noch eine weitere Fremdphase, das BaCuO_2 . Erkennbar ist diese Phase im Lichtmikroskop unter polarisiertem Licht als dunkelgraue Phase, die aufgrund ihrer kubischen Struktur nicht polarisiert [Jae91]. Bei gleichzeitigem Auftreten von BaCuO_2 und CuO im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver kommt es zu einer eutektischen Reaktion (e_2) [Nom88], [Kar93], [Bou94].



Im Phasendiagramm (Bild 1.2 (b)) ist das Eutektikum gezeigt.

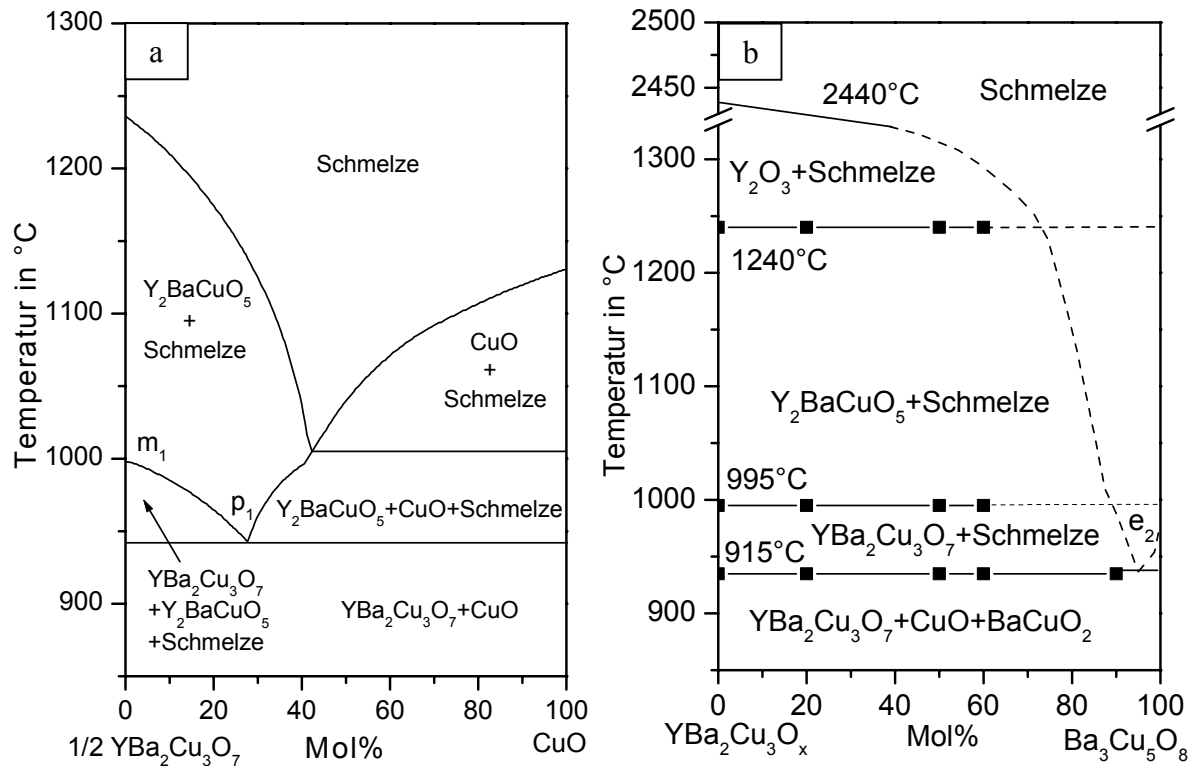


Bild 1.2: Phasendiagramme: (a) peritektische [Bou94], (b) eutektische Reaktion [Whi95]

Die supraleitenden Eigenschaften von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sind infolge der ausgeprägten Schichtstruktur des Materials (vgl. Bild 1.1 (a)) sehr anisotrop. Der Stromfluß erfolgt hauptsächlich in der (001)-Ebene, d.h. parallel zu den Cu-O-Schichten. In dieser Richtung ist die elektrische Leitfähigkeit wesentlich größer als senkrecht dazu. Die Eigenschaften in [100]- und [010]-Richtung sind ähnlich. Die Leitung in den Schichten erfolgt über Defekt-elektronen. Darunter sind Lücken im sonst gefüllten Energieband zu verstehen. Eine solche Lücke kann als positives Teilchen aufgefaßt werden [Buc90]. Der Gehalt an Ladungsträgern (optimale Elektronen/Loch-Kombination) hängt eng mit dem Sauerstoffgehalt zusammen [Zha93], [Oka02]. Untersuchungen zur Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Sauerstoffgehalt zeigen, daß das höchste T_C bei einem Sauerstoffgehalt von $y=6,96$ in der Strukturformel erreicht wird (Bild 1.3) [Tal95].

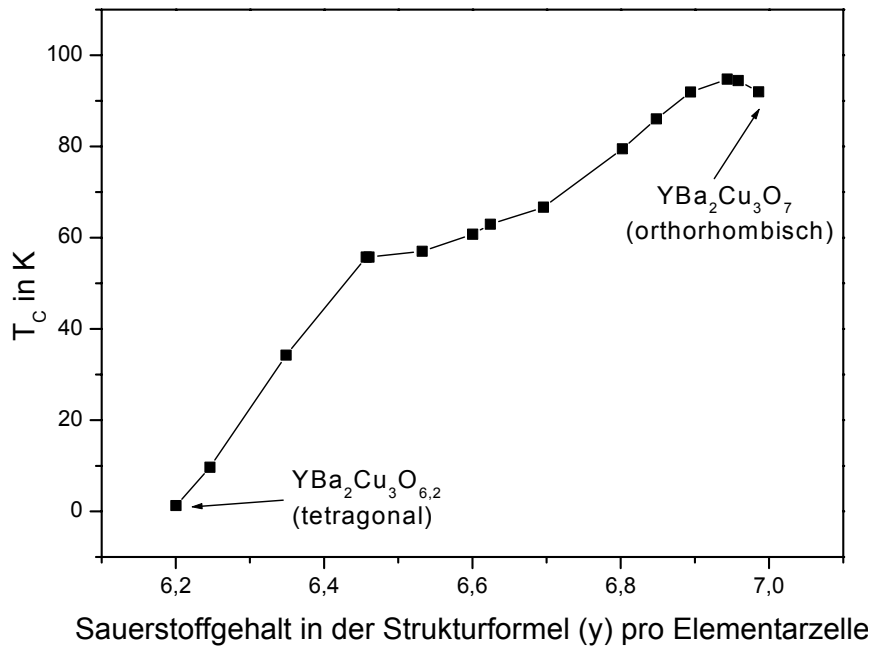


Bild 1.3: Sprungtemperatur T_C in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt [Cla90]

1.1.3 Herstellung und Anwendung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Supraleitern

Das supraleitende Pulver wird über einen Kalzinierungsprozeß gewonnen. Dafür werden z. B. die Verbindungen BaCO_3 , Y_2O_3 und CuO gemischt und erhitzt. Während dieses chemisch-technologischen Prozesses entsteht neben $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ flüchtiges CO_2 .

Die Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Supraleitern kann entweder über die Pulverroute oder über Dünnschichttechnologien erfolgen. Aufgrund der Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften vom Sauerstoffgehalt, muß dieser im Material gezielt eingestellt werden. Das geschieht beim Sinterprozeß durch eine nachträgliche Sauerstoffbeladung, einer Glühbehandlung in reiner Sauerstoffatmosphäre. Bei der Herstellung des Materials über Dünnschichttechnologien ermöglicht während der Schichtabscheidung eine sauerstoffreiche Atmosphäre den Einbau von Sauerstoff in das Gitter.

Die pulvertechnologische Herstellung umfaßt das Pressen des pulverförmigen Ausgangsmaterials und das Sintern. Bei Temperaturen zwischen 900°C und 950°C entsteht ein feinkörniges Gefüge. Zur Einstellung einer Vorzugsorientierung muß zusätzlich zum Sintern das Verfahren der Schmelztexturierung angewendet werden. Dabei wird das Material kurzzeitig auf Temperaturen größer als m_1 (vgl. Bild 1.2 (a)) erhitzt und nach einer schnellen Abkühlung um 20 K sehr langsam mit 0,5-1 K/h bis in den festen Zustand abgekühlt. Dadurch entstehen Körner im mm-Bereich. Durch Aufsetzen von Saatkristallen (Einkristalle aus höherschmelzenden Supraleitern z. B. $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) während der Schmelztexturierung

kann dem Material eine bevorzugte Orientierung aufgezwungen werden. Die entstehenden sehr großen Körner (Domänen) mit einer Orientierung sind für Anwendungen aus Massivmaterial interessant [Fuj00].

Einen möglichen Einsatz findet dieses Material in supraleitenden Magnetlagern als Statorelemente [Wer98]. Durch den Aufbau eines Magnetfeldes und den daraus folgenden Abstoßungskräften ergibt sich keine Berührung mit der Welle und durch die berührungsfreie Lagerung kein Verlust.

Die keramischen Supraleiter sind sehr spröde und leicht brüchig; dies erschwert eine Anwendung in Form von Kabeln. Es wurde eine Möglichkeit gefunden, das pulverförmige Material in dünne Silberröhrchen zu füllen und über Strangziehen und Pressen zu biegsamen Bändern zu formen. Die Bänder können zu Spulen aufgewickelt und als supraleitende Sekundärwicklung in induktiven Strombegrenzern eingesetzt werden. Im Normalbetrieb (im supraleitenden Zustand) schirmt die Sekundärwicklung einen Eisenkern ab. Wenn infolge eines Kurzschlusses die Temperatur ansteigt und die Supraleitung zusammenbricht, wird der Eisenkern wirksam und begrenzt den Kurzschlußstrom [Kle98].

Das Haupteinsatzgebiet von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Supraleitern besteht derzeit aber in Form von dünnen Schichten. Dabei werden die Schichten mit Hilfe von chemischen oder physikalischen Verfahren auf verschiedenen Substratmaterialien abgeschieden. Bei den chemischen Verfahren werden die Ausgangsverbindungen aus Yttrium, Kupfer und Barium über ein Trägergas zum Substrat gebracht. Dort erfolgt bei entsprechend hohen Substrattemperaturen die chemische Reaktion zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Zu den physikalischen Verfahren zählt das Sputtern, bei dem aus einem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Target einzelne Atome herausgeschossen und auf einem Substrat abgeschieden werden [Xu00]. Aus dünnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten werden z. B. supraleitende Quanteninterferometer (SQUID-Superconducting Quantum Interference Device) hergestellt. In der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung werden SQUIDs eingesetzt, um auf der Basis von Wirbelstromverfahren tiefliegende Materialfehler zu erkennen [Kra98]. Ein weiteres Einsatzgebiet dünner $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten liegt bei den Filtern für Mobilfunk-Basisstationen. Die als Resonatoren ausgeführten Hochfrequenzfilter haben Güten ($Q_0 > 50000$), die mit konventioneller Technik nicht erreicht werden [Cha98]. In Tabelle 1.1 sind einige Anwendungsgebiete zusammengefaßt.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ als	Anwendungsmöglichkeiten	Beispiel
Massivmaterial	supraleitende Magnetlager	Statorelement
Bänder	supraleitende Spulen	Sekundärwicklung
Schichten	SQUID's	Werkstoffprüfung
	Hochfrequenzfilter	Mobilfunk

Tabelle 1.1: Anwendungsbeispiele aus supraleitendem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

1.2 Die Hochfrequenzmeßtechnik

Die Hochfrequenztechnik wird in der Materialcharakterisierung zur Bestimmung von dielektrischen Eigenschaften und zur Ermittlung des Oberflächenwiderstandes eingesetzt [Ker97]. Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist die Charakterisierung der Hochtemperatursupraleiter mit Hilfe von Mikrowellen mit einer Frequenz von 8 GHz, 10 GHz und 145 GHz und Wellenlängen im Bereich von 1 mm bis 10 cm.

Mikrowellen sind in ideal leitenden Materialien nicht ausbreitungsfähig, da sie an der Oberfläche reflektiert werden. Die freien Ladungsträger kompensieren die eindringenden Felder durch den Aufbau von Oberflächenströmen, deren Magnetfeld dem angelegten Magnetfeld entgegen gerichtet ist (Lenz'sche Regel) [Kit63], [Jack81]. Bei einem realen Leiter können infolge seiner endlichen Leitfähigkeit elektromagnetische Felder in eine dünne Oberflächenschicht eindringen (normaler Skineffekt) [Cas67], [Peh88]. Das Verhalten der Supraleiter als reale Leiter in Hochfrequenzfeldern kann durch die Oberflächenimpedanz Z_S beschrieben werden:

$$Z_S = R_S + iX_S \quad (1)$$

- Z_S : Oberflächenimpedanz
- R_S : Oberflächenwiderstand
- X_S : Oberflächenreaktanz

Der Realteil der Oberflächenimpedanz R_S , der als Oberflächenwiderstand bezeichnet wird, beschreibt die ohmschen Verluste im Material und wird als Materialkenngröße herangezogen. Er ist abhängig von der Kreisfrequenz ω , der Vakuumpermeabilität μ_0 und der Hochfrequenzleitfähigkeit σ_{HF} .

$$R_S = \sqrt{\frac{\omega\mu_0}{2\sigma_{HF}}} \quad (2)$$

- R_S : Oberflächenwiderstand
- ω : Kreisfrequenz
- μ_0 : Vakuumpermeabilität
- σ_{HF} : Hochfrequenzleitfähigkeit

Zur Bestimmung der Eigenschaften im Hochfrequenzfeld werden verschiedene Resonatoren eingesetzt. Die zu untersuchenden Proben bilden einen Teil der Resonatoren und beeinflussen dadurch das Resonanzverhalten des gesamten Systems.

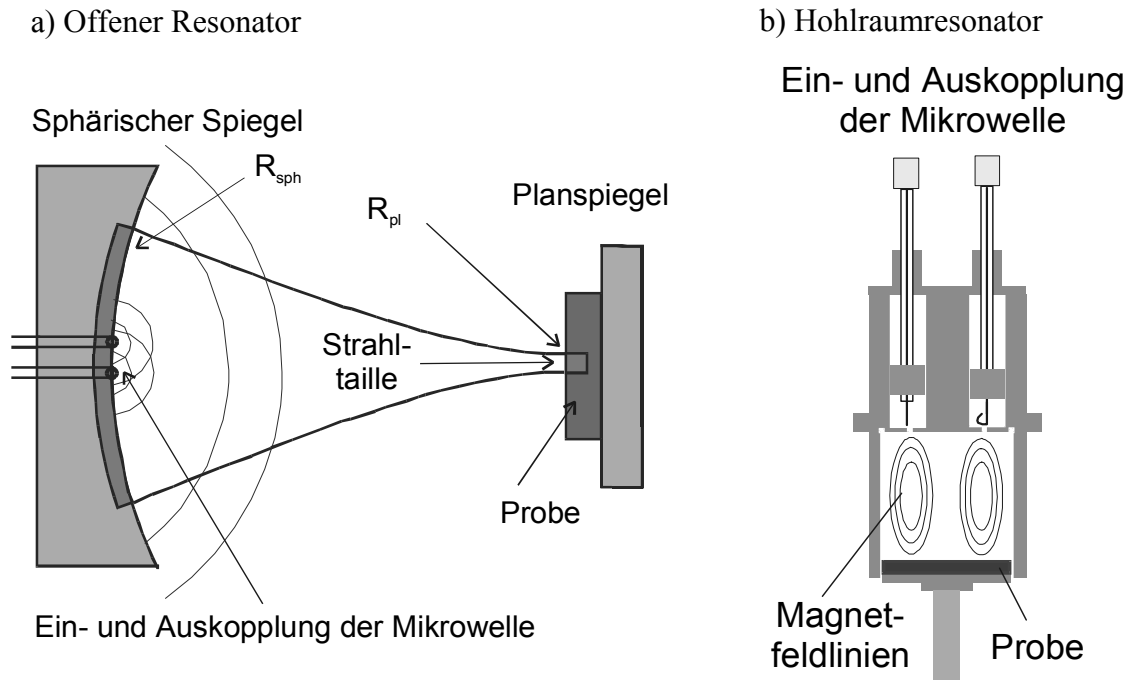


Bild 1.4: Schematische Darstellung eines offenen Resonators (a) und eines Hohlraumresonators (b)

In Bild 1.4 sind schematisch 2 Arten von Resonatoren dargestellt. Bei dem offenen Resonator (Bild 1.4 (a)) handelt es sich um einen „Fabry-Perot-Resonator“ mit quasihemisphärischer Spiegelanordnung. Er besteht aus einem sphärischen Spiegel durch dessen Mitte die Mikrowelle ein- und ausgekoppelt wird und einem ebenen Spiegel, an dem die Probe befestigt ist. Der Abstand beider Spiegel ist so gewählt, daß sich stehende Wellen als resonante HF-Felder (Moden) ausbilden und die Strahl-taille der Mikrowelle, bei der die Feldstärke auf $1/e$ ihres Wertes abgeklungen ist, auf den ebenen Spiegel trifft.

Der Hohlraumresonator (Bild 1.4 (b)) besteht aus einem becherförmigen Teil mit Koppel-löchern zur Einkopplung der Mikrowelle und einer Endplatte (Probe), durch die im Becher ein Hohlraum entsteht. Diese Endplatte ist beweglich und ermöglicht so die Vergrößerung oder Verkleinerung des Hohlraums. Durch die Einkopplung eines elektromagnetischen Feldes kommt es bei richtiger Positionierung der Endplatte auch bei diesem Resonator zur Ausbildung von stehenden Wellen, d.h. Eigenschwingungen des Resonators mit charakteristischen Feldverteilungen (Moden). Es treten transversal-elektrische Moden (TE-Moden) und transversal-magnetische Moden (TM-Moden) auf [Peh88]. In Bild 1.5 ist die TE_{011} - und die TE_{012} -Mode des Hohlraumresonators schematisch dargestellt. Das elektromagnetische Feld führt an den Wänden des Hohlraumresonators zum Aufbau von Oberflächenströmen, die zur Materialcharakterisierung betrachtet werden.

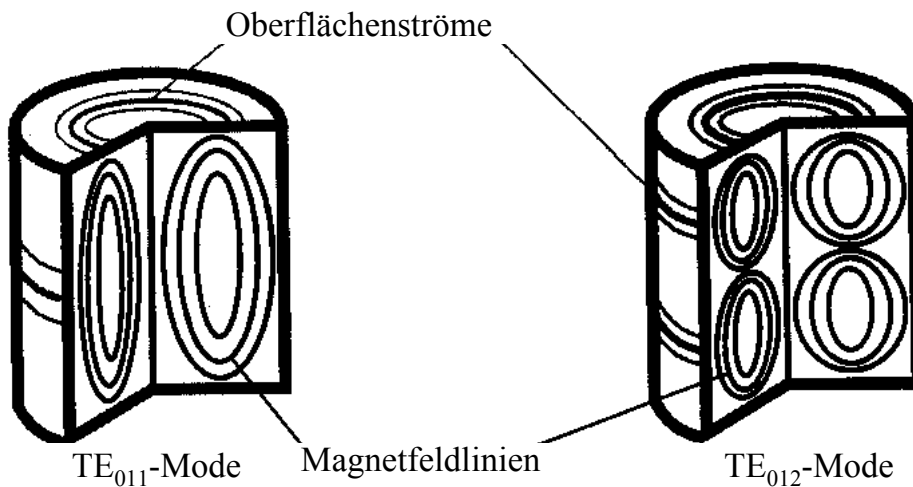


Bild 1.5: Modenverteilung im Hohlraumresonator

Eine Abwandlung des Hohlraumresonators stellt der dielektrische Resonator dar. Dabei befindet sich im Hohlraum des Resonators ein Dielektrikum (z. B. Saphir), um den Mikrowellenstrahl zu bündeln und den Einfluß der Wände zu verringern [Mei92], [Kru98].

Der Resonator wird charakterisiert über die Güte Q , die das Verhältnis zwischen der im Resonator gespeicherten Energie und der umgesetzten Verlustleistung kennzeichnet. Sie berechnet sich aus der experimentell zu ermittelnden Resonanzfrequenz f und der dazugehörigen Halbwertsbreite Δf [Peh88].

$$Q = \frac{f}{\Delta f} \quad (3)$$

Q : Güte
 f : Resonanzfrequenz
 Δf : Halbwertsbreite

Aus der Güte Q und dem Geometriefaktor Γ , der die Feldverteilung des Modes enthält, kann ein effektiver Oberflächenwiderstand R_s als Materialkenngröße errechnet werden.

$$R_s = \frac{\Gamma}{Q} \quad (4)$$

R_s : Oberflächenwiderstand
 Γ : Geometriefaktor

Zur Bestimmung des Oberflächenwiderstandes der im Hohlraumresonator befindlichen Probe wird der Oberflächenwiderstand R_S des Resonators aufgelöst in den Oberflächenwiderstand der Probe R_{SP} und des Bechers R_{SB} . Der Geometriefaktor des Resonators wird ebenfalls nach den Geometriefaktoren des Bechers Γ_B und der Probe Γ_P getrennt.

$$R_{SP} = \left(\frac{1}{Q} - \frac{R_{SB}}{\Gamma_B} \right) \Gamma_P \quad (5)$$

- R_{SP} : Oberflächenwiderstand der Probe
 R_{SB} : Oberflächenwiderstand des Bechers
 Γ_B : Geometriefaktor des Bechers
 Γ_P : Geometriefaktor der Probe

Zur Berechnung der Geometriefaktoren wird neben einigen Konstanten der Durchmesser und die Länge des Hohlraumresonators verwendet [Mei92].

$$\Gamma_P = \frac{\alpha'_{01}}{2} Z_0 \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{p\pi}{2\alpha'_{01}} \right)^2 \left(\frac{D}{L} \right)^2}}{\frac{1}{2} \left(\frac{p\pi}{2\alpha'_{01}} \right)^2 \left(\frac{D}{L} \right)^3} \quad (6)$$

$$\Gamma_B = \frac{\alpha'_{01}}{2} Z_0 \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{p\pi}{2\alpha'_{01}} \right)^2 \left(\frac{D}{L} \right)^2}}{1 + \frac{1}{2} \left(\frac{p\pi}{2\alpha'_{01}} \right)^2 \left(\frac{D}{L} \right)^3} \quad (7)$$

- α'_{01} : 1. Nullstelle der abgeleiteten Besselfunktion J_0 (=3,83)
 Z_0 : Impedanz des Vakuums (=377 Ω)
 D : Durchmesser des Resonators
 L : Länge des Resonators
 $p=1$ für TE_{011}
 $p=2$ für TE_{012}

Sowohl der Durchmesser als auch die Länge des Resonators werden mit Hilfe beider Moden (TE_{011} und TE_{012}) aus der experimentell zu ermittelnden Resonanzfrequenz f berechnet [Meg62].

$$f = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{2\alpha'_{01}}{\pi D} \right)^2 + \left(\frac{p}{L} \right)^2} \quad (8)$$

- f : Resonanzfrequenz
 c : Lichtgeschwindigkeit

Zur Berechnung des Oberflächenwiderstandes einer Probe im offenen Resonator muß auch hier der Oberflächenwiderstand des Gesamtsystems R_{eff} aufgelöst werden in den Oberflächenwiderstand des sphärischen Spiegels R_{sph} und den Oberflächenwiderstand des ebenen Spiegels (Probe) R_{pl} .

$$R_{\text{eff}} = \frac{1}{2} (R_{\text{sph}} + R_{\text{pl}}) + \sum_{i \neq R} R_i \quad (9)$$

R_{eff} : effektiver Widerstand

R_{sph} : Widerstand des sphärischen Spiegels

R_{pl} : Widerstand des ebenen Spiegels

R_i : Widerstandsbeiträge z.B. durch Streuverluste

Der experimentell zugängliche Wert R_{eff} muß zur Ermittlung des Oberflächenwiderstandes der Probe R_S um den Widerstandswert des sphärischen Spiegels R_{sph} und den Widerstandswert R_{offset} , der von den Streuverlusten an den Koppellöchern dominiert wird, vermindert werden [Sch99].

$$R_S = 2(R_{\text{eff}} - R_{\text{offset}}) - R_{\text{sph}} \quad (10) \quad R_{\text{offset}} = \sum_{i \neq R} R_i \quad (11)$$

R_S : Oberflächenwiderstand der Probe (entspricht R_{pl})

R_{eff} : effektiver Widerstand

R_{offset} : Widerstand durch Streuverluste an den Koppellöchern

Der anormale Skineffekt, der für hohe Leitfähigkeiten in Verbindung mit niedrigen Temperaturen und hohen Frequenzen berücksichtigt werden muß, ist hier unbedeutend.

1.3 Kenntnisstand der Hochfrequenzeigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Zweiflüssigkeits-Modell

Der Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gehört zu den Supraleitern, die mit dem phänomenologischen Zweiflüssigkeits-Modell beschrieben werden können [Mei34], [Ven98]. Unter Einwirkung von Hochfrequenzfeldern verhält sich das Material so, als läge neben einer supraleitenden Matrix eine normalleitende Komponente vor. Die Gesamtladungsträgerdichte setzt sich additiv aus den supraleitenden und den normalleitenden Ladungsträgern zusammen, was als „zwei Flüssigkeiten“ bezeichnet wird. Da auch die normalleitenden Ladungsträger im Hochfrequenzfeld eine Beschleunigung erfahren, treten bei diesen Supraleitern immer endliche Verluste auf. Beide Ladungsträgerdichten hängen stark von der Temperatur ab und ergeben dadurch eine Temperaturabhängigkeit der Oberflächenimpedanz.

Die Materialgleichung für Supraleiter im Zweiflüssigkeits-Modell ergibt sich für die normalleitende Komponente aus den Drude-Gleichungen [Rai92], [Ger95] und für die supraleitende Komponente nach den London-Gleichungen [Gri88]. Danach entsteht im Grenzfall ausgeprägter Supraleitung eine quadratische Frequenzabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes R_S . Daneben verhält sich der Oberflächenwiderstand proportional zum Realteil der dynamischen Leitfähigkeit der normalleitenden Ladungsträger [Hei99], [Hei00], [Ber00], [Sch99].

$$R_S \approx \frac{1}{2} \omega^2 \sigma_n \mu_0^2 \lambda_L^3 \quad (12)$$

- R_S : Oberflächenwiderstand
- ω : Kreisfrequenz
- σ_n : dynamische Leitfähigkeit
- μ_0 : Vakuumpermeabilität
- λ_L : London-Eindringtiefe

Mit dem Zweiflüssigkeits-Modell werden Frequenz- und Temperaturabhängigkeiten für 0,5-0,95 T_C vorhersagbar. Dabei gibt es aber keine Auskunft über die physikalischen Wechselwirkungsprozesse.

Korngrenzenmodell

Das Korngrenzenmodell [Hal89] berücksichtigt extrinsische Beiträge zur linearen Oberflächenimpedanz. Punkt- und linienförmige Defekte spielen dabei eine untergeordnete Rolle, da sie von den Hochfrequenzströmen umgangen werden. Großflächige Störungen dagegen führen zu einer wesentlichen Änderung der Feldverteilung und dadurch zu einer Beeinflussung der Oberflächenimpedanz. Das Gefüge realer Supraleiter besteht neben den Körnern aus Korngrenzen, Fremdphasen und anderen Defekten. Diese Gefügemerkmale stellen Bereiche geschwächter Supraleitung dar und werden als „weak links“ bezeichnet. Nach dem Korngrenzenmodell werden granulare Supraleiter als ein Netzwerk von supraleitenden Körnern betrachtet, die über dünne Kontaktflächen unterschiedlicher Kopplungsstärke (Korngrenzen) miteinander verbunden sind [Hyl89]. Die komplexe Gesamtleitfähigkeit setzt sich zusammen aus der Leitfähigkeit der Körner und der Korngrenzen, wobei Körner und Korngrenzen eine Reihenschaltung darstellen [Hal95]. Die Hochfrequenzeigenschaften der Korngrenzen werden als Josephson-Kontakte beschrieben [Hal90]. Dabei handelt es sich um eine dünne isolierende Schicht (Korngrenze) zwischen zwei supraleitenden Bereichen (Körner). Die Josephson-Kontakte stellen eine Parallelschaltung einer resistiven, einer kapazitiven und einer induktiven Belegung dar. Für den Oberflächenwiderstand ist die resistive Belegung entscheidend, da sie die normalleitenden Leckströme über die Korngrenze berücksichtigt.

Korngrenzen, die senkrecht zur Richtung der Abschirmströme orientiert sind, tragen eine viel niedrigere kritische Stromdichte als die Körner. Die Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes in diese Flächendefekte ist wesentlich größer als die intrinsische Eindringtiefe [Sal00], [Min00].

Mit Hilfe des Korngrenzenmodells kann das Verhalten von Supraleitern im Hochfrequenzfeld, speziell die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von niedrigen Temperaturen ($T \rightarrow 0$) bis etwa zu $0,8 T_C$ sehr gut beschrieben werden. Damit liefert es einen Beitrag zur Klärung der Rolle von intrinsischen und extrinsischen Faktoren für die Supraleitung.

Für Hochtemperatursupraleiter gibt es noch keine allgemeingültige Theorie, die die Wechselwirkungsmechanismen bei diesen Materialien erklärt. So ist die BCS-Theorie, die das Verhalten konventioneller Supraleiter beschreibt, nicht oder nur begrenzt anwendbar. Deshalb gibt es viele Aktivitäten, den Grund der Supraleitung bei diesen Materialien zu erforschen. Denn nur ein grundlegendes Verständnis der Mechanismen eröffnet neue Herstellungsverfahren und Anwendungen. Speziell im Hochfrequenzbereich liegt ein besonderes Anwendungspotential der Supraleiter, da sie gegenüber normalleitenden Materialien geringere Verluste aufweisen. Ziel ist es deshalb, wesentliche Faktoren auf das Mikrowellenverhalten von z. B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ herauszuarbeiten.

Schmelztexturiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ((001)- und (100)- orientierte Bereiche) wurde in einem Hohlraumresonator aus Kupfer bei 80 GHz untersucht. Dabei erreichte die (001)-orientierte Probe niedrigere Werte im Oberflächenwiderstand als die (100)-orientierte Probe. Die Orientierung der Probe hatte einen starken Einfluß auf den Oberflächenwiderstand [Wos90]. Zur Beschreibung des Verhaltens im Hochfrequenzfeld wurde das Korngrenzenmodell verwendet. Dabei zeigte sich, daß es 2 Arten von schwach koppelnden Bereichen gibt, die „inter- und intragrain weak links“ [Wos93]. Bei den „intergrain weak links“ handelt es sich um die schwächer koppelnden Korngrenzen zwischen supraleitenden Körnern. Zwillingsgrenzen oder Kleinwinkelkorngrenzen stellen die stärker koppelnden „intragrain weak links“ dar. Gesintertes Material und Dickschichten aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wurden in Resonatoren mit Frequenzen zwischen 3 GHz und 86 GHz untersucht [Hei89], [Hei93]. Das Sintermaterial wurde hergestellt aus stöchiometrischem Ausgangspulver unter Variation der Sinterdauer. Eine Verlängerung der Sinterdauer bis hin zu 200 h hatte eine Abnahme des Oberflächenwiderstandes zur Folge. Das mechanische Polieren der Probenoberfläche bewirkte ebenfalls eine deutliche Verbesserung des Oberflächenwiderstandes. An polykristallinen YBCO-Schichten wurde das Korngrenzenmodell angewendet, das Korngrenzen als Josephson-Kontakte beschreibt. Es erlaubte eine Analyse der Nichtlinearität und der Frequenzabhängigkeit der Oberflächenimpedanz. Für Anwendungen z. B. als Resonatoren werden polykristalline YBCO-Schichten interessant, wenn sie eine hohe Korngröße aufweisen und texturiert sind.

Sehr viele Arbeiten beschäftigen sich mit dünnen Schichten aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ im Hochfrequenzfeld [Sch99], [Her97], [Ven98], [Vel98]. Es wird gezeigt, daß in dünnen Schichten Klein- oder Großwinkelkorngrenzen als schwach koppelnde Bereiche auftreten und das Verhalten im Hochfrequenzfeld beeinflussen. Sowohl das Korngrenzenmodell als auch das Zweiflüssigkeits-Modell wurden zur Beschreibung des Verhaltens herangezogen. Die Hochfrequenzverluste lassen sich aus Beiträgen von intrinsischen und extrinsischen Wechselwirkungsprozessen erklären.

Im Rahmen einer begleitenden Diplomarbeit [Kes98] wurden gesinterte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Massivproben bei Raumtemperatur in einem Hohlraumresonator aus Kupfer untersucht. Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von der Sintertemperatur. Eine grundlegende Untersuchung des Einflusses der Korngrenzen im Massivmaterial auf den Oberflächenwiderstand im supraleitenden Zustand ist von prinzipieller und technologischer Bedeutung.

1.4 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Gefüge und den Hochfrequenzeigenschaften des Supraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ im Mikrowellenbereich bei 10 GHz und 145 GHz. Dazu wurden Gefügemerkmale im Massivmaterial über die Herstellungsbedingungen gezielt variiert und ihr Einfluß auf das Hochfrequenzverhalten bei verschiedenen Frequenzen untersucht.

Durch geeignete Wahl der Herstellungsparameter sollten Proben mit unterschiedlichen Gefügemerkmalen hergestellt werden. Dafür wurde sowohl das Sintern als auch das Schmelztexturieren eingesetzt.

Voraussetzung für eine Korrelation des Gefüges zu den Hochfrequenzeigenschaften war die umfassende Charakterisierung des Gefüges. Dazu gehörte die Untersuchung der Proben im Lichtmikroskop und im Rasterelektronenmikroskop mit EDX. An ausgewählten Proben wurde eine Phasenanalyse mit Hilfe der Augerelektrovenspektroskopie und im Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt.

Die Hochfrequenzeigenschaften sollten bei 10 GHz und bei 145 GHz im normalleitenden und im supraleitenden Bereich untersucht werden. Dafür wurde ein Hohlraumresonator zur Charakterisierung bei 10 GHz mit einer Abkühlmöglichkeit bis auf 77 K ausgestattet. Zur Korrelation der Hochfrequenzeigenschaften mit der Orientierung großer Körner im schmelztexturierten Material sollten Messungen im offenen Resonator bei 145 GHz durchgeführt werden. Dazu wurde die gesamte Probenoberfläche in mehreren Meßschritten ortsaufgelöst charakterisiert.

2 Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

2.1 Ausgangsmaterialien

2.1.1. Pulverauswahl

Für die Herstellung der Proben ohne offene Porosität war es wichtig, während des Sinterns eine hohe Verdichtung zu erreichen. Das wurde gewährleistet durch die Verwendung von sehr feinkörnigen Pulvern. Es sollte stöchiometrisch sein, damit Gefügeunterschiede zwischen den Proben, die durch eine abweichende Stöchiometrie entstehen ausgeschlossen wurden. Um das zu garantieren wurden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulversorten der Firmen Hoechst GmbH (H) und Solvay Barium Strontium GmbH (S) verwendet, die mit gleichbleibender Qualität kommerziell erhältlich waren. Die Eigenschaften nach Herstellerangaben sind in Tabelle 2.1 gezeigt.

Hersteller	Hoechst GmbH	Solvay Barium Strontium GmbH
Bezeichnung	Grade 1	SR 5 grade
Charge	PS 20/39	Lot 1246/254-2
Partikelgröße	$D_{50} = 4,4 \mu\text{m}$	$D_{90} = \text{ca. } 5 \mu\text{m}$
Chemische Reinheit	99,8 %	99,9 %
Phasenreinheit	phasenrein nach XRD	phasenrein nach XRD

Tabelle 2.1: Angaben der Hersteller über die verwendeten Pulver

Die Stöchiometrie der Pulver wurde durch eine quantitative chemische Analyse am IMF I im Forschungszentrum Karlsruhe bestimmt (Tabelle 2.2). In der Zusammensetzung bestanden kleine Unterschiede zwischen beiden Pulvern. Das Solvay-Pulver war yttriumreicher und bariumärmer.

Hersteller	Hoechst GmbH normiert *	Solvay Barium Strontium GmbH normiert *
Yttrium	1,002	1,005
Barium	1,989	1,981
Kupfer	3,009	3,014

Tabelle 2.2: Zusammensetzung der verwendeten Pulver

* atomare Verhältnisse berechnet auf Atomsumme 6

2.1.2. Probenherstellung

Zur Bestimmung der Hochfrequenzeigenschaften in einem Hohlraumresonator (vgl. Kap. 1.2) war die Einstellung einer festen Abmessung der Proben von entscheidender Bedeutung. In dieser Arbeit mußten die Proben einen Durchmesser von 41 mm bei einer Höhe von 5 mm aufweisen, entsprechend der Auslegung der Endplatte des Resonators. Für die Herstellung der Proben mußte deshalb die Schrumpfung während des Sinterns mit beachtet werden. Aus diesem Grund wurde zum Pressen eine Matrize mit einem Durchmesser von 50 mm verwendet. Zur Herstellung der scheibenförmigen Proben wurde jeweils 90 g des Pulvers in die Matrize gefüllt und in einer Uniaxialpresse Typ PW 40 der Firma Paul-Otto Weber GmbH mit einem Druck von 25 MPa gepreßt. Anschließend wurden die Preßlinge in Plastikfolie unter Vakuum eingeschweißt und in einer kalisostatischen Presse Typ KIP 300E der Firma Paul-Otto Weber GmbH mit einem Druck von 300 MPa verdichtet.

Stäbchenförmige Proben mit den Abmessungen 20 mm·4 mm·4 mm wurden für Dilatometermessungen aus den gepreßten Scheiben herausgesägt und in einem Dilatometer der Firma Netzsch 10 h gesintert. Dadurch wurde das Sinterverhalten untersucht und zusammen mit einer anschließenden Dichtebestimmung der Proben die Sintertemperatur von 920°C gefunden, bei der keine Steigerung der Dichte mehr erreicht wurde. Als Obergrenze wurde eine Maximalsintertemperatur von 950°C gewählt, da sich bei Gefügeuntersuchungen zeigte, daß bei dieser Temperatur die maximale Kornvergrößerung erreicht wurde.

Die so ermittelten Sinterparameter wurden für das Sintern der scheibenförmigen Proben verwendet, das in einem Kammerofen der Firma Naber an Luft erfolgte. Die Proben wurden auf eine BaZrO₃-Unterlage gelegt, um eine Reaktion mit der Sinterunterlage zu vermeiden. Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Temperaturverteilung befand sich die Probe außerdem in einem Al₂O₃-Becher. Das Temperaturprogramm für gesinterte Proben ist in Tabelle 2.3 und im Diagramm in Bild 2.1 schematisch dargestellt. Es enthielt eine schnelle Aufheizphase (Segment 1), eine langsame Aufheizphase verbunden mit einer Haltezeit (Segment 2) und eine Abkühlphase (Segment 3). Entscheidend für die Gefügebildung war die Endtemperatur im Segment 2, für die eine feste Haltezeit von 10 h gewählt wurde. Diese Temperatur gehört zur Probenbezeichnung (z.B. S 950).

	Segment 1	Segment 2	Segment 3
Aufheiz-bzw. Abkühlrate	300 K/h	60 K/h	-200 K/h
Endtemperatur	750°C	920°C-950°C	20 °C
Haltezeit bei Endtemperatur	0	10 h	-

Tabelle 2.3: Sinterprogramm für die Herstellung von Sinterproben

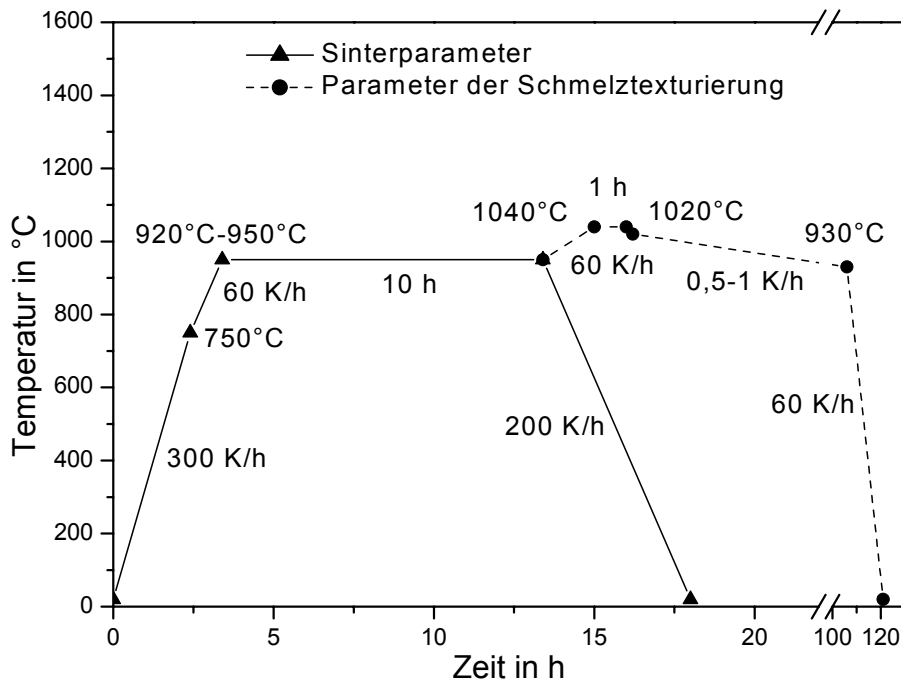


Bild 2.1: Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit während des Sinterns und der Schmelztexturierung

Texturierte Proben erhielten eine Formgebung nach demselben Verfahren, bevor sie in einem Kammerofen der Firma Naber in einem Prozeß gesintert und schmelztexturiert wurden. Das Texturieren von Proben aus stöchiometrischem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ erforderte einige Sicherheitsmaßnahmen, da die Schmelze eine niedrige Viskosität aufwies. Normalerweise werden den Proben viskositätssteigernde Elemente wie z.B. Platin oder Verbindungen z.B. Y_2BaCuO_5 oder Y_2O_3 zugesetzt, um die Schmelze zu stabilisieren. Um die Stöchiometrie der Proben zu erhalten, wurde aber für diese Arbeit auf Zusätze verzichtet. Es sollte ein direkter Vergleich zum Sintermaterial möglich sein. Während der Schmelztexturierung befanden sich die Proben in einem geschlossenen Al_2O_3 -Becher auf einer yttriumstabilisierten ZrO_2 -Unterlage. Durch den Einsatz einer ZrO_2 -Unterlage wurde erreicht, daß die Preßlinge formstabil blieben. Es gibt mehrere Verfahren schmelztexturierte Proben herzustellen [Mur92], [Naz93], [Sal96], [Sat96]. Das häufigste Verfahren besteht aus dem Erhitzen bis über die Schmelztemperatur (m_1) und einem sehr langsamen Abkühlen. Weitere Möglichkeiten sind das Erhitzen bis über m_1 und das Erstarren bei Temperaturen knapp unter m_1 bei langer Haltezeit oder ein Pendelglühen um die Schmelztemperatur. Für diese Arbeit wurde das erstgenannte Verfahren angewendet. Dabei wurden gesinterte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Proben bis über die Schmelztemperatur (m_1) erhitzt, daß die Reaktion $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} \rightarrow \text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{Schmelze}$ ablief (vgl. Bild 1.2 (a)). Die Temperatur durfte dafür nicht zu hoch gewählt werden, da sonst die Probengeometrie infolge der niedrigen Viskosität des Materials nicht erhalten blieb. Y_2BaCuO_5 stabilisierte während der Schmelztexturierung die Probe wie ein Gitter und aus der flüssigen Phase wuchsen bei langsamer Abkühlung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Kristalle. Wichtig dabei war

die Geschwindigkeit der langsamen Abkühlung. Der Betrag dieser Abkühlrate ergänzt bei den texturierten Proben die Probenbezeichnung z. B. bei 0,5 K/h einer Probe aus Solvay-Pulver ST0,5. Insgesamt bestand das Ofenprogramm aus 6 Abschnitten: einer schnellen Aufheizphase (Segment S1), einer langsamen Aufheizphase mit anschließender Haltezeit (Sintern, Segment S2), einer langsamen Aufheizphase mit Haltezeit (Schmelzen, Segment S3), einer schnellen Abkühlung zur Unterkühlung der Schmelze (Segment S4), der sehr langsamen Abkühlung (Segment S5) und einer schnelleren Abkühlung nach Erstarrung des gesamten Materials zur Verkürzung des Prozesses (Segment S6). Das Temperaturprogramm für schmelztexturierte Proben ist im Diagramm in Bild 2.1 und in Tabelle 2.4 gezeigt.

	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6
Aufheiz-bzw. Abkühlrate	300 K/h	60 K/h	60 K/h	ungeregelte Ofenabkühlung	-0,5 K/h -1 K/h	-60 K/h
Endtemperatur	750°C	950°C	1040°C	1020°C	930°C	20°C
Haltezeit bei Endtemperatur	0	10 h	1 h	0	0	-

Tabelle 2.4: Programm zur Schmelztexturierung der Proben

Nach dem Sintern bzw. Schmelztexturieren wurden planparallele Scheiben aus dem Material gesägt und präpariert. Diese Proben wurden in einem Rohrofen Typ S100-250 der Firma Gero Hochtemperaturöfen GmbH unter Sauerstoffatmosphäre (99,99 Vol.% O₂) geglüht, um die Umwandlung von der tetragonalen in die orthorhombische, supraleitende Modifikation zu erzielen. Bei einem Sauerstoffgehalt der Proben von 6,96 werden das höchste T_C und die niedrigsten Werte im Oberflächenwiderstand erzielt [Fue93], [Fee91], [Fee92], [Pou91]. Die Parameter für diese Sauerstoffbeladung wurden aus TG/DTA-Messungen und mit Hilfe der Röntgenbeugung ermittelt. Der Ofen wurde evakuiert und mit Sauerstoff bis auf 1000 mbar belüftet. Aufgeheizt wurde mit einer Geschwindigkeit von 200 K/h bis auf 500°C (Segment 1). Nach einer Haltezeit von 240 h wurde mit einer Rampe von 200 K/h bis auf Raumtemperatur abgekühlt (Segment 2).

	Segment 1	Segment 2
Aufheiz-bzw. Abkühlrate	200 K/h	-200 K/h
Endtemperatur	500°C	20 °C
Haltezeit bei Endtemperatur	240 h	-

Tabelle 2.5: Programm zur Sauerstoffbeladung aller Proben

2.1.3. Probenbezeichnung

Hoechst / gesintert	H920		H930	H940	H950
Sinterparameter	920°C/10h		930°C/10h	940°C/10h	950°C/10h
Dichte [% TD]	92,2 %	94,2 %	-	92,8 %	92,6 %
Parameter der O ₂ -Beladung	500°C 240 h	500°C 240 h	500°C 240 h	500°C 240 h	500°C 240 h
Dichte [% TD]	93 %	100 %*	94 %	93 %	93 %
O ₂ -Gehalt	6,96	6,85	6,87	6,97	7,00

Tabelle 2.6: Sinterproben aus Hoechst-Pulver

Solvay/gesintert	S920		S930	S940	S950
Sinterparameter	920°C/10h		930°C/10h	940°C/10h	950°C/10h
Dichte [% TD]	87,2 %		94,1 %	-	93,0 %
Parameter der O ₂ -Beladung	500°C 240 h	500°C 240 h	500°C 240 h	500°C 240 h	500°C 240 h
Dichte [% TD]	99 %*	94 %*	95 %	98 %*	99,0 %*
O ₂ -Gehalt	6,94	-	6,93	6,95	6,99

Tabelle 2.7: Sinterproben aus Solvay-Pulver

Texturierte Proben	HT1	HT0,5	ST1	ST0,5
Pulverhersteller	Hoechst	Hoechst	Solvay	Solvay
Abkühlrate	1 K/h	0,5 K/h	1 K/h	0,5 K/h
Parameter der O ₂ -Beladung	500°C 240 h	500°C 240 h	500°C 240 h	500°C 240 h
Dichte [% TD]	94 %	90 %	100 %*	90%

Tabelle 2.8: Übersicht aller schmelztexturierten Proben

Auf eine Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der texturierten Proben wurde verzichtet. In den folgenden Kapiteln dieser Arbeit wird als Probenkennzeichnung der Anfangsbuchstabe des Pulverherstellers und die Sintertemperatur bei Sinterproben (z.B. 950°C-Probe aus Solvay-Pulver S950) und bei texturierten Proben ebenfalls der Anfangsbuchstabe des Pulverherstellers, ein T für Texturierung und die Abkühlgeschwindigkeit verwendet (z. B. HT1 für eine Probe aus Hoechst-Pulver mit 1 K/h langsam abgekühlt).

* bestimmt mit Hilfe eines Gaspyknometers

2.2 Pulvercharakterisierung

2.2.1. Partikelgrößenbestimmung

Eine Partikelgrößenbestimmung wurde für jede Charge der Pulver durchgeführt, um die Qualität der Pulver zu überwachen und Unterschiede zwischen den Pulvern festzustellen. Dazu wurde ein Lasergranulometer Typ HR 850 der Firma Cilas eingesetzt. Das Meßprinzip beruht auf der Beugung von Laserstrahlen an den suspendierten Pulverpartikeln. Eine Computersoftware ermittelte den relativen Prozentsatz in jeder Partikelgrößenklasse und die Partikelgröße bei 10%, 50%, und 90% Volumenanteil.

Für die Analyse wurde ca. 1 g der Pulver in 100 ml Isopropanol gelöst und in den Ultraschallbehälter des Granulometers eingebracht. Ein Ultraschallgenerator ermöglichte die Dispergierung aller Teilchen ca. 30 s vor und während der gesamten Messung. Das Umwälzsystem und ein mechanisches Rührwerk dienten der Aufrechterhaltung einer stabilen, gleichmäßig verteilten Suspension.

2.2.2. Sinterdilatometrie

Für diese Arbeit war es wichtig Proben mit höchst möglicher Dichte ohne offene Porosität auch schon bei niedrigen Sintertemperaturen herzustellen. In Verbindung mit der Dichtebestimmung wurde die Sinterdilatometrie verwendet, um die Temperatur zu bestimmen, bei der die Schwindung des Grünlings einsetzte und den Zeitpunkt zu ermitteln, bei der das Sintern abgeschlossen war.

Das Sinterdilatometer erfaßte die thermische Ausdehnung des Materials, die sich zusammensetzt aus der Ausdehnung der Probe und des Meßstempels. Die thermische Ausdehnung des Meßstempels wurde durch Kalibrationsmessungen korrigiert. Die registrierte Längenänderung der Probe enthielt die Änderung der Länge durch die Schwindung, der eine Längenänderung bedingt durch die thermische Ausdehnung des Materials überlagert war. Die thermische Ausdehnung wurde nicht korrigiert, da sie in allen Proben gleich war.

Stäbchenförmige Proben wurden mit Hilfe eines Abtaststempels in einem Ofen eingespannt und aufgeheizt. Während des Sinterns registrierte ein Abtaststempel, der direkt mit einem induktiven Wegaufnehmer verbunden war, die Längenänderung der Probe. So war es zum Beispiel möglich, die Temperatur zu bestimmen, bei der eine Schwindung des Materials einsetzte. Zur Bestimmung der Sintertemperatur der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Proben wurde das Dilatometer 402 E der Firma Netzsch mit dem Steuergerät 410 und dem Datenerfassungssystem 414/1 zur Registrierung der Proben temperatur und der Längenänderung verwendet.

Die stäbchenförmigen Proben wurden bei Temperaturen zwischen 880°C und 940°C mit einer Haltezeit von 10 h gesintert. Das Ofenprogramm (Tabelle 2.9) bestand aus einer schnellen Aufheizphase bis auf 750°C (Segment 1), einer langsameren Erwärmung mit Haltezeit zum Sintern (Segment 2) und einer Abkühlphase (Segment 3).

	Segment 1	Segment 2	Segment 3
Aufheiz- bzw. Abkühlphase	300 K/h	60 K/h	-200 K/h
Temperatur	750°C	880°C-940°C	20°C
Haltezeit bei Endtemperatur	0	10 h	-

Tabelle 2.9: Sinterprogramm im Dilatometer

Von jedem Stäbchen wurde anschließend die Dichte bestimmt, um damit auf die Sinterparameter zu schließen, durch die eine vollständige Verdichtung des Materials erreicht wurde. Die Temperatur mußte bei der Übertragung auf den Naber-Ofen (zum Sintern der scheibenförmigen Proben) um 10 K nach oben korrigiert werden, da im Ofen des Sinterdilatometers eine 10 K höhere Temperatur gemessen wurde als im Naber-Ofen bei gleichem Ofenprogramm. Das zeigte eine Leermessung mit Hilfe eines Cr/Ni-Thermoelements das sowohl in den Rohrofen des Sinterdilatometers als auch in den Kammerofen eingebracht wurde.

2.2.3. Differentialthermoanalyse

Zur genauen Bestimmung der Schmelztemperatur (m_1 , vgl. Bild 1.2 (a)), bei der die Umwandlung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} \rightarrow \text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{Schmelze}$ abläuft, wurde die Differentialthermoanalyse eingesetzt. Außerdem wurde mit diesem Verfahren das Temperaturintervall ermittelt, in dem eine Sauerstoffbeladung der Proben möglich war. Bestimmbar wurde dies durch die endothermen Reaktionen bei der Sauerstofffreisetzung während der Erwärmung des beladenen Pulvers.

Mit Hilfe der DTA können exotherme oder endotherme Effekte in einem System nachgewiesen werden. Dazu werden gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen die zu untersuchende Probe und eine Inertsubstanz, die keine thermische Umwandlung erfährt, in einem Ofen erhitzt. Die Temperaturen der Probe und der Inertsubstanz werden mit je einem Thermoelement gemessen und die Temperaturdifferenz erfaßt. Wenn z.B. in der Probe eine exotherme Reaktion abläuft, ist die Probentemperatur höher als die Temperatur der Inertsubstanz und es wird eine Temperaturdifferenz registriert [Schu69].

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurden ca. 300 mg des zu untersuchenden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulvers und 300 mg der Inertsubstanz (Korund) eingewogen und in der Thermowaage STA 409 der Firma Netzsch analysiert. Der Ofen wurde mit einer Geschwindigkeit von 300 K/h bis auf 1150°C aufgeheizt. Die Temperatur wurde für 10 min gehalten und anschließend wurde mit 300 K/h bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Ein Computer steuerte das Ofenprogramm und registrierte die Temperaturen der Probe und der Inertsubstanz.

2.3 Probencharakterisierung

2.3.1. Probenpräparation

Zur Charakterisierung der Proben im Hochfrequenzfeld konnten nur planparallele Proben eingesetzt werden. Deshalb wurden aus dem gesinterten bzw. schmelztexturierten Material mit Hilfe einer Innenlochsäge (Modell 1600 der Firma Leica Instruments GmbH) Scheiben mit einer Dicke von ca. 3,5 mm herausgesägt. Dabei wurde gleichzeitig die durch das Sintern an Luft gestörte Oberflächenschicht entfernt. Anschließend wurden die Scheiben auf der Poliermaschine Phönix 4000 der Firma Jean Wirtz geschliffen und poliert, um eine geringere Oberflächenrauheit zu erhalten und das Gefüge für nachfolgende mikroskopische Untersuchungen sichtbar zu machen. Geschliffen wurden beide Probenseiten mit Naßschleifpapier (SiC-Körnung 800 und 1200) unter Zugabe von Isopropanol, da die Proben aufgrund des Ba-Gehaltes stark wasserempfindlich waren. Das Polieren beider Probenseiten erfolgte auf speziellen Isopropanol-befeuchteten Poliertüchern mit Diamantpaste der Körnung 6 μm und 3 μm . Abschließend wurde die Probenoberseite noch mit Diamantpaste der Körnung 1 μm poliert. Jede Polierstufe dauerte 20 min. Die Proben lagen während der Präparation in der tetragonalen Phase vor. Nach der Präparation und anderen Voruntersuchungen (Mikroskopie, Dichtebestimmung, XRD) folgte die Beladung der Proben mit Sauerstoff.

2.3.2. Gefügeanalyse

2.3.2.1 Mikroskopische Untersuchung

Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopische Untersuchungen haben im Gegensatz zu anderen Verfahren den Vorteil, daß sie sehr einfach und schnell durchzuführen sind. Sie liefern ein detailliertes Bild des Gefüges: geben Auskunft über die Korngröße, die Orientierung der Körner und die vorhandenen größeren Fremdphasen. Sie wurden in dieser Arbeit hauptsächlich eingesetzt,

um die Form und Verteilung der Fremdphasen im Sintermaterial und die Orientierung der Körner im schmelztexturierten Material zu bestimmen.

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden an dem Mikroskop Polyvar 2 MET der Firma Reichert-Jung durchgeführt. Die Gefüge wurden mit einer Kamera Typ SensiCam der Firma PCO CCD IMAGING fotografiert und auf einem Computer ausgewertet. Nach der Probenpräparation war unter polarisiertem Licht deutlich die typische stengelförmige Kornstruktur zu erkennen. Durch Verwendung eines λ -Filters wurde ein blau-violetter bis rot-gelber Kontrast der Körner erreicht.

Mit Hilfe von lichtmikroskopischen Aufnahmen wurde die Orientierung einzelner Körner im texturierten Material bestimmt. Hierbei wurde die kristallographische Orientierung der Körner durch die drei Eulerwinkel φ_1 , ϑ und φ_2 (Definition siehe Bild 2.2) angegeben. Zur Orientierungsbestimmung dienten Makro-Aufnahmen und Gefügeaufnahmen einzelner Körner. Mit Hilfe der in den Makroaufnahmen sichtbaren Risse wurde der Winkel φ_1 bestimmt. Aus dem Winkel der Zwillingsgrenzen zueinander in Bezug auf die Lage der sichtbaren Risse in den Gefügeaufnahmen wurden die Eulerwinkel ϑ und φ_2 berechnet [Dik89].

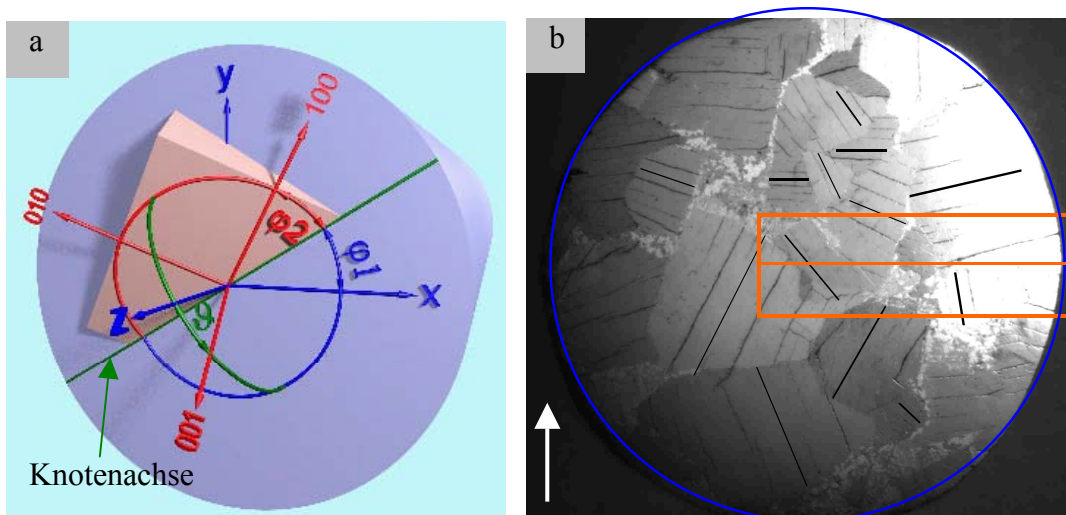


Bild 2.2: Definition der Eulerwinkel (a) und Makroaufnahme mit Richtung des elektromagnetischen Feldes E im Resonator zur Bestimmung von φ_1 (b);

In Bild 2.2 (a) ist ein Kristall mit dem Koordinatensystem [100], [010] und [001] in einer Probe schematisch dargestellt. Für die Probe wurde ebenfalls ein Koordinatensystem (x, y, z) eingezeichnet. Dabei befindet sich die x,y-Ebene parallel zur Probenoberfläche. Angegeben sind auch die Eulerwinkel φ_1 (Winkel zwischen der Knotenachse und der x-Achse), ϑ (Winkel zwischen der z-Achse und [001]) und φ_2 (Winkel zwischen der Knotenachse und [100]). Für eine Korrelation der Hochfrequenzeigenschaften mit dem Gefüge waren die Eulerwinkel ϑ und φ_1 maßgeblich. Der Winkel φ_2 war unbedeutend, da die supraleitenden Eigenschaften in [100]- und in [010]-Richtung ähnlich sind.

Der Winkel φ_1 kennzeichnet die Drehung des Kristalls um die ortsfeste z-Achse im mathematisch positiven Sinn. Durch die Drehung der Probe (des Kristalls) unter dem Mikrowellenstrahl im offenen Resonator änderte sich demnach lediglich der Winkel φ_1 . Das eingezeichnete Rechteck in Bild 2.2 (b) stellt in Größe und Lage den Meßbereich einer Meßreihe während der Oberflächenwiderstandsbestimmung im offenen Resonator dar. Dabei wurde immer von der Probenmitte zum Rand in mehreren Schritten gemessen. Diese Meßreihen wurden iterativ nach Drehung der Probe um jeweils 15° durchgeführt bis die Probenoberfläche vollständig erfaßt war. Zur Bestimmung von φ_1 wurde die Makro-Aufnahme konform zu den Meßschritten unter dem eingezeichneten Rechteck mit Hilfe einer Software in 15° -Schritten gedreht. Dabei wurde für jedes Korn unter dem Rechteck der Winkel der markierten Risse zur Richtung des elektrischen Feldes ermittelt. Bei sehr großen Körnern (größer als die Höhe des Meßbereichs) mußten gegebenenfalls für mehrere Iterationsschritte je ein Wert von φ_1 bestimmt werden.

Da die makroskopisch sichtbaren Risse senkrecht zur c-Achse verlaufen, gelten, laut Definition der Eulerwinkel, für die Spezialfälle $\varphi_1 = 90^\circ$ bzw. $\varphi_1 = 0^\circ$ folgende Aussagen: Befinden sich die Risse parallel zum elektrischen Feld, beträgt der Winkel $\varphi_1 = 90^\circ$ (c-Achse senkrecht zum elektrischen Feld \rightarrow geringer Oberflächenwiderstand bei großem ϑ). Sind die Risse jedoch senkrecht zum elektrischen Feld orientiert beträgt der Winkel $\varphi_1 = 0^\circ$ (c-Achse parallel zum elektrischen Feld \rightarrow hoher Oberflächenwiderstand bei großem ϑ).

Zur Berechnung der Eulerwinkel ϑ und φ_2 wurde die Ausrichtung der sichtbaren Zwillingsgrenzen und der spannungsinduzierten Risse auf der Schlieffläche verwendet. Bei Anwendung dieser Methode wurde vorausgesetzt, daß die Zwillingsgrenzen parallel zu den Schnittgeraden der kristallographischen (110)- bzw. ($\bar{1}10$)-Ebenen mit der Schlieffebene verlaufen. Des weiteren wurde davon ausgegangen, daß sich die sichtbaren Risse im Korn senkrecht zur kristallographischen c-Achse befinden [Che99].

Zur Auswertung wurden die Gefügeaufnahme mit sichtbaren Zwillingsgrenzen von einem Diagramm überlagert (Bild 2.3). Im Diagramm wurde die Knotenachse und einige Zwillingsgrenzen eines berechneten Kristalls dargestellt. Dieser Kristall wurde modellhaft um die Eulerwinkel φ_1 , ϑ und φ_2 gedreht und gleichzeitig die Lage einiger Zwillingsgrenzen sowie der Knotenachse aktualisiert. Die Werte für φ_1 , ϑ und φ_2 wurden manuell so festgelegt, daß die Linien der berechneten Zwillingsgrenzen parallel zu den im Gefüge sichtbaren Zwillingsgrenzen ausgerichtet waren und die berechnete Linie der Knotenachse parallel zu den Rissen verlief.

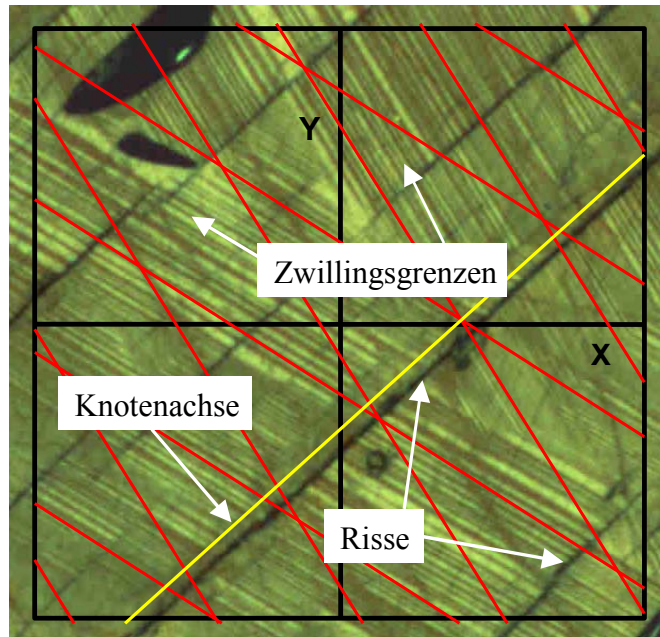


Bild 2.3: Graphische Auswertung zur Bestimmung der Eulerwinkel

Rasterelektronenmikroskopie

Im Gegensatz zu lichtmikroskopischen Gefügeuntersuchungen erfordert die Rasterelektronenmikroskopie (REM) einen deutlich höheren Aufwand. Ein Vorteil besteht aber darin, das mit Hilfe des angeschlossenen EDX-Systems die sichtbaren Phasen über ihre Stöchiometrie identifiziert werden können. So gelang z.B. der Nachweis der CuO-Phase im Gefüge.

Die geschliffenen und polierten Proben wurden im REM der Firma Jeol im Sekundärelektronen-Modus untersucht. Bei einer Beschleunigungsspannung des Primärelektronenstrahls von 15 kV ergab sich ein Kontrast zwischen einzelnen Phasen aufgrund der unterschiedlichen mittleren Ordnungszahlen. Deutlich hob sich CuO als dunkelgraue Phase von der hellgrauen Matrix ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) ab. BaCuO_2 erschien als mittelgraue Phase, heller als CuO und dunkler als die Matrix. Die grüne Phase (Y_2BaCuO_5) unterscheidet sich nur geringfügig in ihrer mittleren Ordnungszahl von der Matrix, so daß eine Differenzierung dieser Phase anhand des Kontrastes nicht möglich war. Bruchflächen der Proben wurden in REM im Rückstreu-Modus untersucht. Es waren einzelne Körner und auch Beläge auf der Kornoberfläche zu erkennen.

Die im Sekundärelektronenmodus sichtbaren Phasen und auch die Beläge auf der Kornoberfläche der Bruchflächen wurden mit dem am REM angeschlossenen EDX-System analysiert. Detektiert wurde dabei die durch den Primärelektronenstrahl ausgelöste Röntgenstrahlung energiedispersiv. So konnten Elemente ab Ordnungszahl 11 quantitativ bestimmt werden. Der zu untersuchende Bereich sollte allerdings größer sein als das angeregte Volumen, wodurch Analysen der Korngrenzenbelegung nicht möglich waren.

2.3.2.2 Augerelektronenspektroskopie

Mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie (AES) war es möglich geringe Anteile von Fremdphasen im Material nachzuweisen. Im Gegensatz zum EDX-Verfahren im REM kommen die Informationen über die enthaltenen Elemente aus wenigen Atomlagen an der Oberfläche der Proben. So konnten z.B. die Fremdphasen an der Korngrenze, die nur als dünner Belag auf der Kornoberfläche auftraten nicht nur sichtbar gemacht, sondern auch ihre Zusammensetzung bestimmt werden.

Zum Einsatz kam das Auger Nanoprobe Spektrometer der Firma Physical Electronics (Typ Phi 680). Für beide Pulver wurden die Schlißflächen und die Bruchflächen von Proben, die bei 920°C und bei 950°C gesintert wurden, analysiert. Die Schlißflächen der Proben mußten poliert sein und wurden zusätzlich im Augerelektronenspektrometer mit einem Ar-Ionenstrahl gereinigt. Dazu erfolgte der Ionenbeschuß unter einem Kippwinkel von 45° für ca. 5 min. Die Ionenenergie betrug dabei 2 kV bei 2 µA, was einem Abtrag von ca. 10 nm/min entsprach. Zur Untersuchung der Bruchflächen wurden die Stäbchen im Augerelektronenspektrometer gebrochen, um Kontaminationen an Luft zu vermeiden. Analysiert wurden alle Proben mit einer Feldemissionsquelle mit einer Anregespannung von 10 kV und einem Strahlstrom von 20 nA. Die maximale laterale Auflösung betrug 10 nm und bei der Elementverteilungsanalyse 30 nm.

Mit Hilfe der Punktanalyse wurde das Vorhandensein von einzelnen Elementen nachgewiesen. Die Analysedaten wurden graphisch dargestellt indem die Zählrate über der kinetischen Energie, die die einzelnen Elemente kennzeichnet, aufgetragen wurde. Ausgehend von einem Bereich mit 123-Zusammensetzung konnte dann die Stöchiometrie anderer Stellen bestimmt werden. Die Referenzstelle wurde so gewählt, daß sie mit größter Wahrscheinlichkeit nur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ enthält. Verwendet wurden z. B. Körner, die transkristallin gebrochen waren.

2.3.2.3 Bestimmung der Gefügekenngößen

Korngröße und Fremdphasen

Mit Hilfe der quantitativen Gefügeanalyse war es möglich, photographisch dokumentierte Unterschiede in der Korngröße, der Form und Verteilung der Fremdphasen in Zahlenwerte zu fassen und graphisch darzustellen. Aufnahmen ausgewählter Proben aus dem Lichtmikroskop und der Augerelektronenspektroskopie wurden digitalisiert und die Korngrößenverteilung sowie der Flächenanteil von Fremdphasen bestimmt.

An den Proben beider Pulver, die bei 920°C und bei 950°C gesintert wurden und an allen texturierten Proben wurde die Korngrößenverteilung, die mittlere Korngröße und das Aspektverhältnis ermittelt. Dazu wurden an lichtmikroskopischen Gefügaufnahmen die

Korngrenzen nachgezeichnet und die Bilder mit Hilfe einer Kamera (Typ CF 6 der Firma Kappa Meßtechnik) digitalisiert und der Auswertesoftware der Firma Soft Imaging System GmbH zur Verfügung gestellt. Das System lieferte dann die Partikelgrößenverteilung in der Probe, die mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms ausgewertet wurde. Die gleiche Software wurde eingesetzt, um den Fremdphasenanteil in den Proben zu bestimmen. Dazu wurden digitalisierte lichtmikroskopische Aufnahmen im Hellfeld zur Bestimmung des CuO-Anteils verwendet. Zur Bestimmung des BaCuO₂-Gehaltes wurden Aufnahmen der Barium-Verteilung aus der Augerelektronenspektroskopie verwendet. Die Auswertung zur Phasenanteilsbestimmung erfolgte über die Markierung der Phasen in der Software und die Detektion dieser Phasen. Die qualitativen Unterschiede in der Form der CuO-Phase (feindispers oder Korngrenzenbelegung) wurden quantitativ über einen Formfaktor, der die Kreisförmigkeit der Partikel kennzeichnet ausgedrückt. Er ermittelt sich wie folgt aus der Fläche a und dem Umfang U der Partikel [Exn86], [Schu91]:

$$\text{Formfaktor} = 4\pi \frac{a}{U^2} \quad (13)$$

a: Fläche des Partikels

U: Umfang des Partikels

Das Ergebnis der Analyse war ein Flächenanteil bezogen auf die Form der Ausscheidungen. Um den subjektiven Einfluß zu minimieren wurde sowohl im Lichtmikroskop als auch bei der AES eine sehr kleine Vergrößerung eingestellt, so daß kleine Körner und die Fremdphasen noch sichtbar waren, aber insgesamt ein sehr großer Bildausschnitt für die Analyse zur Verfügung stand.

Dichte

Die Dichte ist eine wesentliche Kenngröße keramischen Materials, die Aussagen über die Qualität des Sintervorganges ermöglicht. Sie wurde herangezogen, um die Sinterversuche im Dilatometer qualitativ zu beurteilen. Durch die Dichtebestimmung der im Dilatometer gesinterten Proben war es möglich, die Sinterparameter zu finden, durch die Proben ohne offene Porosität hergestellt werden konnten.

Die Dichte der Proben wurde mit Hilfe der Auftriebsmethode bei konstanter Umgebungstemperatur bestimmt. Die Proben und eine Kalibrierprobe mit bekannter Dichte wurden mit einer Waage Typ B5GD der Firma Mettler Waagen GmbH an Luft gewogen. Danach wurden sie in Isopropanol getaucht und das Gewicht der Proben in Isopropanol bestimmt. Anhand der Kalibrierprobe wurde die Dichte des Eintauchmediums und danach die Dichte der Probe wie

folgt bestimmt:

$$\rho_M = \frac{F_K - F_{K,M}}{F_K} \rho_K \quad (14)$$

ρ_M : Dichte des Mediums

F_K : Gewicht der Kalibrierprobe

$F_{K,M}$: Gewicht der Kalibrierprobe vermindert um den Auftrieb im Medium

ρ_K : Dichte der Kalibrierprobe

$$\rho_P = \frac{F_P}{F_P - F_{P,M}} \rho_M \quad (15)$$

ρ_P : Dichte der Probe

F_P : Gewicht der Probe

$F_{P,M}$: Gewicht der Probe vermindert um den Auftrieb im Medium

ρ_M : Dichte des Mediums

$$TD = \frac{\rho_P}{6,38 \text{ g/cm}^3} \cdot 100 \quad (16)$$

TD: theoretische Dichte

ρ_P : Dichte der Probe

Die Dichte der Proben, die für eine Oberflächenwiderstandsbestimmung in den Resonatoren dienten, wurden zum einen nach der Auftriebsmethode, zum anderen mit Hilfe eines Gaspyknometers Typ AccuPyc 1330 der Firma Netzsch GmbH bestimmt. Dabei wurde das Volumen der Probe durch die Verdrängung von Gas in der Probenkammer bestimmt. Infolge der makroskopisch nicht sichtbaren Poren an der Oberfläche, konnte die Dichte mit beiden Verfahren nur näherungsweise und nur zum Vergleich der Proben untereinander bestimmt werden. Auf ein exaktes Bestimmen der Dichte mit Hilfe des Infiltrationsverfahrens wurde verzichtet, um Einflüsse des Infiltrationsmaterials auf die Hochfrequenzeigenschaften zu vermeiden.

2.3.2.4 Röntgenographische Untersuchung

Zur Detektion von Fremdphasen im Ausgangspulver und zur Ermittlung des Sauerstoffgehaltes vor und nach jeder Sauerstoffbeladung wurde die Röntgenbeugung eingesetzt. Mit Hilfe der hochauflösenden Röntgenanlage Typ XRD3003 PTS (Fa. Seifert) wurde das Ausgangspulver in dem Winkelbereich 2ϑ von 29° bis 37° untersucht. Durch die gewählte Schrittweite von $0,005^\circ$ und einer Haltezeit pro Schritt von 10 s konnten selbst geringste

Mengen an Fremdphasen nachgewiesen werden. Der Winkelbereich wurde so gewählt, daß die stärksten Peaks von Y_2BaCuO_5 ((131) bei $2\vartheta=29,85^\circ$), CuO ((002) bei $2\vartheta=35,55^\circ$), BaCuO_2 ((600) bei $2\vartheta=29,30^\circ$) und ein schwacher Peak von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ((112) bei $2\vartheta=36,35^\circ$) überprüft werden konnten. Durch die Untersuchung des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Peaks in diesem Winkelbereich wurde die Genauigkeit der Ergebnisse im Vergleich zu den ASTM-Daten (Standard) überprüft. So konnte sicher gestellt werden, daß die bestimmten Peaks mit größter Wahrscheinlichkeit von den Fremdphasen stammten.

Die Röntgenanlage D500 der Firma Siemens wurde benutzt, um den Sauerstoffgehalt der Sinterproben zu bestimmen und die angestrebte Beladung der Proben zu überprüfen. Dabei wurde der Umstand genutzt, daß die c-Achse je nach Sauerstoffgehalt im Material unterschiedlich lang ist. In Bild 2.4 ist die Länge der c-Achse in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Elementarzelle dargestellt [Kes98].

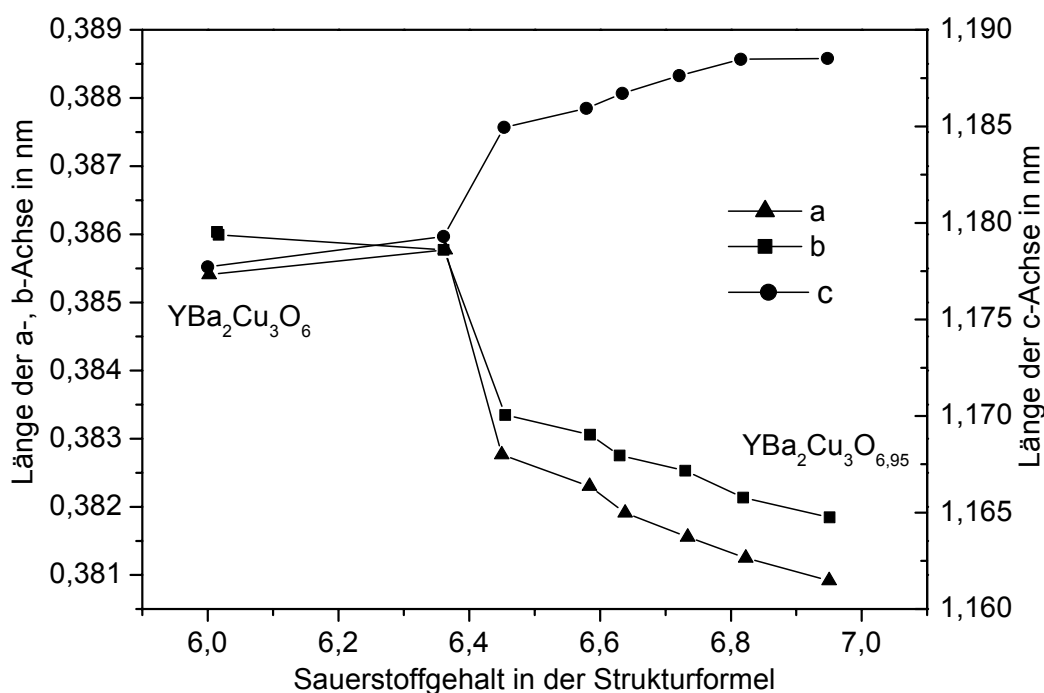


Bild 2.4: Abmessungen der Elementarzelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt

Um einen repräsentativen Ausschnitt der Probe zu erfassen, wurde der Röntgenstrahl mit Hilfe von Blenden so geformt, daß er als 20 mm langer und 1 mm breiter Streifen auf die Probenoberfläche traf. Bei einer Röhrenspannung von 45 kV und einem Anodenstrom von 25 mA wurde der 2ϑ -Winkelbereich zwischen 45° und 48° untersucht. In diesem Bereich befindet sich das Maximum des (006)-Peaks, welches sich je nach Sauerstoffgehalt um einige zehntel Winkelgrade verschiebt. Aus den Daten wurde nach Korrektur der $\text{CuK}\beta$ -Strahlung der Netzebenenabstand d mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung für die (006)-Ebene (Gl. 17)

ermittelt. Aus der so ermittelten Länge der c-Achse wurde anschließend der Sauerstoffgehalt errechnet (Gl. 18) [92Van].

$$6\lambda = 2d \sin \vartheta \qquad d = \frac{6\lambda}{2 \sin \vartheta} \qquad (17)$$

λ : Wellenlänge der $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung (= 1,540 nm)

d : Netzebenenabstand, Länge der c-Achse (bei (006)-Reflex)

ϑ : Winkel der einfallenden Röntgenstrahlung zur Probenoberfläche

$$y = \frac{(10 \cdot l - 12,8714)}{-0,1728} \qquad (18)$$

y : Sauerstoffgehalt in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

l : Länge der c-Achse

Der (006)-Reflex wurde ausgewählt, da er eine ausreichend hohe Intensität besaß und gleichzeitig ein hohes Vielfaches des Netzebenenabstandes darstellt. Dadurch war ein guter Mittelwert des Netzebenenabstandes bestimmbar.

2.3.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Ausgehend von den Ergebnissen der Untersuchungen im Lichtmikroskop, im REM und mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie wurden Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchgeführt. Im Gegensatz zu allen bisher durchgeführten Verfahren war es im TEM möglich, selbst bei Fremdphasen im μm -Bereich die tatsächliche stöchiometrische Zusammensetzung zu bestimmen. Außerdem konnte mit diesem Verfahren das Ausgangspulver sehr genau untersucht und Fremdphasen eindeutig identifiziert werden. Die Tiefeninformation für typisch gedünnte Proben betrug 100 nm bei einer Spotgröße von 10-20 nm.

Probenstücke der Abmessung 3 mm·3 mm·1 mm wurden mit Hilfe einer Diamantsäge unter Isopropanol herausgesägt und planparallel sowie sphärisch bis auf eine Probendicke von 40 μm geschliffen. Die Ionendünnung erfolgte mit dem Precision Ion Polishing System (PIPS) Modell 691 der Fa. Gatan.

Bei den TEM-Untersuchungen wurde gezielt nach Fremdphasen an den Korngrenzen sowohl im Pulver als auch in den gesinterten Proben gesucht, um Unterschiede zwischen Hoechst und Solvay und in den Proben daraus zu finden.

2.3.3. Thermogravimetrische Untersuchung

Die Sauerstoffbeladung gesinterter oder schmelztexturierter Proben ist stets mit einer Massezunahme verbunden. Die Sauerstoffaufnahme ist abhängig von der Temperatur und der Sauerstoffgehalt von der Dauer der Glühbehandlung. Zur Optimierung der Sauerstoffbeladung wurden Vorversuche in der Thermowaage STA 409 der Firma Netzsch durchgeführt. Mit der Differentialthermoanalyse wurde der Temperaturbereich zur Sauerstoffbeladung bestimmt und mit Hilfe der thermogravimetrischen Untersuchung die Dauer der Beladung ermittelt.

Das Prinzip der Thermowaage besteht darin, Masseänderungen, die beim Aufheizen oder Abkühlen des Materials stattfinden, zu registrieren. Dazu befand sich die zu untersuchende Probe auf einem Probenhalter in einem vertikalen Rohrofen. Der Probenträger war über eine Stange mit einer sehr empfindlichen Waage verbunden, so daß selbst geringe Gewichtsänderungen gemessen werden konnten. Die Untersuchungen fanden in reiner Sauerstoffatmosphäre unter Normaldruck statt. Mit einer konstanten Aufheizrate von 300 K/h wurden Beladungstemperaturen zwischen 400°C und 500°C eingestellt. Diese Temperaturen wurden zwischen 4 und 10 Tagen gehalten. Danach wurde mit verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten abgekühlt.

2.3.4. Induktive T_C -Messung

Induktive T_C -Messungen wurden am Institut für Festkörperphysik im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt, um an 4 Proben die Sprungtemperatur und die Breite des Übergangs in den supraleitenden Zustand zu bestimmen. Dadurch sollte der Einfluß des Gefüges auf diese Eigenschaften geklärt werden. Untersucht wurden 2 Proben aus Hoechst-Pulver und 2 Proben aus Solvay-Pulver, die bei 920°C und bei 950°C gesintert wurden. Für diese Messung war Probenmaterial mit einer Größe von ca. 1 mm·1 mm·1 mm erforderlich. Diese Proben wurden aus größeren gesinterten Scheiben mit Hilfe einer Diamantsäge in der Mitte herausgesägt.

Während der Messung befand sich die Probe in einer Induktionsspule. Mit einem kleinen Wechselfeld wurde die Selbstinduktivität der Induktionsspule als Funktion der Temperatur gemessen, die bei Eintritt der Supraleitung sprunghaft kleiner wird. Dazu befand sich eine zweite Spule in einem elektrischen Resonanzkreis. Änderte sich der Feldlinienverlauf der Induktionsspule durch den Eintritt der Probe in die Supraleitung, so änderte sich die Induktivität der zweiten Spule im Resonanzkreis. Als Folge wurde eine Frequenzänderung mit Hilfe eines Frequenzmessers registriert. Zur Temperaturmessung wurde eine Siliziumdiode verwendet, die in gutem thermischen Kontakt zur Probe stand.

2.3.5. Hochfrequenzcharakterisierung

Zur Charakterisierung der Hochfrequenzeigenschaften kam ein Hohlraumresonator und ein offener Resonator zum Einsatz. Eine Aussage über das Verhalten der Proben im Hochfrequenzfeld ist nur möglich, wenn die Eigenschaften der Probe das Resonanzverhalten dominieren. Aus diesem Grund mußten die Resonatoren aus einem Material gefertigt sein, das eine bessere oder zumindest vergleichbare Leitfähigkeit besitzt als die zu untersuchende Probe. Für diese Arbeit wurden Resonatoren aus hochreinem und poliertem Kupfer eingesetzt. Der Oberflächenwiderstand des Kupfers war selbst bei 77 K bei diesen Frequenzen niedriger als der des gesinterten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Die gemessenen Werte des Oberflächenwiderstandes stammten deshalb hauptsächlich von den Proben. Der Hohlraumresonator wurde im Frequenzbereich zwischen 9 GHz und 11 GHz eingesetzt. Ein offener Resonator wurde verwendet, um bei einer Frequenz von 145 GHz enge Probenbereiche orts aufgelöst zu charakterisieren. Während im Hohlraumresonator eine radialsymmetrische Polarisation vorlag, bestand im offenen Resonator eine lineare Polarisation des elektromagnetischen Feldes. Die unterschiedlichen Frequenzen ermöglichten Aussagen über die Frequenzabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes.

2.3.5.1 Hohlraumresonator

Zur Hochfrequenzcharakterisierung im Bereich von 9,5 GHz bis 11,5 GHz wurde ein Hohlraumresonator verwendet (Bild 2.5 (a)). Damit konnte der Oberflächenwiderstand der Proben bei Raumtemperatur bestimmt werden. Da es bei diesem Material aber hauptsächlich auf die supraleitenden Eigenschaften ankam, wurde eine Meßmöglichkeit geschaffen, die eine Charakterisierung bis in den supraleitenden Bereich erlaubte (Bild 2.5 (b)).

Der Hohlraumresonator wurde in einem Durchflußkryostaten aus Kupfer befestigt. In die Bodenplatte des Kryostaten, die in gutem thermischen Kontakt zu der gekühlten Zylinderwand stand, wurde der Probenträger geschraubt. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines PT 100 Platin-Widerstandes im Probenhalter dicht unter der Probe. Der Durchflußkryostat mit dem Hohlraumresonator wurde in ein Vakuumsystem eingebaut. Zur Abkühlung des Systems wurde flüssiger Stickstoff durch die Kühlleitung des Durchflußkryostaten gepumpt. Das gesamte System konnte innerhalb einer Stunde bis auf 77 K abgekühlt werden. Die Temperaturmessung erfolgte über die Widerstandsmessung des PT 100 mit Hilfe eines Digitalmultimeters 199 System DMM/Scanner der Firma Keithley. Die Meßgrößen wurden beim kontrollierten Aufwärmen durch die Heizwendel im Kryostaten, die mit einer Spannungsversorgung HP 6544 der Firma Hewlett Packard verbunden war, bestimmt.

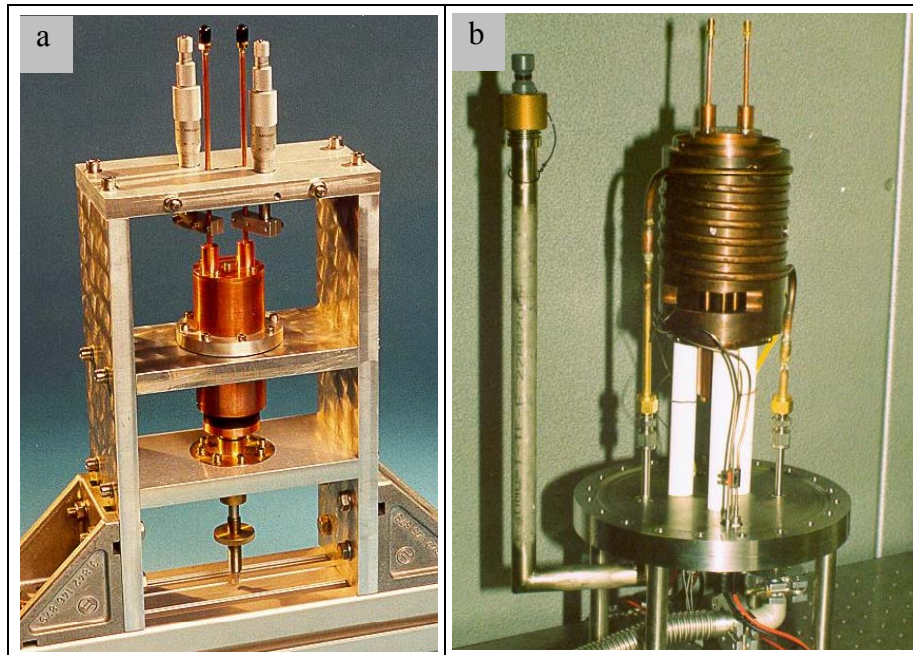


Bild 2.5: Hohlraumresonator aus Kupfer im Raumtemperaturaufbau (a) und im Durchflußkryostaten zur Messung bei tiefen Temperaturen (b)

Ein Frequenzgenerator HP 8340A Firma Hewlett Packard lieferte das Mikrowellensignal, das über halbstarre Koaxialkabel und induktive Kopplung von oben in den Resonator eingespeist wurde. Im Resonator bildeten sich stehende Wellen aus (vgl. Kap. 1.2). Die Auskopplung aus dem Resonator erfolgte über gleichartige Mikrowellenkabel an der Oberseite des Resonators hin zu einem Verstärker und Detektor HP11664A der Firma Hewlett Packard. Das Signal wurde dann von diesem Detektor zu einem skalaren Netzwerkanalysator HP8757E Firma Hewlett Packard geleitet und dort weiter verarbeitet (Bild 2.6).

Mit Hilfe eines Computerprogramms und der Verbindung zu den Geräten über IEEE-Schnittstelle war es möglich, alle Meßgeräte anzusteuern und die gemessenen Daten zu erfassen.

Die polierten und mit Sauerstoff beladenen Proben wurden mit der Rückseite auf den Probenhalter (Endplatte im Resonator) geklebt, um eine bessere Wärmeübertragung vom Probenhalter auf die Probe zu gewährleisten. Dazu wurde das Polymer opticlean der Firma Laser 2000 verwendet. Danach wurde der Resonator aufgesetzt und am Durchflußkryostaten verschraubt. Das Vakuumsystem wurde geschlossen und die Verbindung zur Mikrowellenleitung hergestellt. Das System wurde mit Hilfe einer Turbopumpe Typ Turbovac 150 der Firma Leybold-Heraeus ausgepumpt und bei einem Druck von ca. 10^{-4} mbar wurde flüssiger Stickstoff durch die Kühlleitung gepumpt und das System abgekühlt. Nach ca. 1h war das Temperaturgleichgewicht bei 77 K erreicht und die Messung erfolgte beim anschließenden Aufwärmen.

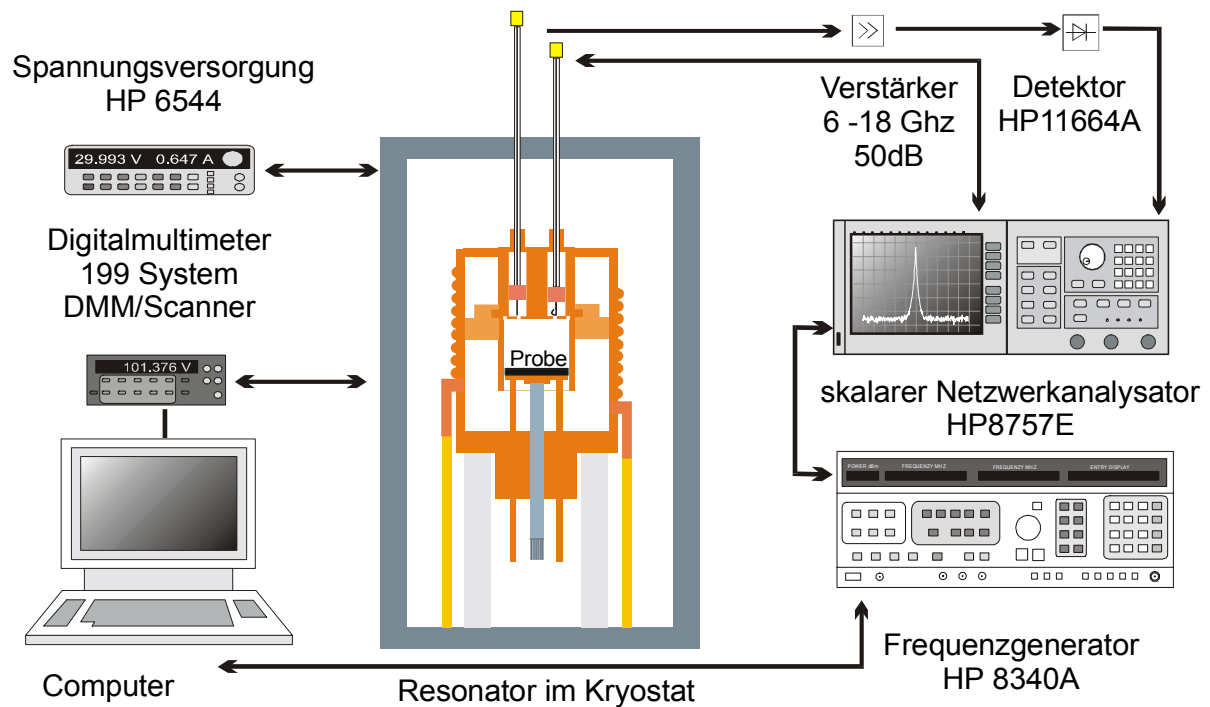


Bild 2.6: Schema des Hohlraumresonators mit 10 GHz-Meßsystems

Um Rückschlüsse auf das Verhalten der Probe im Hochfrequenzfeld zu ziehen, mußte das gesamte System des Resonators charakterisiert werden. Die Güte des Resonators wurde über die Sweepmethode bestimmt. Dabei wurde die Frequenz in der Nähe der Resonanz durchgestimmt und die transmittierte Leistung gemessen. Die Berechnung der Güte erfolgte aus der Resonanzfrequenz f und der Halbwertsbreite Δf (s. Kap. 1.2). Für den Oberflächenwiderstand des Bechers (R_{SB}) wurden experimentell (durch Leermessung des Resonators) ermittelte Werte verwendet. Der Oberflächenwiderstand R_S wurde aus der Güte und der Frequenz der TE_{011} -Mode errechnet. Die TE_{012} -Mode diente in dieser Arbeit nur zur Ermittlung der Geometriefaktoren (Länge und Durchmesser des Resonators).

Der dielektrische Resonator und Saphir als Dielektrikum wurde zusätzlich zur Untersuchung der texturierten Proben eingesetzt. Bei diesem Resonator erfolgte die Einkopplung der Mikrowelle über Schleifenkopplung an den Seitenwänden. Zur Messung wurde der Resonator in flüssigen Stickstoff getaucht und der Oberflächenwiderstand bei 77 K bestimmt. Ein Vorteil des dielektrischen Resonators gegenüber dem eingesetzten Hohlraumresonator bestand darin, daß Oberflächenwiderstände, die niedriger waren als $30 \text{ m}\Omega$, ermittelt werden konnten.

2.3.5.2 Offener Resonator

Der offene Resonator bestand im Gegensatz zum Hohlraumresonator nur aus zwei sich gegenüberliegenden exakt ausgerichteten Spiegeln (s. Bild 2.7(a)). Die zu charakterisierende Probe befand sich am ebenen Spiegel. Über den sphärischen Spiegel wurde die Mikrowelle in den Resonator ein- und ausgekoppelt. Das System befand sich in einem Durchflußkryostaten, der mit flüssigem Stickstoff bis auf 77 K abgekühlt wurde.

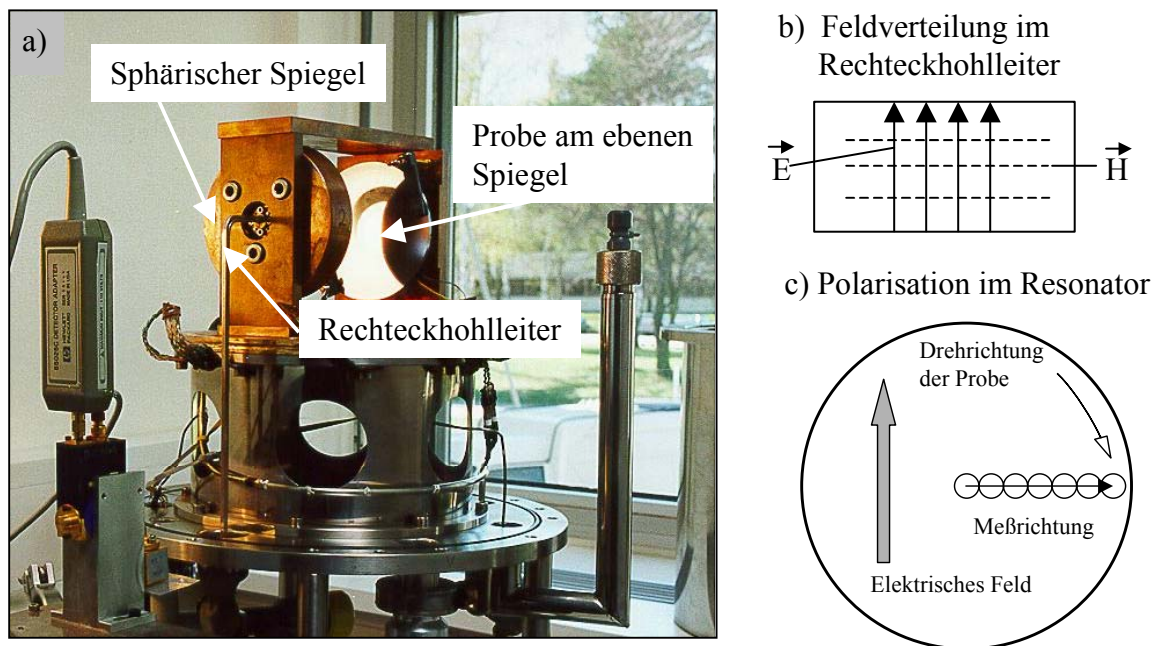


Bild 2.7: (a) Offener Resonator, (b) Feldverteilung im Rechteckhohlleiter [Ram65], (c) schematische Darstellung der Polarisation im Resonator

Die Zuleitung der Mikrowelle erfolgte bei diesem Resonator über Rechteckhohlleiter. Die von den Rechteckhohlleitern vorgegebene Richtung des elektromagnetischen Feldes (Bild 2.7 (b)) verursachte im Resonator eine Linearpolarisation (Bild 2.7 c)).

Das Schema des Meßsystems zur Bestimmung des Oberflächenwiderstandes bei 145 GHz ist in Bild 2.8 dargestellt. Das Mikrowellensignal von 73 GHz wurde mit Hilfe eines abstimmbaren GUNN-Oszillators der Firma Millitech erzeugt. Die Frequenz wurde auf eine Referenz, die durch einen Synthesizer (LO-Local Oszillator) bereitgestellt wurde, im Bereich 18,0-18,3 GHz stabilisiert. Eine Verdopplereinheit transformierte dieses Signal bis auf 145 GHz mit einer Leistung von 6 dBm (0 dBm=1 mW). Über Rechteckwellenleiter wurde das Mikrowellensignal zum Koppelloch des Resonators im sphärischen Spiegel geführt. Das transmittierte Signal wurde nach der Auskopplung am sphärischen Spiegel mittels eines hochauflösenden Schottky-Dioden-Detektors DXW-06 der Firma Millitech (und mittels Detektoradapters Typ 85025C der Firma Hewlett Packard) aufgenommen. Die transmittierte Leistung wurde in einem skalaren Netzwerkanalysator Typ 8757A der Firma Hewlett Packard aufbereitet und in einer logarithmischen Skala dargestellt. Ein Computer steuerte die Geräte

zur Erzeugung der Mikrowelle und registrierte die gemessenen Daten. Außerdem erfaßte der Computer die Temperatur, die mit Hilfe eines PT 100 Widerstandes und einem Digitalmultimeter Typ 199 System DMM/Scanner der Firma Keithley gemessen wurde. Die Temperaturmessung erfolgte im ebenen Spiegel ca. 1 mm hinter der Probe. Infolge der beträchtlichen Probendicke und der geringen Wärmeleitfähigkeit kam es zu einem Temperaturversatz im Vergleich zur Probenoberfläche.

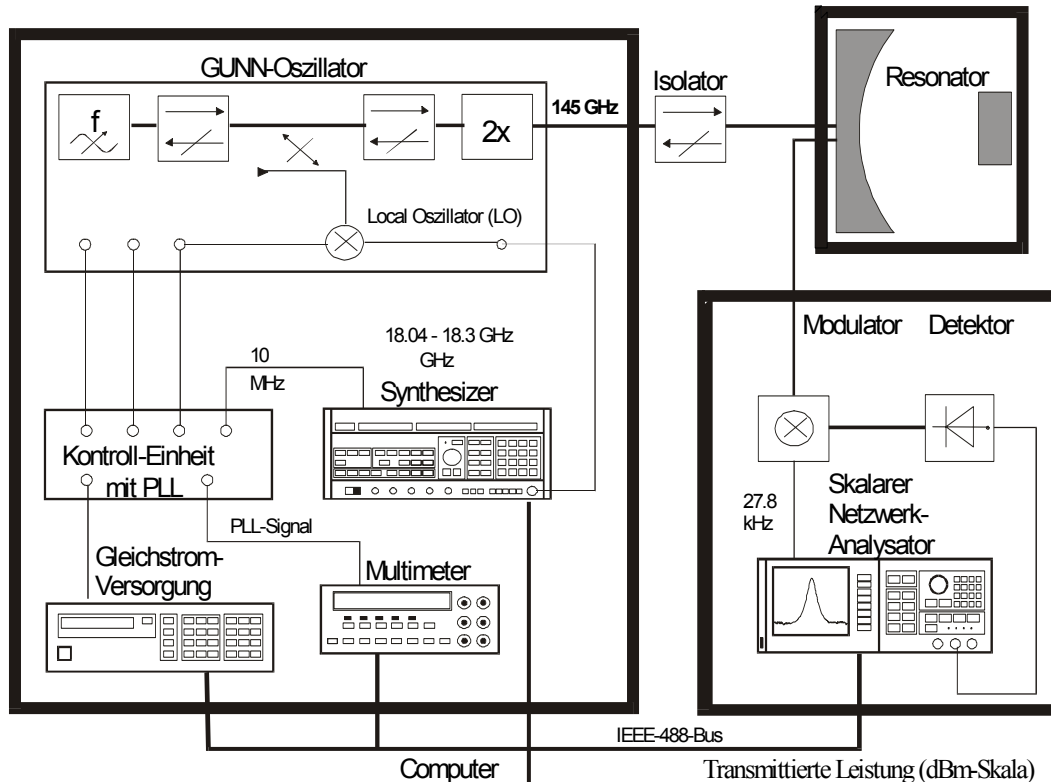


Bild 2.8: Blockschaltbild des 145 GHz-Hochfrequenzmeßstandes mit offenem Resonator

Die polierte und mit Sauerstoff beladene Probe wurde mit ihrer Rückseite auf dem ebenen Spiegel mit Hilfe von 2 Klemmen befestigt. Nachdem das Vakuumsystem geschlossen und ein Druck von mindestens 10^{-4} mbar erreicht war, wurde flüssiger Stickstoff durch die Kühlleitungen des Wärmetauschers, der die Probe abkühlte, gepumpt. Das ganze System kühlte innerhalb von 4 Stunden ab. Gemessen wurde dann beim langsamen und kontrollierten Aufwärmen bis ca. 100 K. Eine Messung im normalleitenden Zustand war mit diesem System nicht möglich, da die Signaldämpfung zu groß war.

Während der Messung registrierte die Software die transmittierte Leistung in Abhängigkeit von der Frequenz und berechnete daraus die Güte und die Resonanzfrequenz.

Bei der Frequenz von 145 GHz betrug der Durchmesser des Strahles auf der Probe ca. 7 mm. Aus diesem Bereich kam die Information der Probe, der Oberflächenwiderstand. Zur Charakterisierung des Sintermaterials wurde nur die Probenmitte gemessen. Die Untersuchung der texturierten Proben erfolgte orts aufgelöst. Eine genaue Positioniereinheit ermöglichte die Bewegung des ebenen Spiegels und damit der Probe unter dem Mikrowellenstrahl und so konnte der Oberflächenwiderstand an mehreren Stellen der Probe bestimmt werden.

3 Versuchsergebnisse

3.1 Pulvereigenschaften

Zur Herstellung supraleitender Proben wurde stöchiometrisches, feinkörniges, kommerziell erhältliches $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver der Hersteller Hoechst GmbH (Hoechst) und Solvay Barium Strontium GmbH (Solvay) verwendet. Die Pulver waren laut Herstellerangaben in ihren Eigenschaften identisch und wurden für diese Arbeit nochmals hinsichtlich ihrer Partikelgröße, -form und -verteilung sowie ihres Sinter- und Schmelzverhaltens untersucht.

3.1.1 Partikelgröße und-verteilung

Die Partikelgröße und -verteilung jeder Pulver-Charge wurde in einem Lasergranulometer bestimmt. Dabei zeigten sich Unterschiede zwischen den beiden Pulvern. In Bild 3.1 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

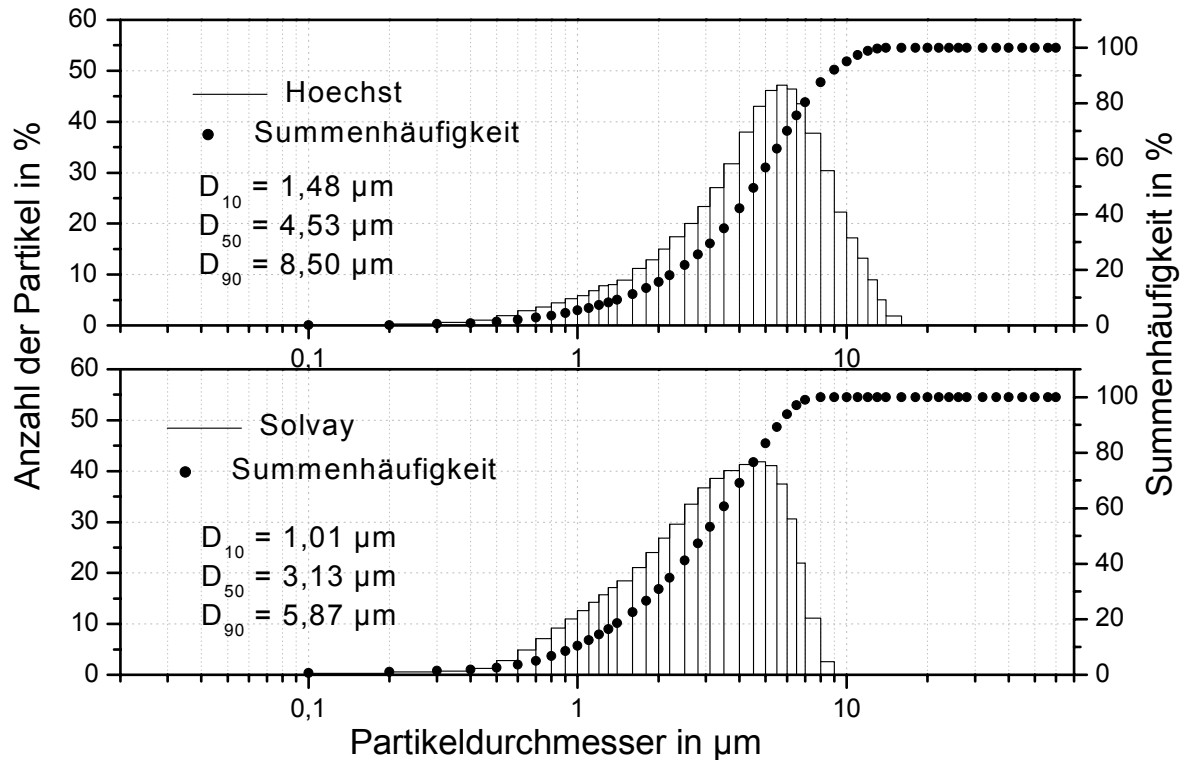


Bild 3.1: Partikelgröße und -verteilung der verwendeten Ausgangspulver

Im Diagramm sind die Anzahl der Partikel und die Summenhäufigkeit über der Partikelgröße aufgetragen. Die Partikelverteilung reichte beim Hoechst-Pulver mit $0,1\ \mu\text{m}$ bis $14\ \mu\text{m}$ über einen größeren Partikelgrößenbereich als beim Solvay-Pulver ($0,1\ \mu\text{m}$ bis $9\ \mu\text{m}$). Die größten Partikel wiesen eine Korngröße von $14\ \mu\text{m}$ auf, der D_{90} -Wert (90% der Partikel sind kleiner oder gleich diesem Wert) lag bei $8,5\ \mu\text{m}$ (Summenhäufigkeit). Im Vergleich dazu hatten die größten Partikel im Solvay-Pulver eine Größe von $9\ \mu\text{m}$ und der D_{90} -Wert betrug $5,8\ \mu\text{m}$. Auch die kleinsten Partikel waren im Solvay-Pulver mit einem D_{10} -Wert (10% der Partikel sind kleiner oder gleich diesem Wert) von $1,01\ \mu\text{m}$ kleiner als im Hoechst-Pulver ($D_{10} = 1,48\ \mu\text{m}$). Die Form der Partikel wurde im REM sichtbar gemacht (Bild 3.2).

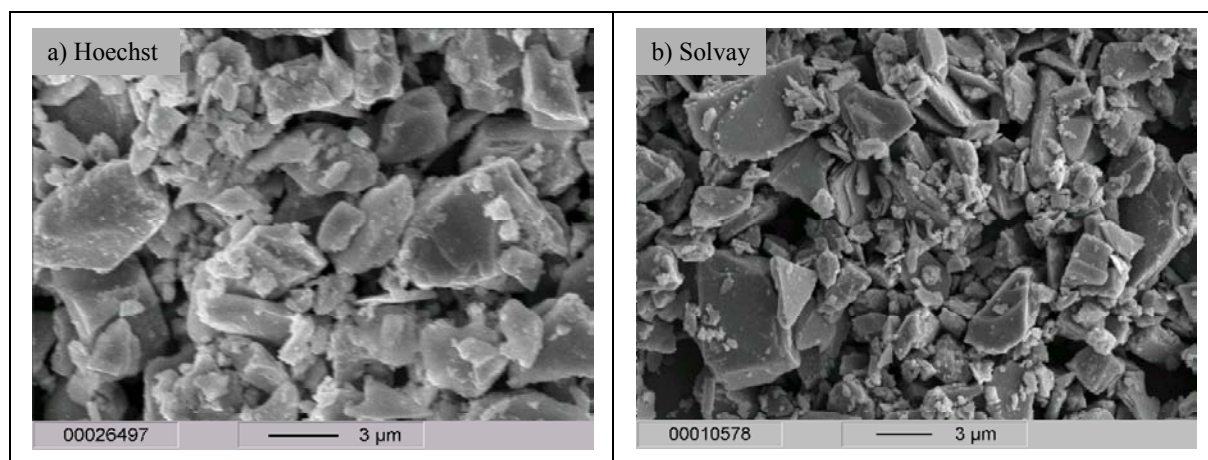


Bild 3.2: REM-Aufnahmen der verwendeten Pulver: (a) Hoechst-Pulver, (b) Solvay-Pulver

Beide Pulver wiesen eine grobe Fraktion und einen feinkörnigen Anteil auf. Diese bimodale Verteilung erleichterte das Pressen und führte zu einer hohen Grunddichte der Preßlinge.

3.1.2 Röntgenographische Untersuchung

Das Ausgangspulver beider Hersteller wurde mit Hilfe der Röntgenbeugung auf eventuell vorhandene Fremdphasen untersucht. Im Winkelbereich 2θ von 29° – 30° liegen die stärksten Peaks von Y_2BaCuO_5 und BaCuO_2 . Wie in Bild 3.3 ersichtlich, zeigte sich in beiden Pulvern ein sehr kleiner Peak von BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 wurde nicht gefunden.

Im Winkelbereich $2\theta = 35^\circ$ – 37° befindet sich der stärkste Peak von CuO bei $36,35^\circ$ und der (112)-Peak von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Der schwache Reflex von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ist im Diagramm zu erkennen, CuO wurde nicht nachgewiesen. Die Röntgenbeugung konnte keine signifikanten Unterschiede bezüglich potentieller Fremdphasen zwischen beiden Pulvern aufzeigen.

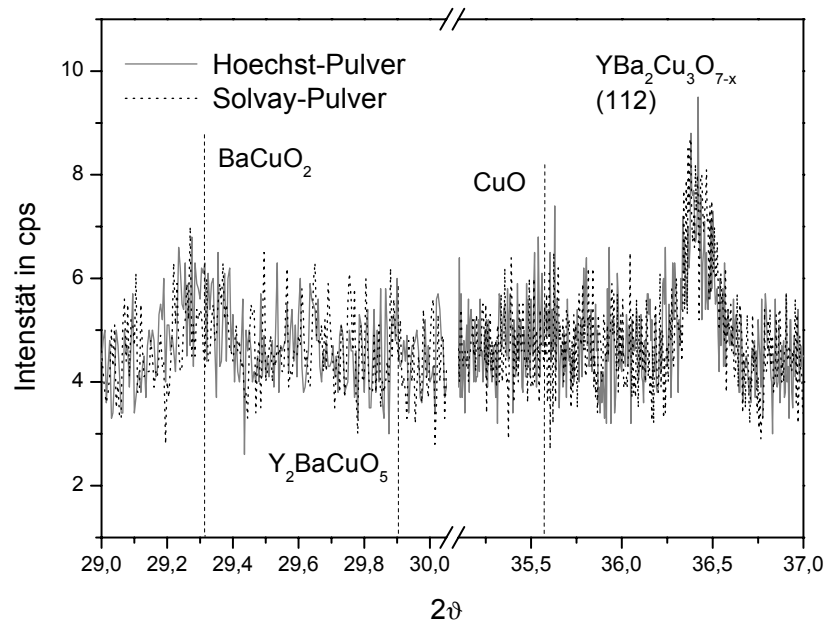


Bild 3.3: Spektren der röntgenographischen Untersuchung auf Fremdphasen im verwendeten Pulver

3.1.3 Sinterverhalten

Das Sinterverhalten wurde für beide Pulver in einem Sinterdilometer bestimmt. Anhand der aufgezeichneten Längenänderung und der anschließenden Dichtebestimmung wurden so die Sinterparameter für dichte Proben ermittelt. Die Ergebnisse sind hier für das Hoechst-Pulver gezeigt (Bild 3.4). Das Solvay-Pulver verhielt sich ähnlich.

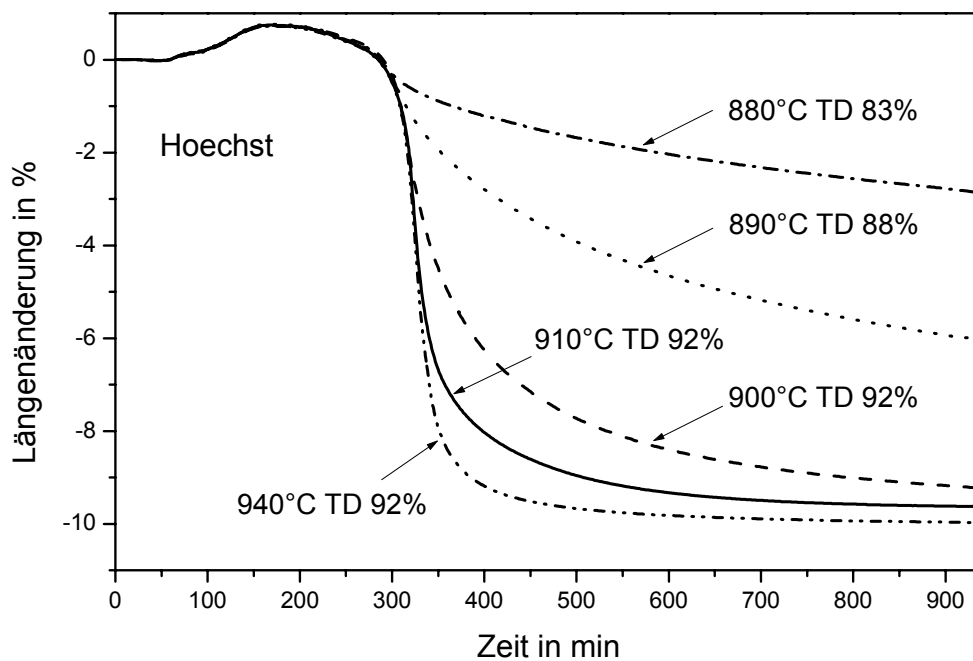


Bild 3.4: Längenänderung in Abhängigkeit von der Zeit während des Sinterns des Hoechst-Pulvers im Sinterdilometer

Im Diagramm in Bild 3.4 ist die Längenänderung der Probe über der Zeit aufgetragen. Es wurden alle Phasen des Ofenprogramms registriert. In der Aufheizphase (bis 300 min) erfolgte erst eine thermisch bedingte Ausdehnung der Probe bevor das Sintern und damit eine Schwindung der Probe einsetzte. Während der Haltezeit von 10 h setzte sich die Schrumpfung fort und in der Abkühlphase erfolgte parallel dazu noch eine thermisch bedingte Verkürzung der Probe. Es wurden 5 Sintertemperaturen eingestellt. Bei den Temperaturen von 880°C bis 900°C war die Schrumpfung während der Haltezeit noch nicht abgeschlossen. Die Dichtemessung bestätigte, daß bei 880°C und 890°C noch keine vollständige Verdichtung des Materials erreicht wurde. Erst ab einer Sintertemperatur von 910°C war die Schrumpfung während der Haltezeit abgeschlossen und maximal verdichtete Proben konnten hergestellt werden. Eine Erhöhung der Sintertemperatur führte aber nicht zu einer weiteren Steigerung der Dichte. Anhand dieser Ergebnisse wurden für die Probenherstellung Sintertemperaturen zwischen 910°C und 950°C gewählt. Somit wurde sichergestellt, daß bei allen Proben die gleiche Dichte vorlag und nur Unterschiede in der Korngröße und in den Fremdphasen bestanden.

3.1.4 Endotherme Reaktionen

Endotherme Reaktionen wurden mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA) bestimmt. Dabei wurde der Temperaturbereich der Sauerstoffbeladung und die Schmelztemperatur (m_1) ermittelt. Im Diagramm (Bild 3.5) ist das Ergebnis graphisch dargestellt.

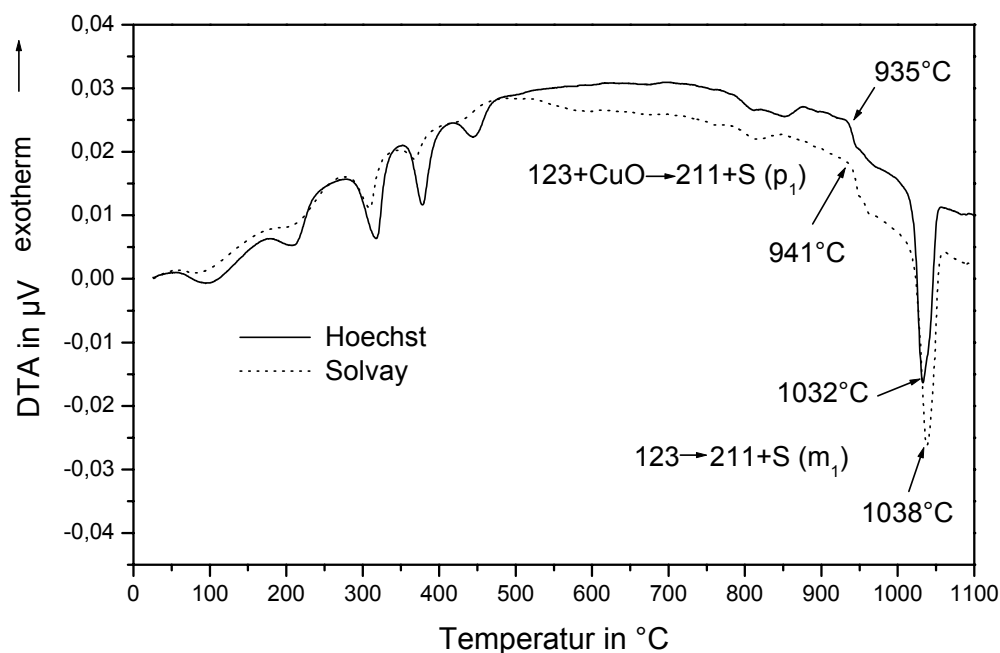


Bild 3.5: Spannung in Abhängigkeit von der Temperatur während der Differentialthermoanalyse

Aufgetragen ist das Signal der DTA über der Temperatur. Exotherme Reaktionen sind durch einen Peak nach oben gekennzeichnet. Im Temperaturbereich zwischen 100°C und 500°C waren bei beiden Pulvern 5 Peaks zu erkennen, die endotherme Reaktionen kennzeichnen. Dabei bestanden zwischen beiden Pulvern keine charakteristischen Unterschiede. Bei diesen Reaktionen handelte es sich um Sauerstofffreisetzungen, da das Ausgangspulver im beladenen, sauerstoffreichen Zustand vorlag. Bei Wiederholung der Versuche mit bereits gesintertem (unbeladenem) Material traten diese Peaks nicht mehr auf. Der Sauerstoff ist an fünf verschiedenen Stellen im Gitter mit unterschiedlichen Energien gebunden (2 Atome mit unterschiedlicher Bindungsenergie in den CuO-Ebenen, 2 Atome in den CuO-Ketten und der Sauerstoff zwischen CuO-Ebene und CuO-Kette (Apex-Sauerstoff) [Jan96]. Die Sauerstoffbeladung sollte demnach bei Temperaturen zwischen 100°C und 500°C erfolgen.

Der Schmelzpunkt (m_1) beider Pulver ist gekennzeichnet durch einen großen Peak nach unten auf der rechten Seite des Diagramms in Bild 3.5. Bei dieser Temperatur fand die endotherme Reaktion $YBa_2Cu_3O_{7-x} \rightarrow Y_2BaCuO_5 + \text{Schmelze}$ statt (s. Kap. 1.2). Deutlich zu erkennen sind die unterschiedlichen Temperaturen beider Pulver. Das Minimum des Peaks lag beim Hoechst-Pulver bei 1032°C und beim Solvay-Pulver bei 1038°C. Beide Peaks hatten noch eine „Schulter“ nach links, was auf das Auftreten von flüssiger Phase bei niedrigeren Temperaturen hindeutet. In Bild 3.6 ist diese „Schulter“ vergrößert dargestellt.

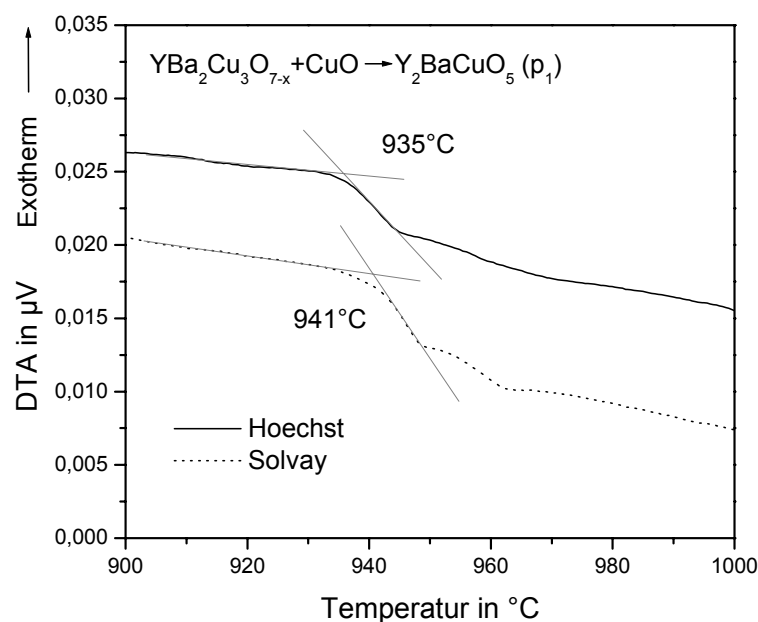


Bild 3.6: Spannung in Abhängigkeit von der Temperatur (Ausschnitt aus Bild 3.5)

Der Ausschlag nach unten kennzeichnet die peritektische Reaktion:

$YBa_2Cu_3O_{7-x} + CuO \rightarrow Y_2BaCuO_5 + \text{Schmelze}$. Das Auftreten der flüssigen Phase weit unterhalb der Schmelztemperatur war zurückzuführen auf die Verunreinigungen des Materials mit reinem CuO. Der Vergleich beider Pulver zeigt, daß auch die peritektischen Temperaturen unterschiedlich waren. Im Hoechst-Pulver fand diese endotherme Reaktion bei einer Temperatur von 935°C statt. Beim Solvay-Pulver lag die Temperatur um 6 K höher.

3.2 Gesintertes Material

3.2.1 Gefüge

Lichtmikroskopie

Im Lichtmikroskop unter polarisiertem Licht war die typische stengelförmige Kornstruktur des Materials deutlich zu erkennen. In Abhängigkeit von der Sintertemperatur ergaben sich unterschiedliche Gefüge, die in Bild 3.7 am Beispiel der Proben aus Solvay-Pulver gezeigt sind.

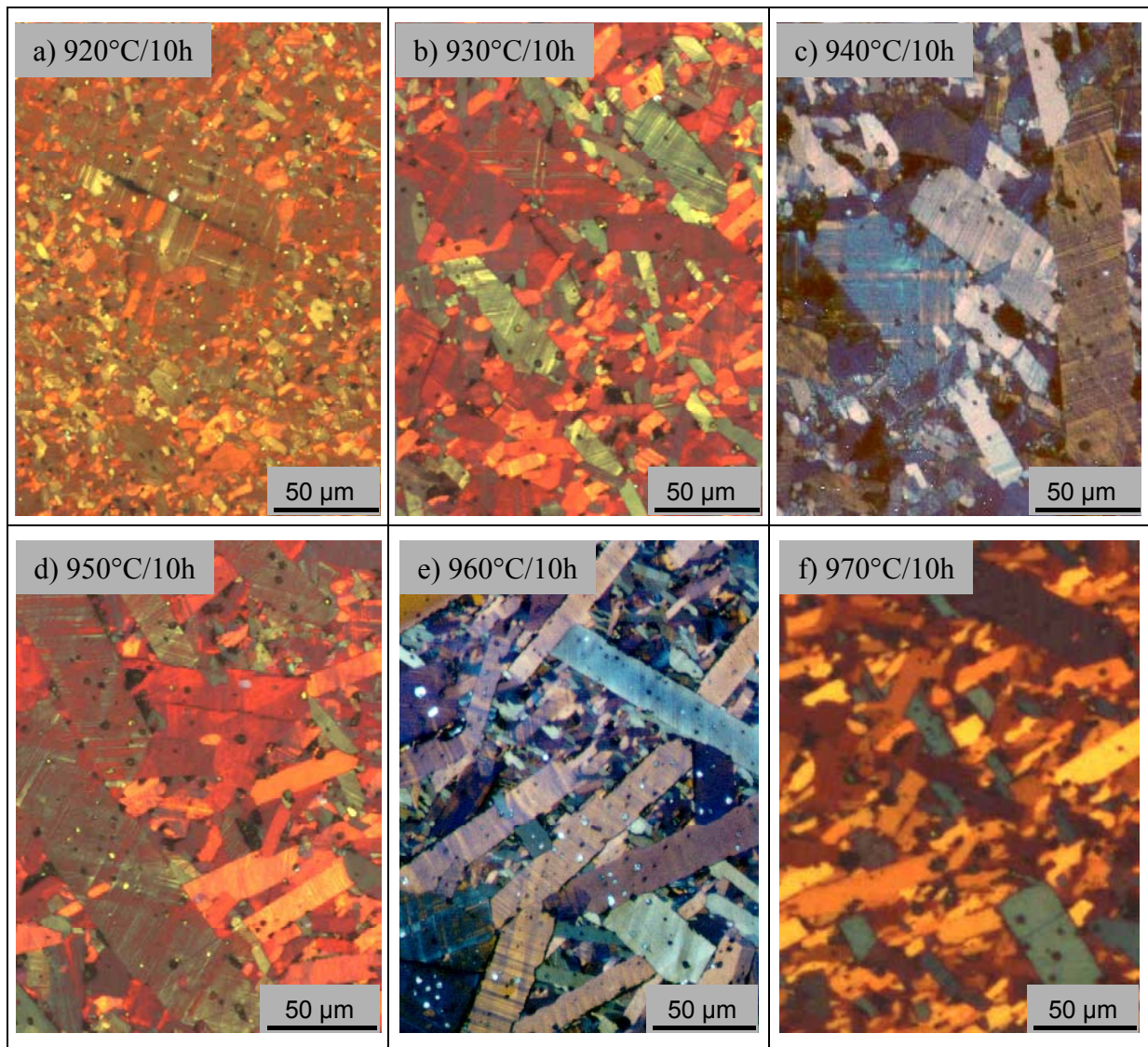


Bild 3.7: Gefügaufnahmen unter polarisiertem Licht der Proben aus Solvay-Pulver mit den Sintertemperaturen: (a) 920°C, (b) 930°C, (c) 940°C, (d) 950°C, (e) 960°C und (f) 970°C

Typisch für das Material war das Auftreten von einigen großen Körnern schon bei niedrigen Sinter Temperaturen und das Vorhandensein sehr vieler kleiner Körner auch noch bei hohen Sinter Temperaturen. Die mittlere Korngröße nahm im Bereich zwischen 920°C und 950°C zu. Bei Sinter Temperaturen über 950°C bis zu den untersuchten 970°C war eine Abnahme der mittleren Korngröße zu beobachten. Bei diesen hohen Sinter Temperaturen wurde das Kornwachstum zunehmend behindert und Proben, die bei 970°C gesintert wurden, wiesen wieder eine kleine mittlere Korngröße auf (Tabelle 3.1). Beide Pulver zeigten unterschiedliche Korngrößen bei gleicher Sinter Temperatur.

Probe	H920	S920	H950	S950	S970
D ₉₀ in μm^2	2188	2341	2200	10100	13200
D₅₀ in μm^2	59	59	561	776	350
D ₁₀ in μm^2	12	12	129	43	60

Tabelle 3.1: Korngröße quantifiziert als effektiver Kornquerschnitt an verschiedenen Proben

In Anlehnung an die Partikelgrößenbestimmung werden hier ebenfalls die mittleren Korngrößen mit Hilfe des D₅₀-Wertes (50% der Körner sind kleiner oder gleich diesem Wert) bezeichnet. Dabei wird nicht ein effektiver Durchmesser, sondern die sichtbare Fläche eines Korns im Schlifffbild betrachtet. Auf eine grobe Umrechnung auf die effektive Korngröße wurde bewußt verzichtet, da das Gefüge nicht aus runden sondern aus polyedrischen Körnern mit stark unterschiedlichen Kantenlängen bestand.

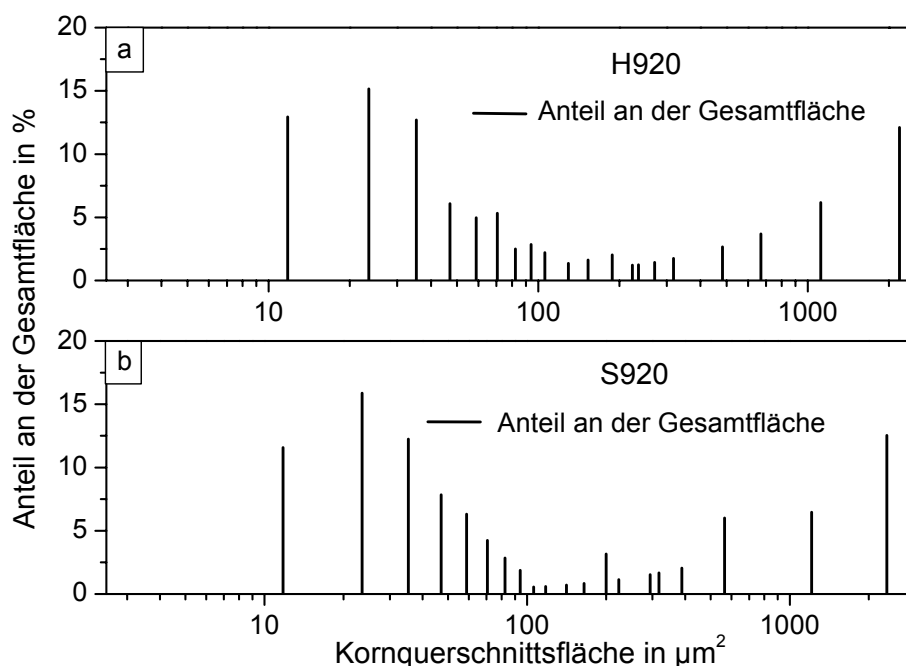


Bild 3.8: Korngrößenanalyse der 920°C-Probe aus Hoechst-Pulver (a) und der 920°C-Probe aus Solvay-Pulver (b): Anteil der Korngrößenklassen an der Gesamtfläche in Abhängigkeit von der Kornquerschnittsfläche

Die Ergebnisse der Korngrößenanalyse der 920°C-Proben beider Pulver sind in Bild 3.8 graphisch dargestellt. In den Histogrammen ist der Flächenanteil der einzelnen Körnerfraktionen in % über der Kornquerschnittsfläche aufgetragen. Beim Vergleich der Korngrößenverteilung beider 920°C-Proben ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Pulvern. Die mittlere Korngröße betrug $59 \mu\text{m}^2$ (D_{50}). Einzelne Körner sowohl in der Probe aus S920 als auch in der Probe H920 waren mit einer Fläche von ca. $2500 \mu\text{m}^2$ erheblich größer. Das mittlere Aspektverhältnis der Körner betrug 3.

Deutlichere Unterschiede entstanden mit höheren Sintertemperaturen. In der Probe S950 wuchsen einige Körner auf Kosten kleinerer bis zu einer Größe von $10100 \mu\text{m}^2$. Das Aspektverhältnis bei diesen großen Körnern betrug 7, bei den kleineren Körnern lag es bei 3. Die größten Körner in der Probe aus Hoechst-Pulver wiesen eine Kornquerschnittsfläche von $2700 \mu\text{m}^2$ mit einem Aspektverhältnis von 4 auf. Insgesamt war der Klassenanteil pro Kornquerschnittsfläche homogener verteilt (Bild 3.9). Unterschiede gab es auch in der mittleren (D_{50}) und kleinsten (D_{10}) Korngröße (s. Tabelle 3.1).

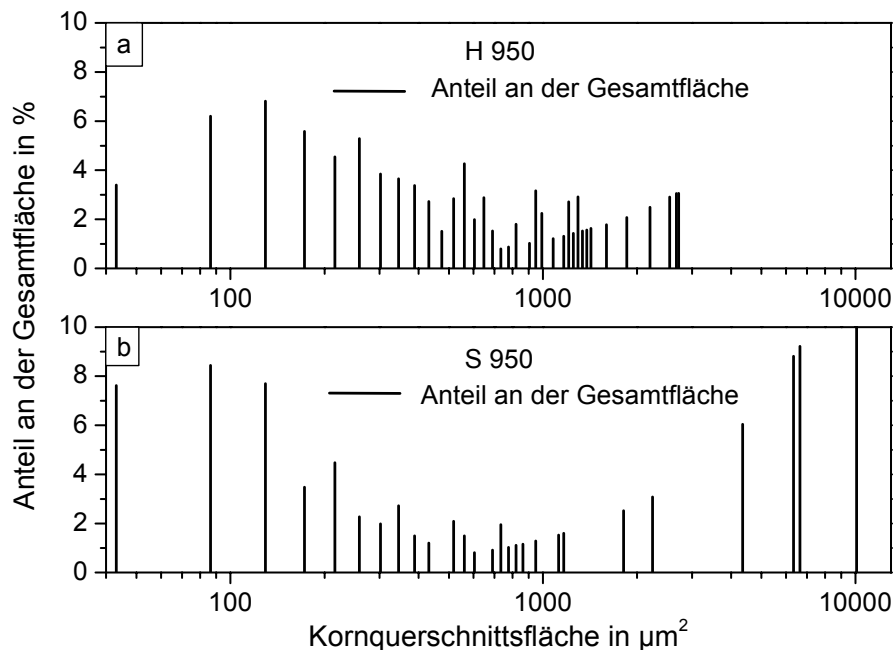


Bild 3.9: Anteil der Korngrößenklassen an der Gesamtfläche in Abhängigkeit von der Kornquerschnittsfläche der 950°C-Proben aus Hoechst- (a) und aus Solvay-Pulver (b)

Auch das Auftreten und die Form von Zweitphasen änderte sich mit der Sintertemperatur. Sichtbar wurden im Hellfeld des Lichtmikroskops CuO-Ausscheidungen als weiße Phase in der grauen Matrix (Bild 3.10). Bei einer Sintertemperatur von 920°C lag in beiden untersuchten Pulvern das CuO feindispers verteilt vor (Bild 3.10 (a) und (d)). Bei einer Sintertemperatur von 930°C befand sich das CuO in der Probe aus Hoechst-Pulver an der Korngrenze als Korngrenzenbelegung (Bild 3.10 (b)), in der Probe aus Solvay-Pulver war es noch feindispers verteilt (Bild 3.10 (e)). Ab einer Sintertemperatur von 940°C bestand bei den Proben beider Pulvern eine Korngrenzenbelegung mit CuO.

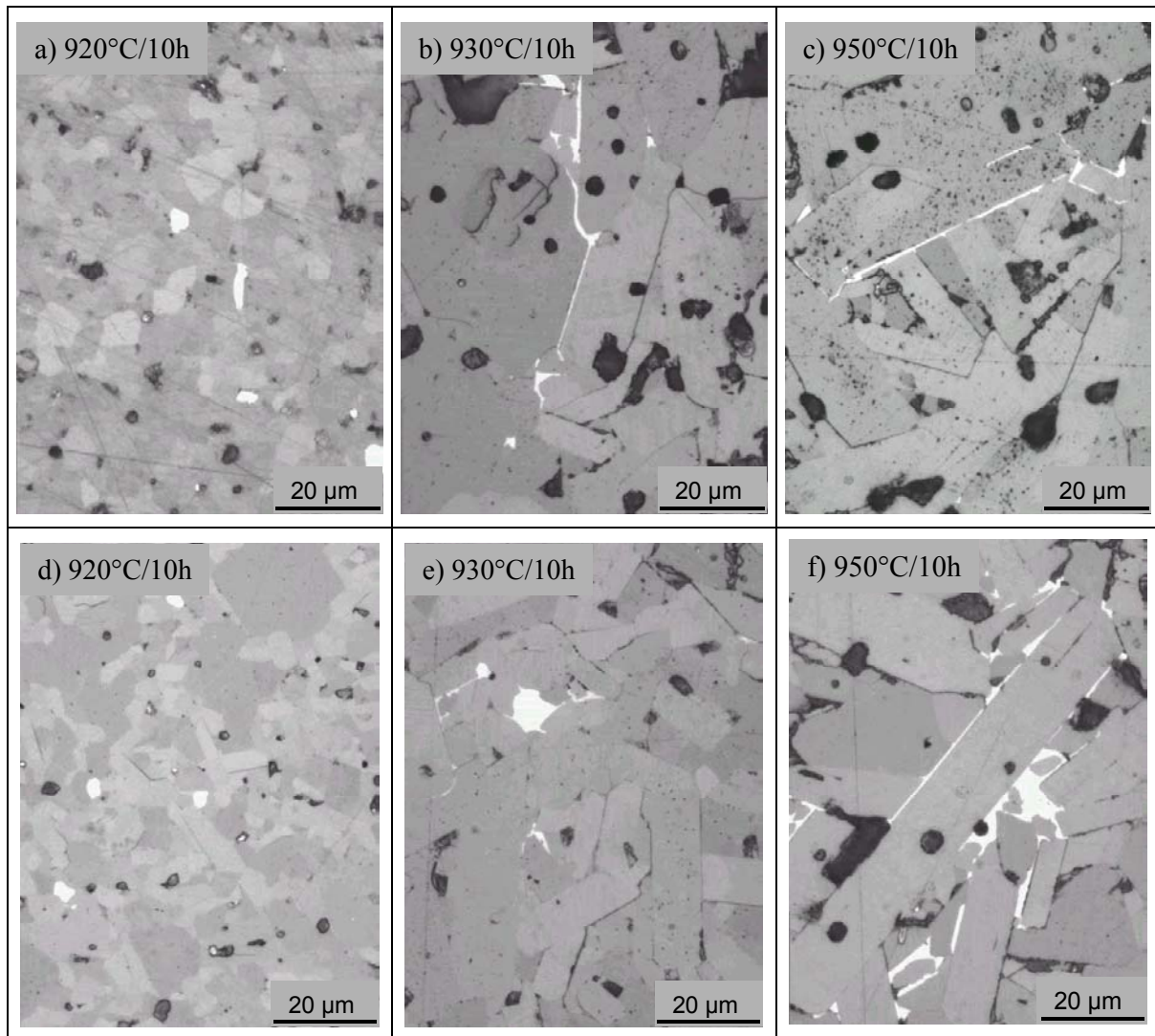


Bild 3.10: Gefügeaufnahmen im Hellfeld des Lichtmikroskops der Proben aus Hoechst-Pulver mit den Sintertemperaturen: (a) 920°C, (b) 930°C, (c) 950°C und der Proben aus Solvay-Pulver mit den Sintertemperaturen: (d) 920°C, (e) 930°C und (f) 950°C

Zur Quantifizierung der im Lichtmikroskop sichtbaren Unterschiede wurde eine Gefügeanalyse durchgeführt, wobei nach der Form der CuO-Phase unterschieden wurde. War das CuO feindispers verteilt, so wies es eine annähernd runde Form auf. Bei einer Korngrenzenbelegung mit CuO war diese Phase eher rechteckförmig und viel länger als breit. Anhand des Formfaktors, der die Rundheit der Partikel kennzeichnet (kreisförmig entspricht Formfaktor 1), gelang dadurch eine quantifizierbare Unterscheidung. In Bild 3.11 sind die Ergebnisse der Gefügeanalyse der 920°C-Proben grafisch dargestellt. In beiden Fällen wiesen nur 10% der CuO-Phase einen Formfaktor von $<0,75$ auf. Wie schon in den Gefügeaufnahmen ersichtlich war, wurde durch diese Analyse bestätigt, daß die CuO-Phase eher in runder Form vorlag und nicht als Belag an der Korngrenze. Der CuO-Anteil in den Proben war etwas unterschiedlich. Während er in der Probe aus Hoechst-Pulver bei 0,49% lag, erreichte er in der Probe aus Solvay-Pulver nur 0,39%.

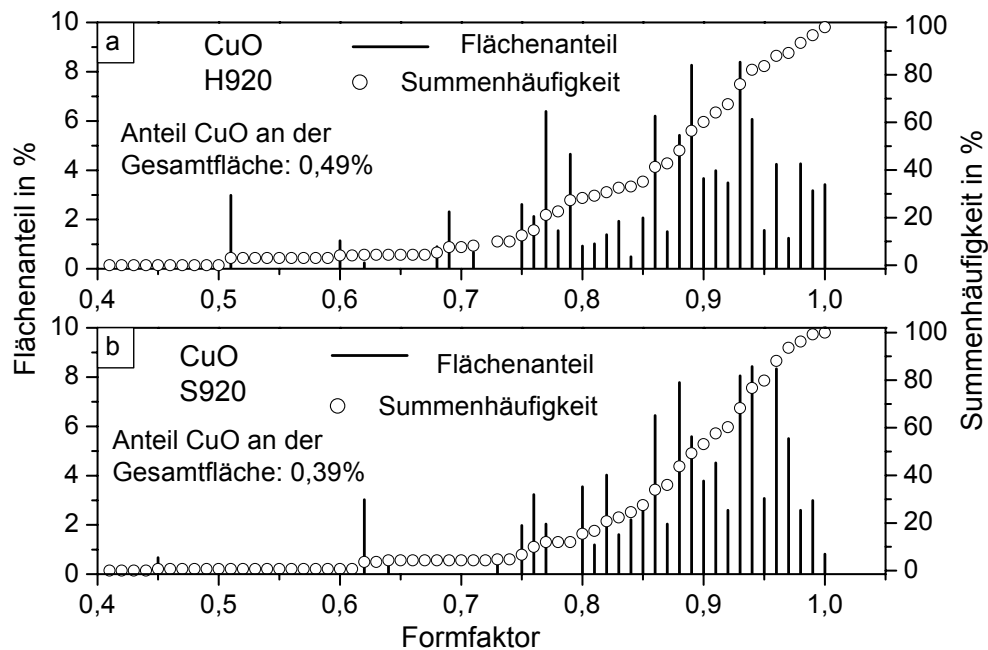


Bild 3.11: Flächenanteil der CuO-Phase in Abhängigkeit vom Formfaktor der 920°C-Probe aus Hoechst-Pulver (a) und der 920°C-Probe aus Solvay-Pulver (b)

Der Einfluß der Pulverauswahl zeigte sich bei den Proben, die bei 930°C gesintert wurden (Bild 3.12). Während in der Probe S930 die gesamte CuO-Phase einen Formfaktor von $\geq 0,4$ aufwies, sind es in der Probe H930 nur 50%.

Bei den 950°C-Proben ergab die Gefügeanalyse ein ganz anderes Ergebnis als bei den 920°C-Proben (Bild 3.13). In diesem Fall betrug der Anteil der CuO-Phase mit einem Formfaktor $< 0,75$ ca. 83%. Der Anteil der CuO-Phase an der Gesamtfläche unterschied sich in beiden Proben nur unwesentlich.

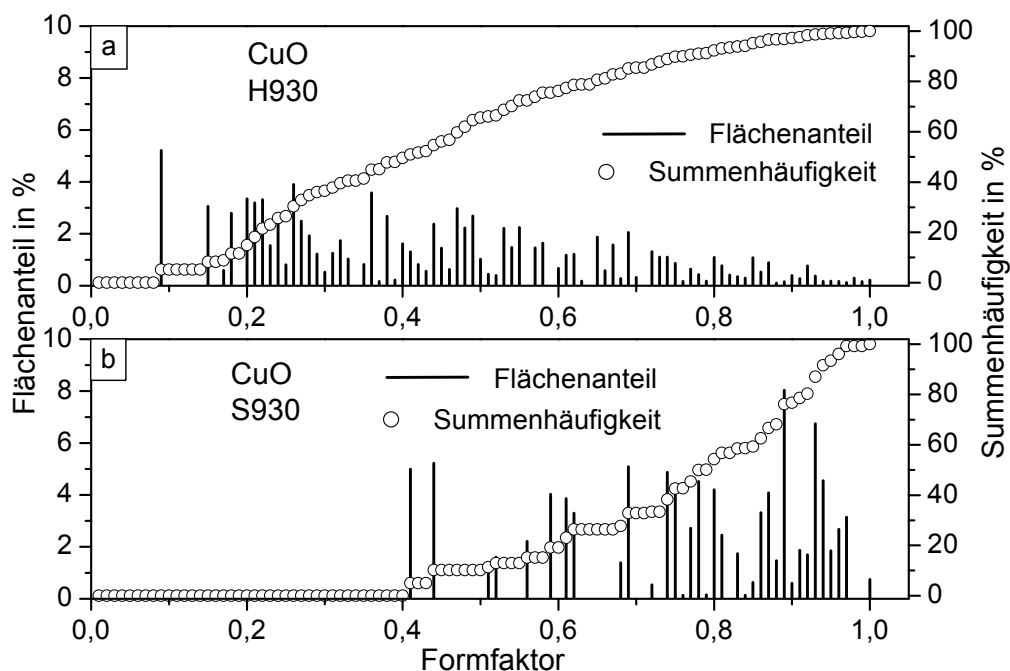


Bild 3.12: Flächenanteil der CuO-Phase in Abhängigkeit vom Formfaktor der 930°C-Probe aus Hoechst-Pulver (a) und der 930°C-Probe aus Solvay-Pulver (b)

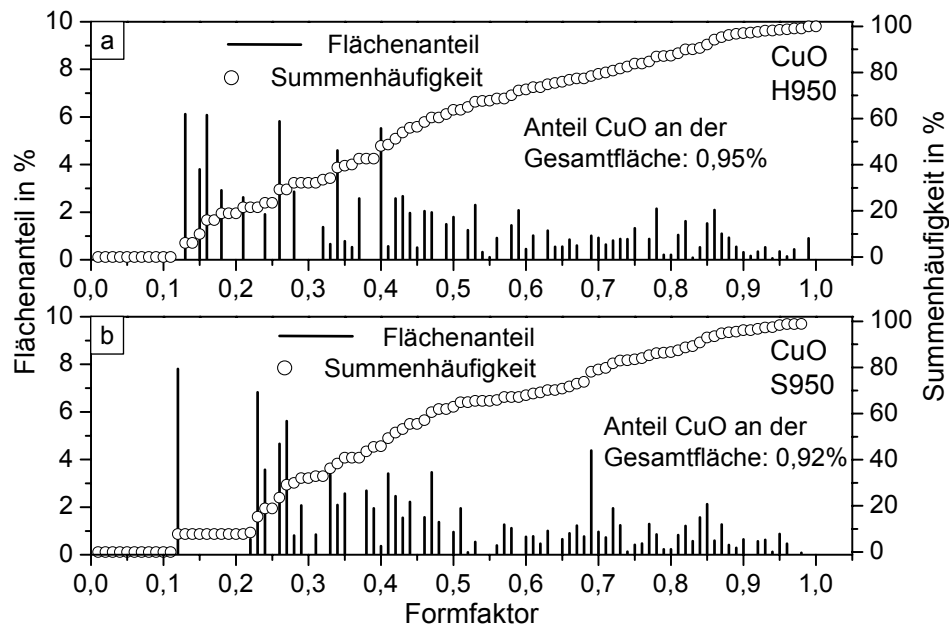


Bild 3.13: Flächenanteil der CuO-Phase in Abhängigkeit vom Formfaktor der 950°C-Probe aus Hoechst-Pulver (a) und der 950°C-Probe aus Solvay-Pulver (b)

Rasterelektronenmikroskopie

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden sowohl die Schliiffflächen als auch die Bruchflächen der Proben untersucht, die bei 920°C und bei 950°C gesintert wurden. Im Sekundärelektronenmodus des REM wurden die Phasen einer Schliifffläche anhand ihres Hell-Dunkelkontrastes sichtbar.

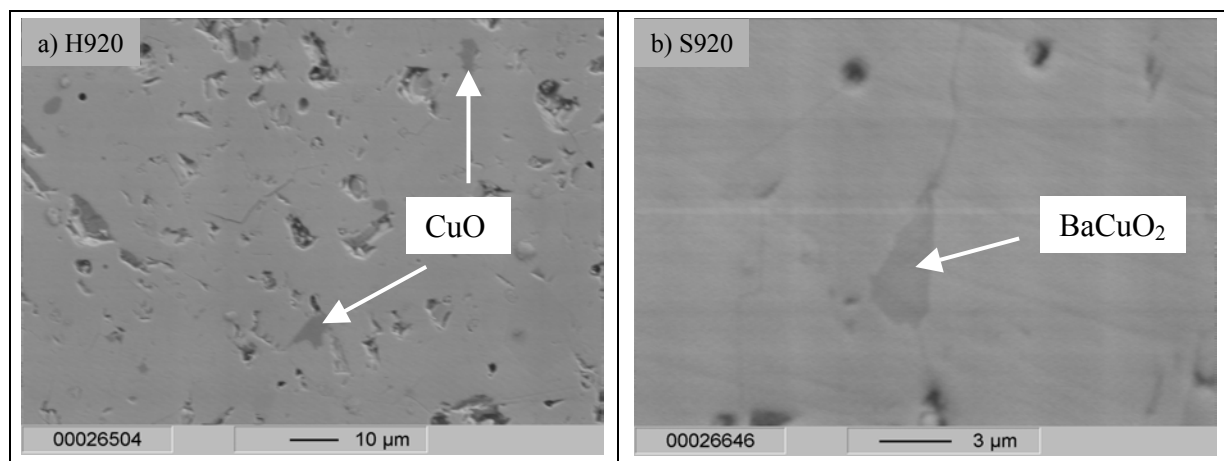


Bild 3.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der 920°C-Probe aus Hoechst Pulver (a) und der 920°C-Probe aus Solvay-Pulver (b)

Mit Hilfe der am REM angeschlossenen EDX war eine Bestimmung der Phasen möglich. Als dunkelgraue Phase erschien CuO in allen Proben. Bei den 920°C gesinterten Proben war es feindispers verteilt. In Bild 3.14 (a) ist die CuO-Phase in der Probe aus Hoechst-Pulver

gezeigt und in Bild 3.15 (a) ist das Spektrum der EDX-Analyse dieser Phase zu sehen. Neben CuO war nur in der 920°C-Probe aus Solvay-Pulver eine weitere, mittelgraue Phase erkennbar (Bild 3.14 (b) Mitte). Wie das Ergebnis der EDX-Analyse in Bild 3.15 (b) zeigt, handelte es sich bei der mittelgrauen Phase um BaCuO_2 .

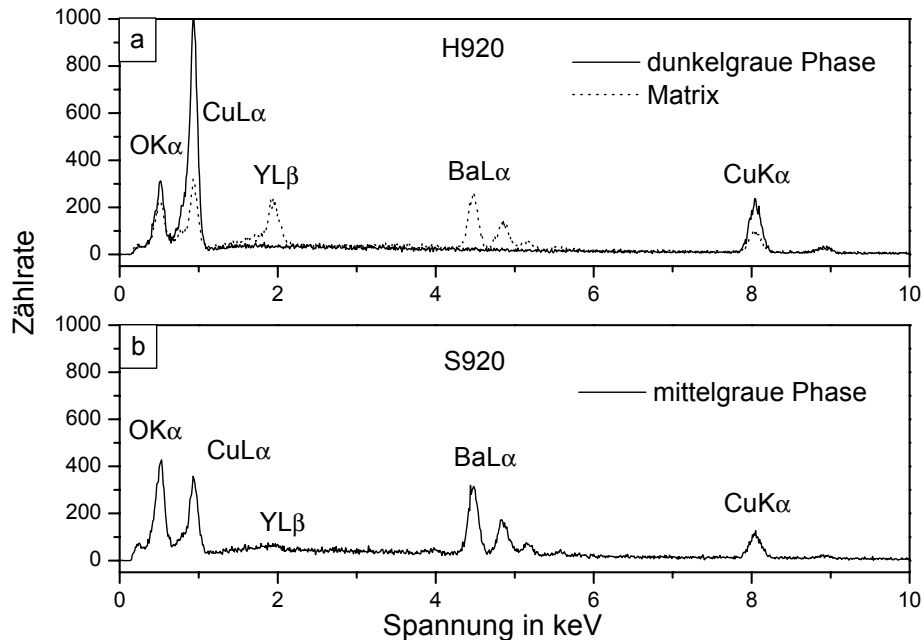


Bild 3.15: Spektren der EDX-Analysen der 920°C-Probe aus Hoechst-Pulver (a) und der 920°C-Probe aus Solvay-Pulver (b)

Die Untersuchung der 950°C-Proben zeigte die CuO-Phase bei beiden Proben als dunkelgraue Phase entlang der Korngrenzen. In der Probe aus Hoechst-Pulver konnte BaCuO_2 nachgewiesen werden (Bild 3.16 (a), Bild 3.17 (a)). In Bild 3.16 (b) ist die Phasenverteilung am Beispiel der Probe aus Solvay-Pulver gezeigt. Als mittelgraue Phase war in dieser Probe wieder BaCuO_2 neben der dunkelgrauen CuO-Phase sichtbar.

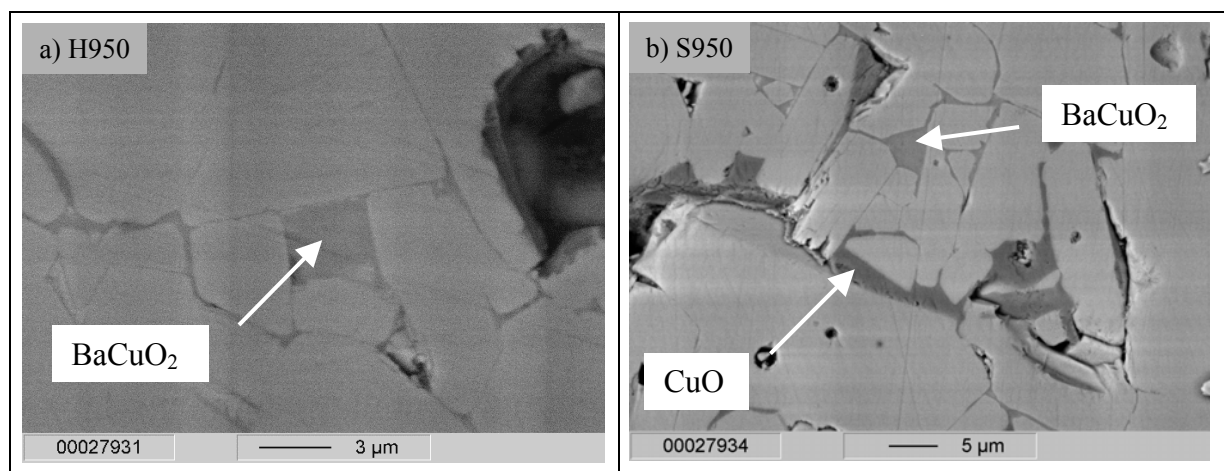


Bild 3.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der 950°C-Probe aus Hoechst-Pulver (a) und der 950°C-Probe aus Solvay-Pulver (b)

Die EDX-Analyse diente als Nachweismittel (Bild 3.17).

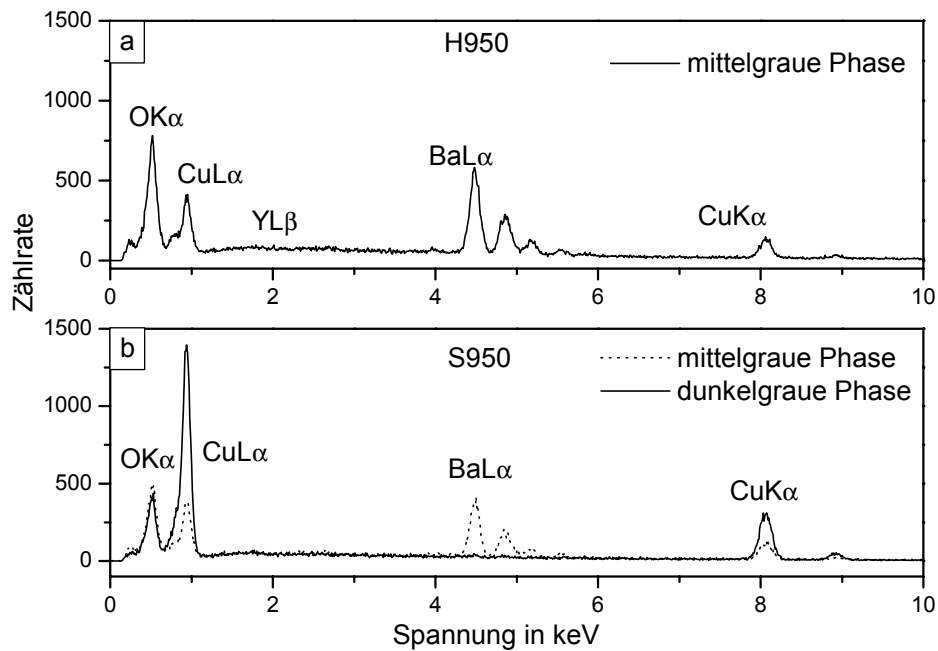


Bild 3.17: Spektren der EDX-Analysen der 950°C-Probe aus Hoechst-Pulver (a) und der 950°C-Probe aus Solvay-Pulver (b)

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich die Fremdphasen hauptsächlich an der Korngrenze befanden. Zur Klärung der Unterschiede zwischen beiden Proben wurden die Korngrenzen genauer untersucht. Dazu wurden aus den Proben Stäbchen gesägt und gebrochen, um die Kornoberflächen sichtbar zu machen.

Schon im Bruchgefüge, sowohl in den 920°C-Proben als auch in den 950°C-Proben, waren deutliche Unterschiede zwischen den beiden Pulvern zu erkennen. Während die Proben aus Hoechst-Pulver hauptsächlich transkristallin brachen, lag in den Proben aus Solvay-Pulver ein vorrangig interkristallines Bruchgefüge vor. In Bild 3.18 sind die REM-Aufnahmen der beiden 920°C-Proben gezeigt.

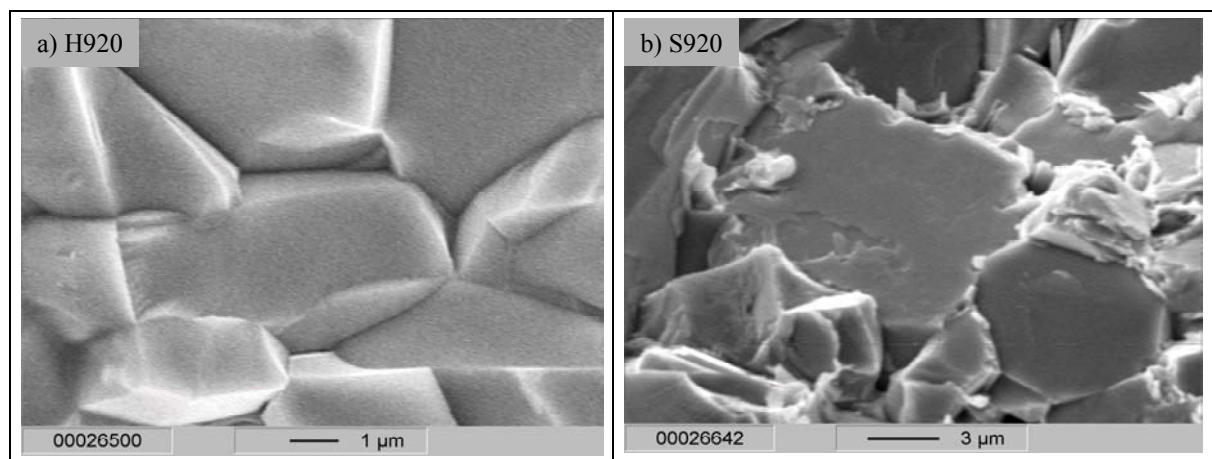


Bild 3.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen der 920°C-Probe aus Hoechst-Pulver (a) und der 920°C-Probe aus Solvay-Pulver (b)

Neben dem unterschiedlichen Bruchgefüge wiesen die Korngrenzen der 920°C-Proben weitere Unterschiede auf. Während in der Probe aus Hoechst-Pulver regelmäßige Kornoberflächen sichtbar waren, wurden in der Probe aus Solvay-Pulver Beläge auf der Kornoberfläche gefunden. Eine Analyse dieser Beläge war mit Hilfe der EDX nicht möglich, da die Informationen bei diesem Verfahren aus größeren Tiefen im Material kommen. Die Beläge waren zu dünn, um die Zusammensetzung ohne den Einfluß des darunter liegenden Materials zu bestimmen.

Die Untersuchung der Proben, die bei 950°C gesintert wurden, ergab folgendes (Bild 3.19):

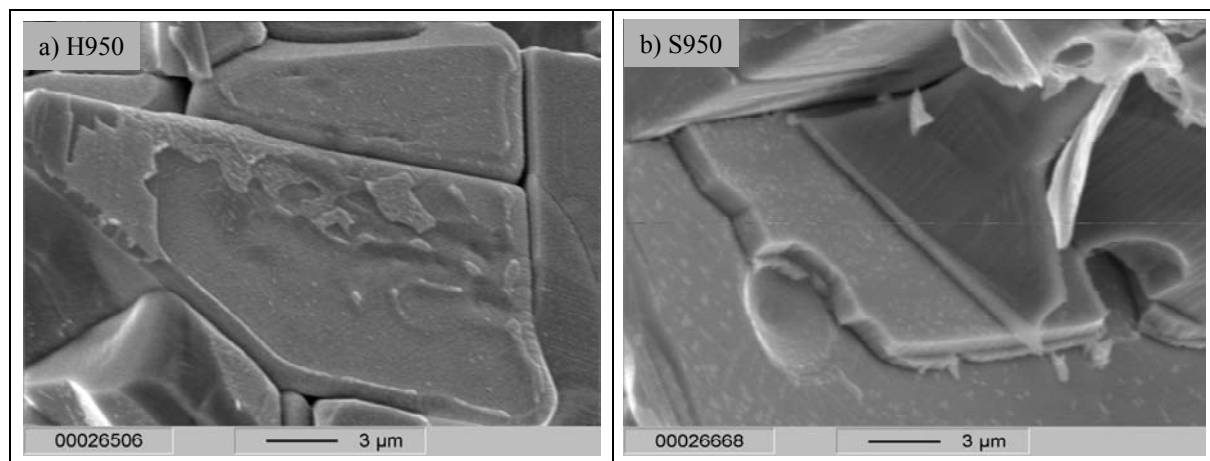


Bild 3.19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen der 950°C-Probe aus Hoechst-Pulver (a) und der 950°C-Probe aus Solvay-Pulver (b)

In der Bruchfläche der Probe aus Hoechst-Pulver waren ebenfalls Beläge auf der Kornoberfläche sichtbar. In der Probe aus Solvay-Pulver zeigte sich das gleiche Bild wie bei der Probe S920, nur waren die Beläge etwas dicker. Auch in diesem Fall war eine Bestimmung der Zusammensetzung der Beläge mit Hilfe der EDX nicht möglich.

Augerelektronenspektroskopie

Um Näheres über die Fremdphasen zu erfahren, wurden sowohl die Schliefflächen als auch die Bruchflächen mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie (AES) untersucht.

Bei der Schliefflächenuntersuchung zeigte sich, daß auch in der 920°C-Probe aus Hoechst-Pulver BaCuO_2 vorhanden war. Mit Hilfe der Elementverteilungsbilder wurde die Verteilung der einzelnen Elemente sichtbar (Bild 3.20). Je mehr das Element in der Phase enthalten ist, um so heller erscheint die Phase.

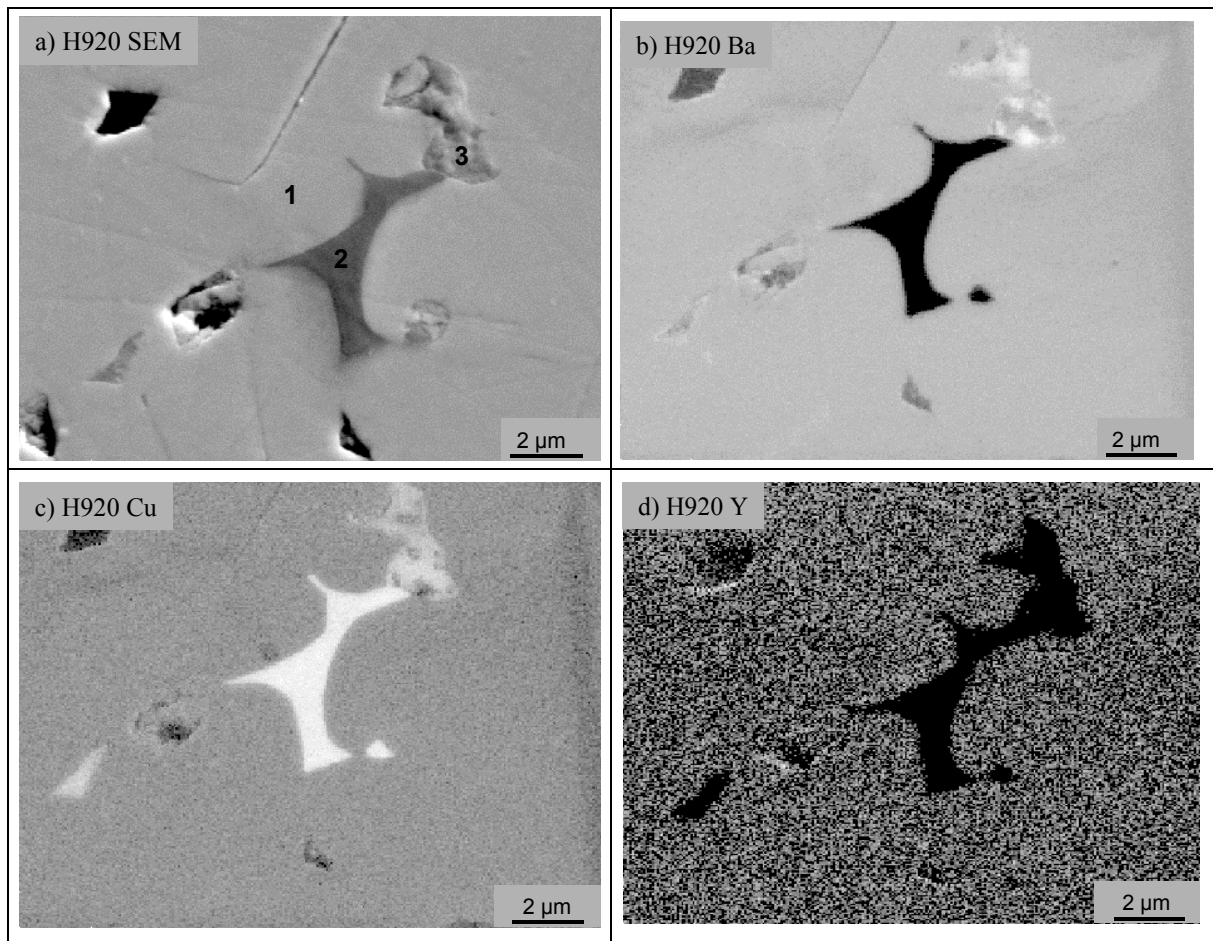


Bild 3.20: AES-Aufnahmen der 920°C-Probe aus Hoechst-Pulver: (a) Sekundärelektronenmodus und Elementverteilungsbilder: (b) Barium, (c) Kupfer, (d) Yttrium

Im SEM-Bild (Bild 3.20 (a)) waren neben der hellgrauen Matrix (1) noch eine dunkelgraue Phase (2) und eine mittelgraue Phase (3) zu erkennen. Im Ba-Verteilungsbild (Bild 3.20 (b)) wurde deutlich, daß die dunkelgraue Phase kein Ba enthielt. Dabei handelte es sich um CuO , was auch im Cu-Verteilungsbild (Bild 3.20 (c)) deutlich wurde. In der mittelgrauen Phase war sowohl Barium als auch Kupfer enthalten. In den Verteilungsbildern beider Elemente erschien diese Phase hell. Nur im Verteilungsbild des Elementes Y war diese Phase neben dem CuO schwarz. Die mittelgraue Phase bestand aus einer Ba-Cu-Verbindung, mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich um BaCuO_2 . Diese Ergebnisse wurden mit Hilfe der Punktanalyse bestätigt (Bild 3.21).

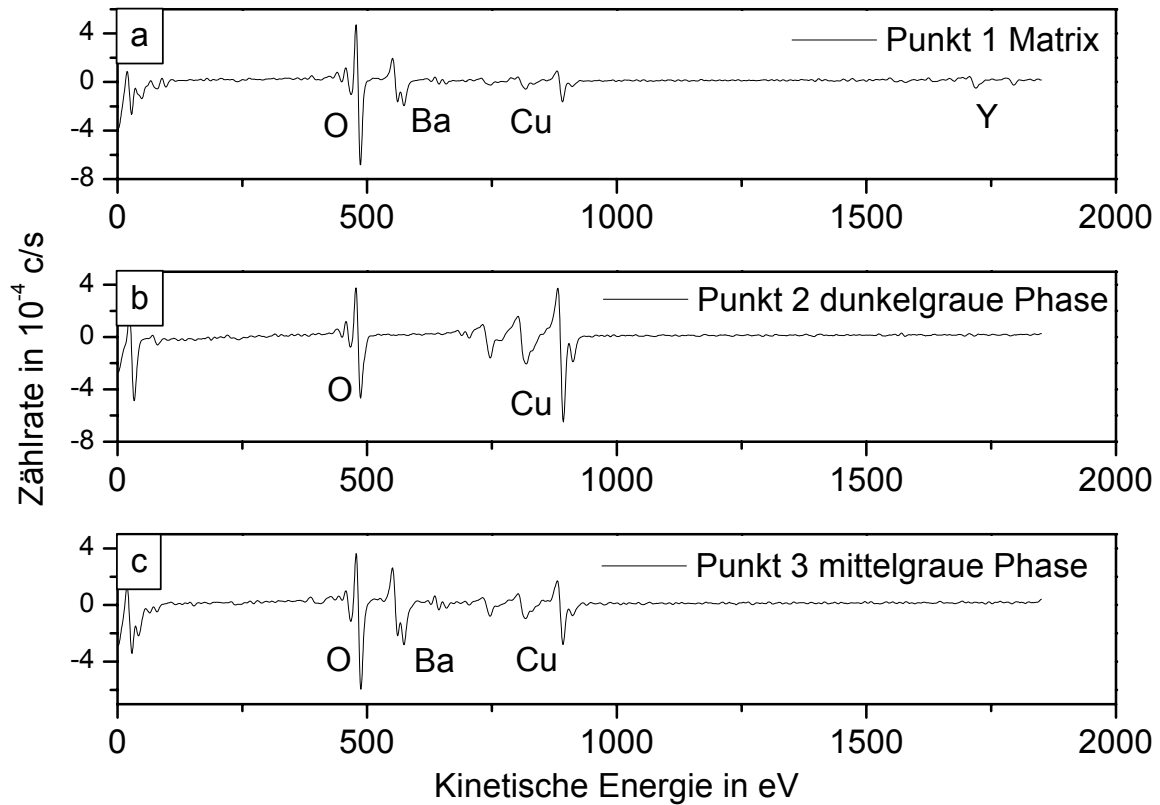


Bild 3.21: AES-Spektren der Punkte 1-3 in Bild 3.20 (a) der 920°C-Probe aus Hoechst-Pulver

Um den Anteil des BaCuO_2 in der Schliifffläche zu bestimmen, wurden an den 920°C-Proben (Bild 3.22) und an den 950°C-Proben (Bild 3.23) Ba-Verteilungsbilder mit 1000-facher Vergrößerung aufgenommen. So wurde ein größtmöglicher Ausschnitt der Probe gewählt, in dem auch noch kleinste Körner der BaCuO_2 -Phase zu sehen waren.

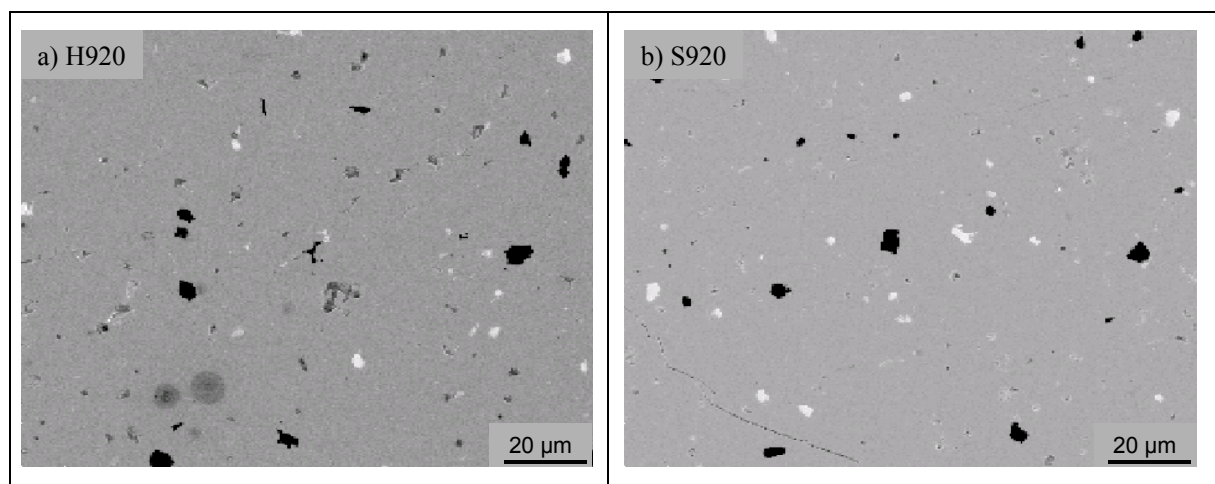


Bild 3.22: AES-Aufnahmen der Barium-Verteilung in der 920°C-Probe aus Hoechst-Pulver (a) und in der 920°C-Probe aus Solvay-Pulver (b)

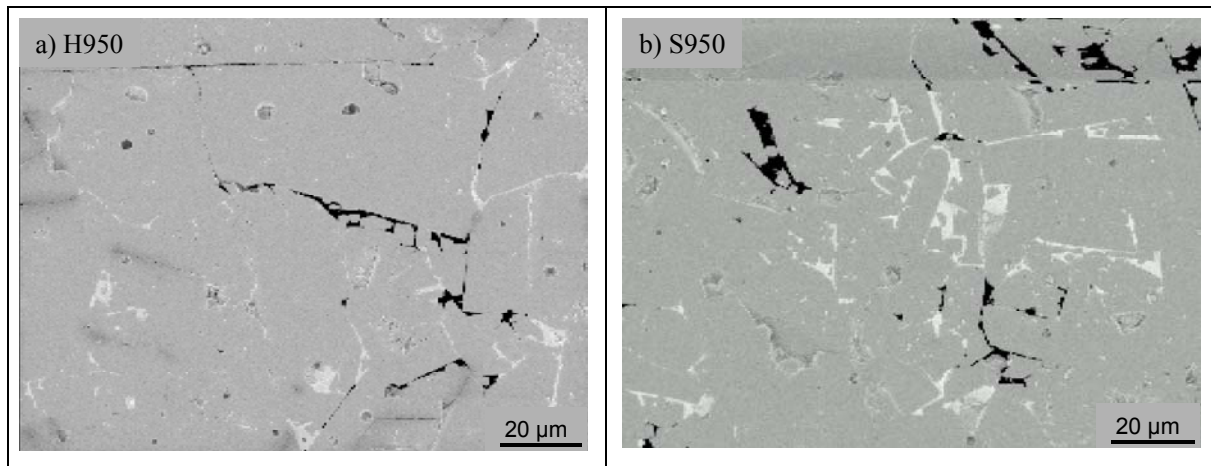


Bild 3.23: AES-Aufnahmen der Barium-Verteilung in der 950°C-Probe aus Hoechst-Pulver (a) und in der 950°C-Probe aus Solvay-Pulver (b)

In den Aufnahmen (Bild 3.22 und Bild 3.23) wird deutlich, daß sich die Verteilung dieser Phase mit steigender Sintertemperatur änderte. Während BaCuO_2 in den 920°C-Proben feindispers verteilt vorlag, befand es sich in den 950°C-Proben genau wie das CuO als dünner Belag entlang der Korngrenzen. Die Auswertung des BaCuO_2 -Anteils erfolgte wie die Bestimmung des CuO -Anteils (Bild 3.24).

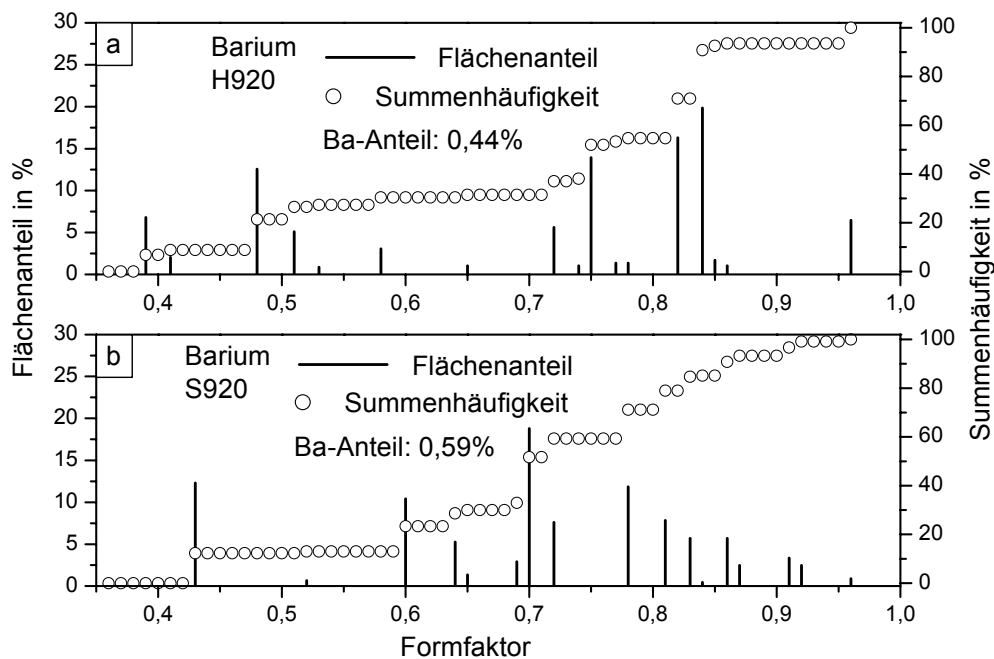


Bild 3.24: Flächenanteil der BaCuO_2 -Phase in Abhängigkeit vom Formfaktor der 920°C-Probe aus Hoechst-Pulver (a) und der 920°C-Probe aus Solvay-Pulver (b)

Die Form der BaCuO_2 -Phase konnte ebenfalls anhand des Formfaktors beschrieben werden, der die Rundheit der Phase kennzeichnete. In Bild 3.24 ist der prozentuale Flächenanteil über dem Formfaktor aufgetragen. Je kreisförmiger die Phase war, um so mehr näherte sich der Formfaktor dem Wert 1. Nur 10 % der BaCuO_2 -Phase wiesen einen Formfaktor von $<0,43$

auf. Das Ergebnis zeigt, daß es sich hierbei nicht um eine Korngrenzenbelegung handelte. Der Ba-Anteil in den Proben war etwas unterschiedlich. Während er in der Probe aus Hoechst-Pulver bei 0,44% lag, erreichte er in der Probe aus Solvay-Pulver 0,59%.

Diese Anteile und auch die Form der Ausscheidung änderte sich bei den 950°C-Proben (Bild 3.25). Der Formfaktor wies in beiden Proben Werte zwischen 0,1 und 1 auf. Die BaCuO₂-Phase war nicht mehr annähernd kreisförmig, sondern langgestreckt, was schon in Bild 3.23 sichtbar wurde. Diese Form kennzeichnet die Lage der Phase als dünnen Belag an der Korngrenze. Außerdem hatte sich der BaCuO₂-Anteil in beiden Proben erhöht. Er lag in der Probe aus Hoechst-Pulver bei 2,39% und in der Probe aus Solvay-Pulver bei 3,72%.

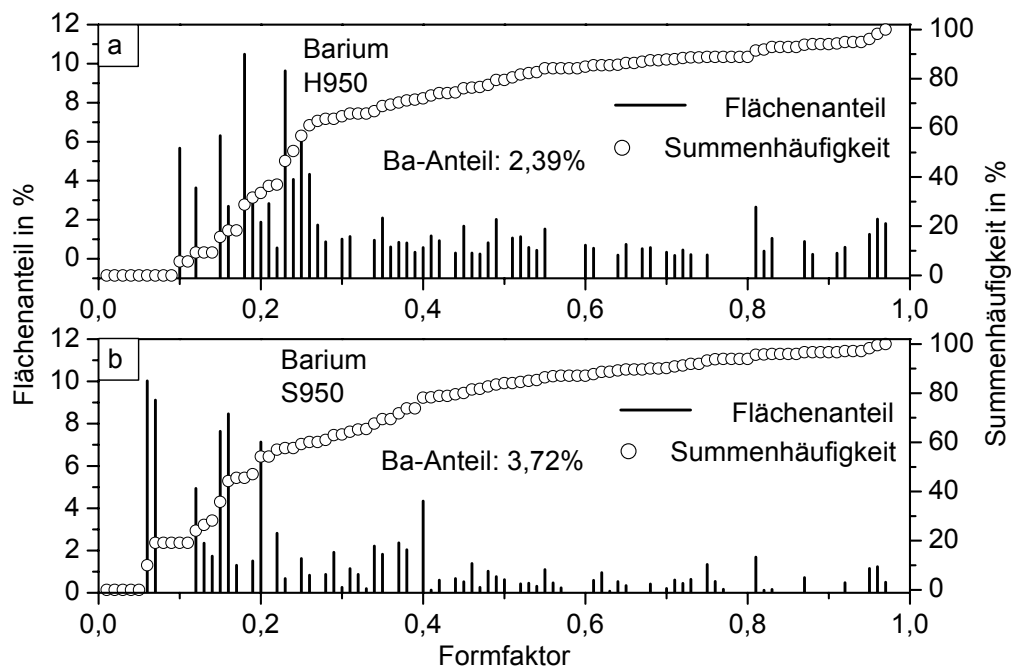


Bild 3.25: Flächenanteil der BaCuO₂-Phase in Abhängigkeit vom Formfaktor der 950°C-Probe aus Hoechst-Pulver (a) und der 950°C-Probe aus Solvay-Pulver (b)

Im Gegensatz zu den Schliffflächen wurden bei den Bruchflächen teilweise Kornoberflächen sichtbar. Das Bruchverhalten der bei 920°C gesinterten Proben unterschied sich deutlich voneinander. Die geringere Festigkeit zwischen den Körnern der Probe S920 deutete auf eine andere Zusammensetzung der Korngrenzen hin. In den Aufnahmen (Bild 3.26) ist das Bruchgefüge im Sekundärelektronenmodus dargestellt. An den eingezeichneten Kreisen wurde mit Hilfe der Punktanalyse die Zusammensetzung bestimmt. Auf der Kornoberfläche der Probe S920 waren deutlich Kontrastunterschiede zu erkennen, die durch eine andere Zusammensetzung hervorgerufen wurden. Die Punktanalyse ergab, daß in der Probe aus Hoechst-Pulver ein geringerer Anteil an Fremdphasen an den Kornoberflächen zu finden war und in der Probe S920 größere Bereiche der Kornoberfläche mit Fremdphasen belegt waren. Punkt 1 der Analysen wurde so gewählt, daß er auf einem transkristallin gebrochenen Korn lag. So wurde als Standard die YBa₂Cu₃O_{7-x}-Zusammensetzung ermittelt. Ausgehend von diesem Standard wurde die Zusammensetzung an den anderen Analysepunkten bestimmt.

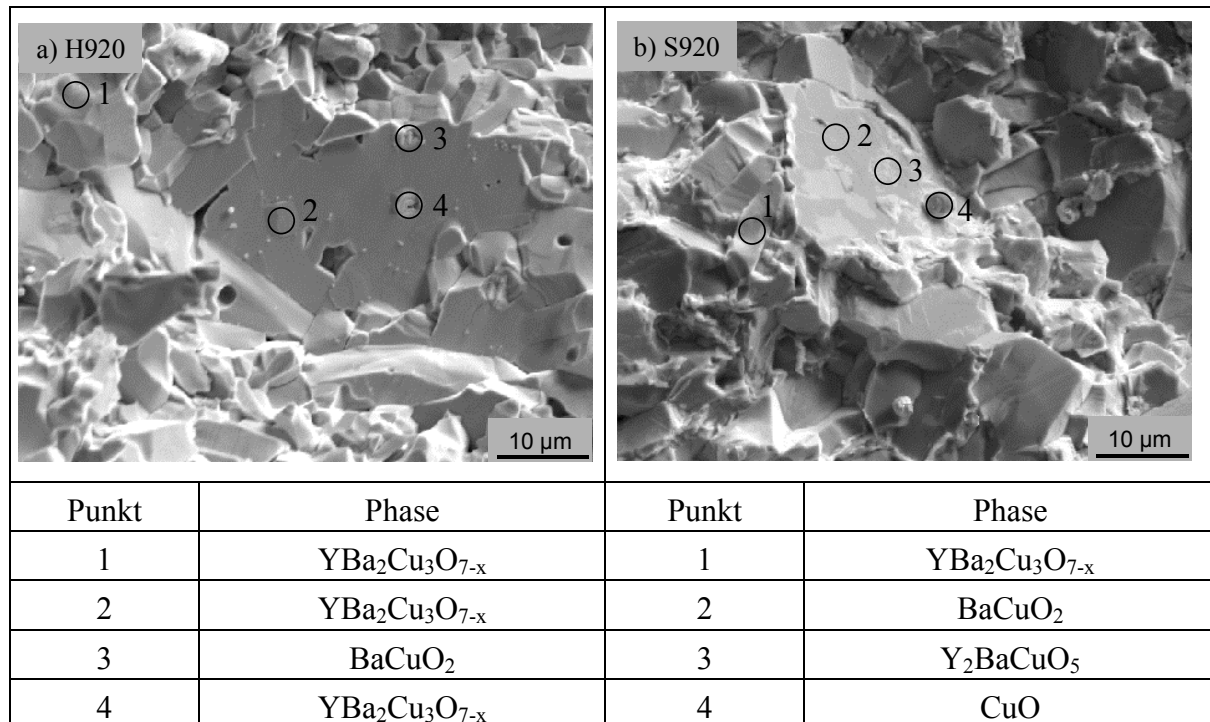


Bild 3.26: AES-Aufnahmen der Bruchflächen der 920°C-Proben aus Hoechst-Pulver (a) und aus Solvay-Pulver (b) und die Phasen an den eingezeichneten Punkten (Tabelle)

Auf der Kornoberfläche der Probe H920 wurde nur die Fremdphase BaCuO_2 nachgewiesen (Bild 3.26 (a), Punkt 3). In der Probe S920 (Bild 3.26 (b)) lagen dagegen deutlich mehr Fremdphasen vor. Gefunden wurde neben BaCuO_2 auch noch CuO und Y_2BaCuO_5 . Während das Vorhandensein von BaCuO_2 und CuO bereits mit Hilfe des REM ermittelt wurde, konnte mit der AES zusätzlich die grüne Phase Y_2BaCuO_5 in einer Probe nachgewiesen werden. Die Probe S920 unterschied sich also im wesentlichen von der Probe H920 durch das Vorhandensein dieser yttriumreichen Verbindung an der Kornoberfläche. Die grüne Phase wurde in der Probe aus Hoechst-Pulver nicht beobachtet.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Ergebnisse der Augerelektronenspektroskopie deuteten an, daß es Unterschiede an den Korngrenzen zwischen den Proben aus Hoechst-Pulver und Solvay-Pulver gab, die bei 920°C gesintert wurden. Um die Korngrenzenphase näher zu charakterisieren, wurden Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) an den 920°C-Proben und am Ausgangspulver durchgeführt.

In beiden Pulvern wurden mehrere Fremdphasen gefunden, deren mittlere Stöchiometrie der 123-Zusammensetzung entsprach. Diese befanden sich hauptsächlich an den Korngrenzen der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Körner. Nachgewiesen wurde eine amorphe Ba-Cu (1:1)-Phase, kleine Körner und Bänder von Y-Cu (1:1)-Phase, eine Y-reiche Phase mit 111-Stöchiometrie und vereinzelt

kleine Kristallite von CuO. Die CuO-Kristallite mit einer mittleren Abmessung von $10 \text{ nm} \cdot 50 \text{ nm}$ waren volumenmäßig unbedeutend. Sie befanden sich in der Ba1-Cu1-Phase. Außerdem wurden in dieser Phase dunkle runde Partikel gesehen, die eine vergleichbare Zusammensetzung besaßen. Zusätzlich wurden Y-reiche Gebiete, meist mit 111-Stöchiometrie ermittelt und in einem Fall Y1-Cu1-Phase beobachtet. Generell erschienen die Y-reichen Phasen an der Korngrenze zwischen zwei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Körnern neben der amorphen Ba-Cu (1:1)-Phase.

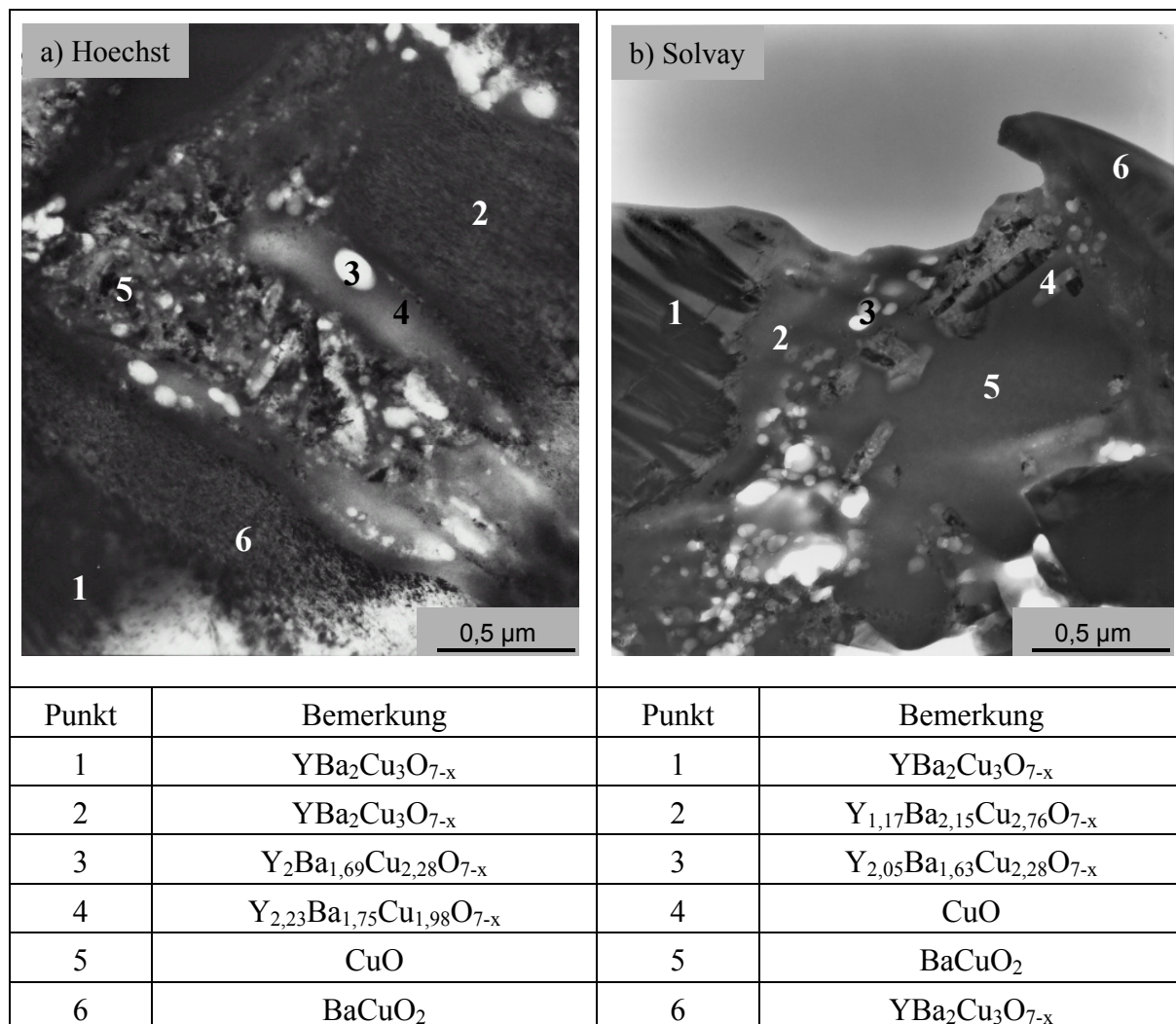


Bild 3.27: TEM-Aufnahmen der verwendeten Pulver a) Hoechst und b) Solvay und die Phasen an den eingezeichneten Punkten (Tabelle)

In Bild 3.27 (a) ist eine Übersichtsaufnahme des Hoechst-Pulvers gezeigt. Das Ergebnis der an den eingezeichneten Punkten durchgeführten EDX-Analyse ist in der Tabelle darunter zu sehen. In der Aufnahme ist eine Korngrenze zwischen zwei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Körnern (1 und 2) sichtbar. Neben einer größeren BaCuO₂-Phase (6) sind kleine CuO-Kristallite (5, schwarz) und eine ca. 250 nm lange Phase mit 111-Stöchiometrie (3 und 4) zu erkennen.

Bild 3.27 (b) zeigt die Fremdphasen zwischen zwei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Körnern (1 und 6) im Solvay-Pulver. Auch hier wurden größere Körner der BaCuO_2 -Phase (5), kleine CuO -Kristallite (4) und die Phase mit 111-Stöchiometrie (2 und 3) gefunden.

Zwischen beiden Pulvern wurden keine charakteristischen Unterschiede in den Korngrenzphasen beobachtet. Es überwogen Fremdphasen mit 111- und 011-Stöchiometrie. CuO gab es nur vereinzelt als kleine Kristallite. Über die relative Konzentration dieser Phasen in den einzelnen Pulvern konnten keine belastbaren Angaben gemacht werden.

Bei TEM-Untersuchungen an den gesinterten Proben wurde herausgefunden, daß die Matrix im gesinterten Material aus perfekter 123-Phase mit typischer Zwillingsbildung bestand. Alle Körner waren verzwillingt mit Zwillingsbreiten zwischen 70 nm und 240 nm und teilweise wurden Versetzungen beobachtet. An den Korngrenzen wurden Unterschiede zwischen den Proben gefunden.

Die Probe aus Hoechst-Pulver wies keine ausgeprägten Fremdphasen an den Korngrenzen auf. Infolge der Präparation durch Ionenstrahlätzen kam es jedoch zu einem selektiven Abtrag von Elementen, so daß sich die Zusammensetzung an den Korngrenzen leicht änderte und eine Phase nahe der 123-Zusammensetzung gefunden wurde (Bild 3.28 (a)). Eine weitere Folge der Präparation war das Auftreten von Spalten zwischen den Körnern mit Breiten zwischen 40 nm und 50 nm (Bild 3.28 (b)). In dieser Probe wurden außerdem noch Y-reiche Einschlüsse in den Körnern nachgewiesen (Bild 3.28 (c)). Der Korngrenze in Bild 3.28 (b) konnte durch die Auswertung der Beugungsaufnahmen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zugeordnet werden. Bei dem Einschluß in Bild 3.28 (c) handelte es sich danach um die grüne Phase.

Bild	Bemerkung	Y	Ba	Cu	Stöchiometrie	Phase
a	Korngrenze	22 At%	31 At%	47 At%	123	
b	Korngrenze	19 At%	23 At%	58 At%	$\text{Y}_{1,05}\text{Ba}_{1,48}\text{Cu}_{3,41}$	123
c	Einschluß	33 At%	26 At%	41 At%	$\text{Y}_{1,8}\text{Ba}_{1,6}\text{Cu}_{2,4}$	211
c	Matrix	18 At%	31 At%	51 At%	123	

Bild 3.28: TEM-Aufnahmen der 920°C-Probe aus Hoechst-Pulver und die ermittelten Phasen (Tabelle)

Die Ergebnisse der Punktanalyse der Matrix, des Einschlusses und der Korngrenzen sind in der Tabelle in Bild 3.28 zusammengefaßt.

Im Gegensatz zu der Probe aus Hoechst-Pulver wurden an den Korngrenzen in der Probe aus Solvay-Pulver Fremdphasen gefunden. Dabei ließen sich 2 typische Fälle unterscheiden: eine Phase mit extrem hohen Y-Anteil und eine Phase mit sehr kleinem Y-Anteil. Bei der Phase mit geringem Y-Anteil handelte es sich um BaCuO_2 (Bild 3.29 (a)). Die Y-reiche Phase ist in Bild 3.29 (b) und Bild 3.29 (c) dargestellt. In der Tabelle in Bild 3.29 sind die Ergebnisse der EDX-Analyse zusammengefaßt. Der geringe Ba-Anteil in den Y-reichen Phasen könnte von der Ablagerung des Bariums während des Dünnungsprozesses zur Probenpräparation stammen.

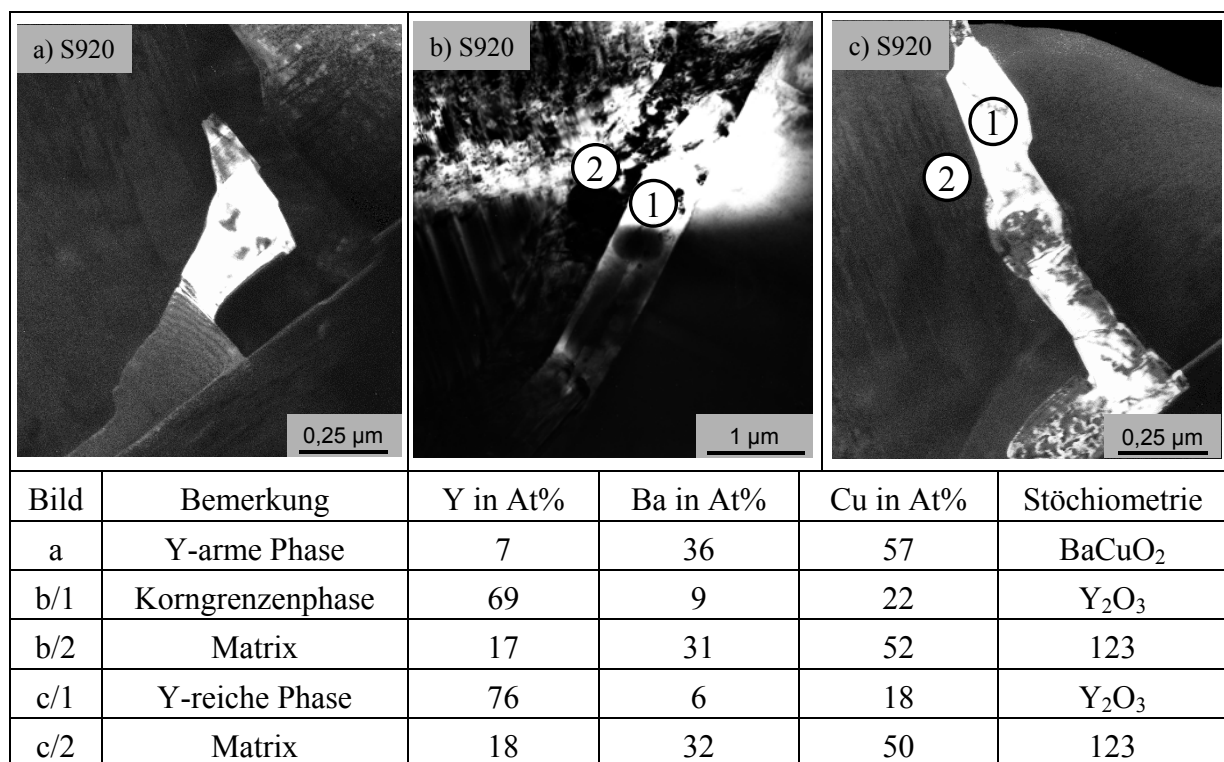


Bild 3.29: TEM-Aufnahmen der 920°C-Probe aus Solvay-Pulver und die ermittelten Phasen (Tabelle)

Die im Lichtmikroskop gefundenen und im REM nachgewiesenen CuO -Ausscheidungen wurden im TEM nicht beobachtet. Sie waren in diesen Proben, wie bereits erwähnt, als separate Körner im Gefüge vorhanden. Durch die notwendige Präparation konnten im TEM nur lokal begrenzte Gebiete (max. Ausdehnung einige hundert μm^2) untersucht werden, so daß ein Nachweis von CuO nicht möglich war.

Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Proben bestand im Vorhandensein von Y_2O_3 an der Korngrenze der Probe aus Solvay-Pulver.

3.2.2 Sauerstoffbeladung

Wie bereits mit der Differentialthermoanalyse ermittelt, vollzog sich die Umwandlung der tetragonalen Phase ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$) in die orthorhombische, supraleitende Phase ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) im Temperaturbereich zwischen 100°C und 500°C . Mit Hilfe der Thermogravimetrie wurde die Massenzunahme während einer Sauerstoffbeladung bestimmt. Dadurch konnte die notwendige Dauer der Beladung ermittelt werden. Das Ergebnis ist in Bild 3.30 graphisch dargestellt.

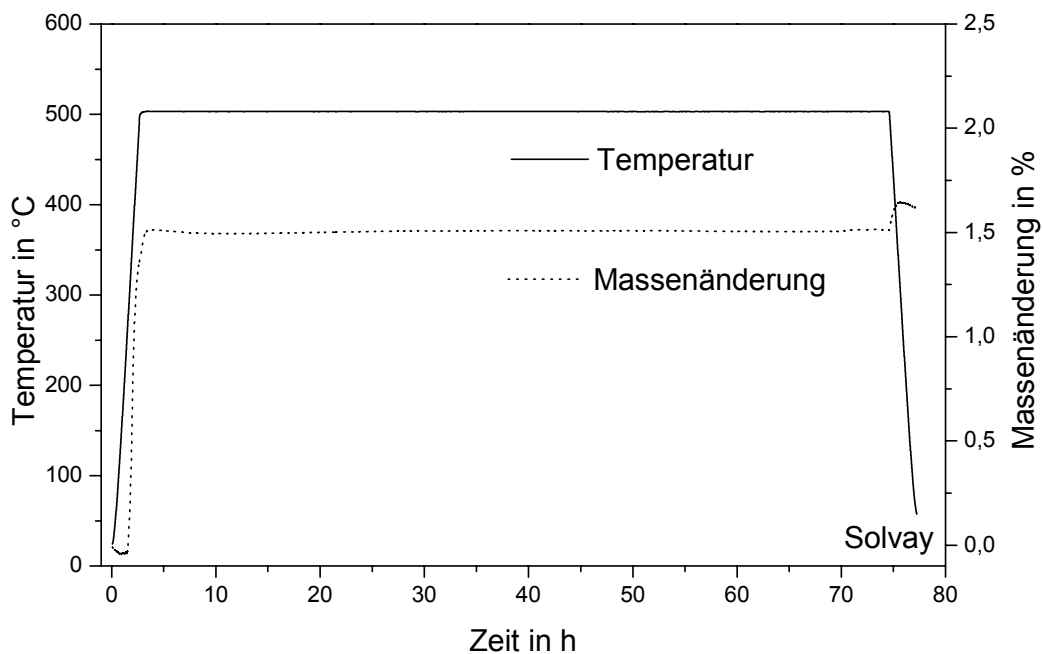


Bild 3.30: Massenänderung und Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit während der Sauerstoffbeladung einer Sinterprobe aus Solvay-Pulver in der Thermowaage

Im Diagramm ist die Massenänderung und die Temperatur über der Zeit aufgetragen. Die Probe wurde auf 500°C erwärmt und auf dieser Temperatur für vier Tage gehalten. In der Kurve der Massenänderung war zunächst eine Abnahme der Masse zu erkennen, da Verunreinigungen an der Probe (z.B. Isopropanol) verdampften. Im weiteren Verlauf der Aufheizphase erfolgte dann eine Massenzunahme durch Sauerstoffaufnahme, die durch eine Haltezeit bei 500°C nicht gesteigert werden konnte. Bei 500°C lag ein Gleichgewicht zwischen Sauerstoffaufnahme und -abgabe vor. Während der Abkühlphase war nochmals eine Massenzunahme zu beobachten. Dabei wurde Sauerstoff an Gitterplätze mit geringerer Bindungsenergie in das Gitter eingebaut. Bei sehr kleinen oder dünnen Sinterproben reichte das Aufheizen mit einer kurzen Haltezeit und das langsame Abkühlen aus, um die Proben vollständig mit Sauerstoff zu beladen. Nach der Sauerstoffbeladung waren im Lichtmikroskop in den meisten Körnern Zwillingsmuster zu erkennen.

3.2.3 Sprungtemperatur und Breite des Überganges

Mit Hilfe der induktiven T_C -Messung wurde die Sprungtemperatur und die Breite des Übergangs in den supraleitenden Zustand bestimmt. Diese Messungen dienen zum Vergleich der bestimmten Sprungtemperatur im Hohlraumresonator. Dazu wurden Proben aus Hoechst- und Solvay-Pulver verwendet, die bei 920°C zum einen und bei 950°C zum anderen gesintert wurden. Bei dieser induktiven Messung wurden Unterschiede in der Sprungtemperatur deutlich sichtbar. Das höchste T_C von 92 K wurde bei der 920°C Probe aus Hoechst-Pulver bestimmt. Sowohl bei der Probe aus Hoechst- als auch bei der Probe aus Solvay-Pulver, die bei 950°C gesintert wurden, war die Sprungtemperatur niedriger und der Übergangsbereich in den supraleitenden Zustand breiter als bei den Proben, die bei 920°C gesintert wurden (Tabelle 3.2).

Sintertemperatur	Hoechst-Pulver	Solvay-Pulver
	T_C / Breite des Übergangs in K	T_C / Breite des Übergangs in K
920°C	92 / 4	91 / -*
950°C	90 / 11	90 / 19

Tabelle 3.2: Sprungtemperatur T_C und Breite des Übergangs von der Normleitung in die Supraleitung der Proben aus Hoechst-Pulver und der Proben aus Solvay-Pulver

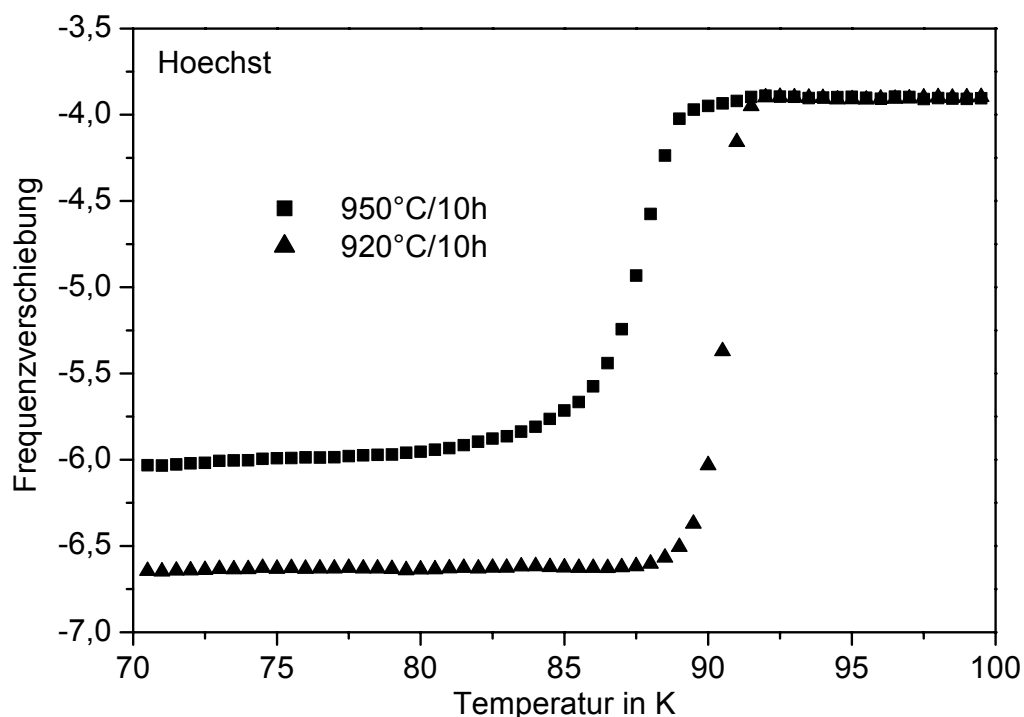


Bild 3.31: Frequenzverschiebung in Abhängigkeit von der Temperatur während der induktiven T_C -Messung

* nicht meßbar

Das Ergebnis ist am Beispiel der Proben aus Hoechst-Pulver in Bild 3.31 graphisch dargestellt. Aufgetragen ist das Signal der Meßspule über der Temperatur im Bereich zwischen 70 K und 100 K. In diesem Temperaturintervall fand der Übergang in den supraleitenden Zustand statt. Im Diagramm wird deutlich, daß bei der Probe H920 das T_C höher lag und der Übergangsbereich schmaler war als bei der 950°C-Probe.

3.2.4 Hochfrequenzeigenschaften

Die Hochfrequenzeigenschaften der Proben aus Hoechst- und aus Solvay-Pulver wurden in zwei Meßsystemen untersucht. Im Hohlraumresonator wurde der Oberflächenwiderstand mit einer Frequenz von 10 GHz integral über die gesamte Probenoberfläche bestimmt. Im Gegensatz dazu wurde im offenen Resonator bei 145 GHz nur die Probenmitte untersucht.

3.2.4.1 Oberflächenwiderstand bei 10 GHz

Die Proben wurden im Hohlraumresonator zunächst bei Raumtemperatur untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Sintertemperatur einen Einfluß auf den Oberflächenwiderstand (R_S) des Materials im normalleitenden Zustand hatte (s. Tabelle 3.3). In Übereinstimmung der beiden Pulver wurden die höchsten Werte bei den Proben mit der höchsten Sintertemperatur gemessen. Ein deutlich niedrigerer Oberflächenwiderstand wurde hingegen bei den Proben mit der niedrigsten Sintertemperatur ermittelt. Bei 100 K war der Oberflächenwiderstand der 950°C-Proben um den Faktor den 2 höher als das R_S der Proben, die bei 920°C gesintert wurden. Im supraleitenden Zustand blieb die bereits bei Raumtemperatur gefundene Abstufung erhalten. Bei 77 K wiesen die Proben, die bei 950°C gesintert wurden, die höchsten Werte im Oberflächenwiderstand auf.

Sinterparameter		920°C/10h	930°C/10h	940°C/10h	950°C/10h
R_S bei Meßtemperatur		m Ω	m Ω	m Ω	m Ω
Hoechst-Pulver	300 K	730	1050	-	1240
	100 K	500	930	-	1100
	77 K	25	150	-	160
Solvay-Pulver	300 K	800	950	1250	-
	100 K	550	800	1185	1316
	77 K	50	207	160	210

Tabelle 3.3: Oberflächenwiderstände aller Proben im Hohlraumresonator bei 10 GHz in Abhängigkeit von den Sinterparametern bei verschiedenen Meßtemperaturen

Um den Übergang in den supraleitenden Zustand deutlicher sichtbar zu machen, ist in den folgenden Diagrammen der Verlauf des Oberflächenwiderstands über der Temperatur im Bereich von 70 K bis 100 K dargestellt.

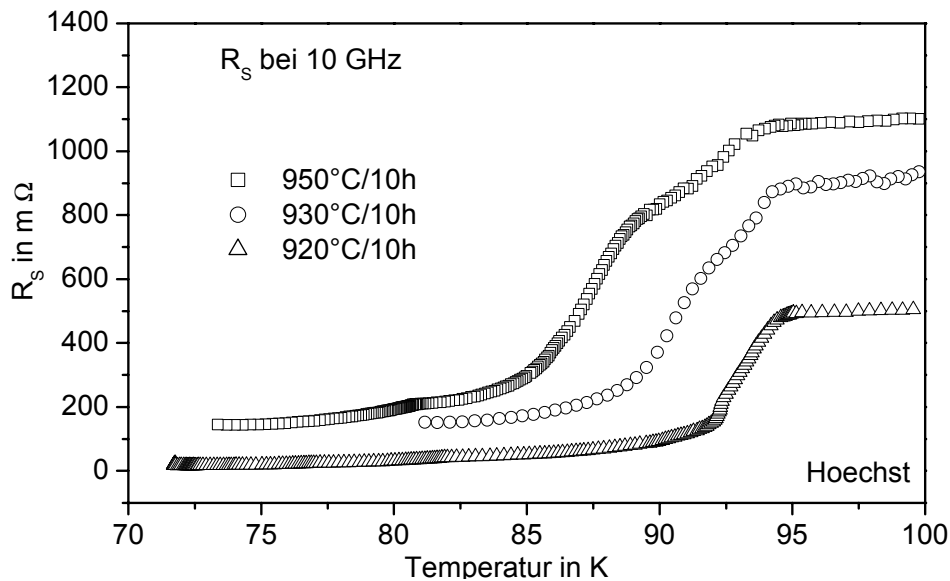


Bild 3.32: Oberflächenwiderstände im Hohlraumresonator bei 10 GHz in Abhängigkeit von der Meßtemperatur der Proben aus Hoechst-Pulver

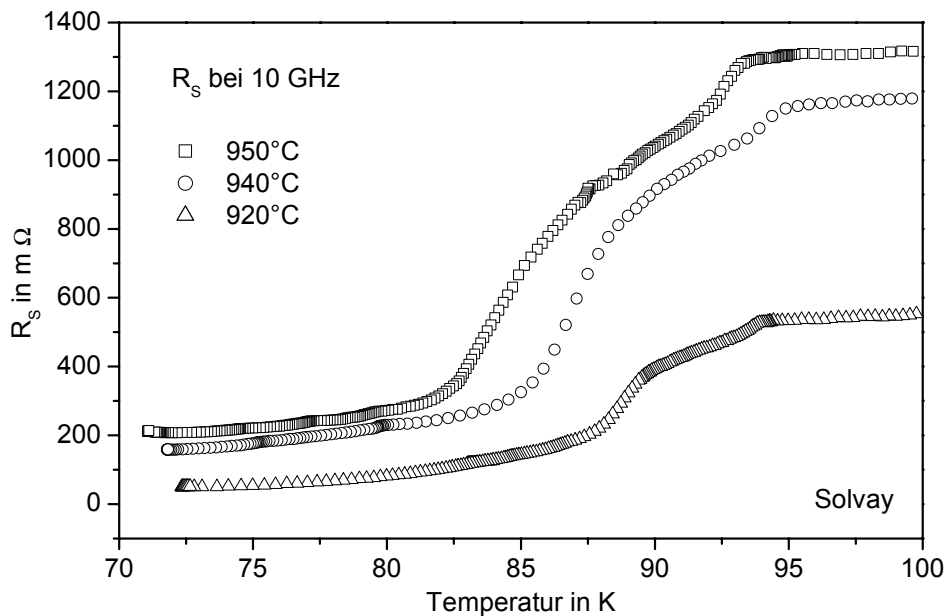


Bild 3.33: Oberflächenwiderstände im Hohlraumresonator bei 10 GHz in Abhängigkeit von der Meßtemperatur der Proben aus Solvay-Pulver

In den Diagrammen (Bild 3.32 und Bild 3.33) ist zu erkennen, daß die Übergangsbreite vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand unterschiedlich war. Sie betrug bei den Proben, die bei 950°C gesintert wurden, 10 K und bei den 920°C-Proben nur 3-6 K. Dazu kam, daß der Übergang zu den niedrigen Widerstandswerten bis auf die Probe H920 nicht linear verlief. Diese „Schulter“ war um so ausgeprägter je höher die Sintertemperatur war.

Wie schon angedeutet zeigten sich Unterschiede zwischen den beiden Pulvern in den Proben, die bei 920°C gesintert wurden. Die Probe aus Solvay-Pulver wies die beschriebene „Schulter“ im Übergangsbereich auf. So erstreckte sich der Übergangsbereich auf 6 K im Gegensatz zu 3 K bei der Probe aus Hoechst-Pulver. Des weiteren unterschieden sich alle Proben aus Solvay-Pulver durch einen insgesamt höheren Oberflächenwiderstand von den Proben aus Hoechst-Pulver (Bild 3.34).

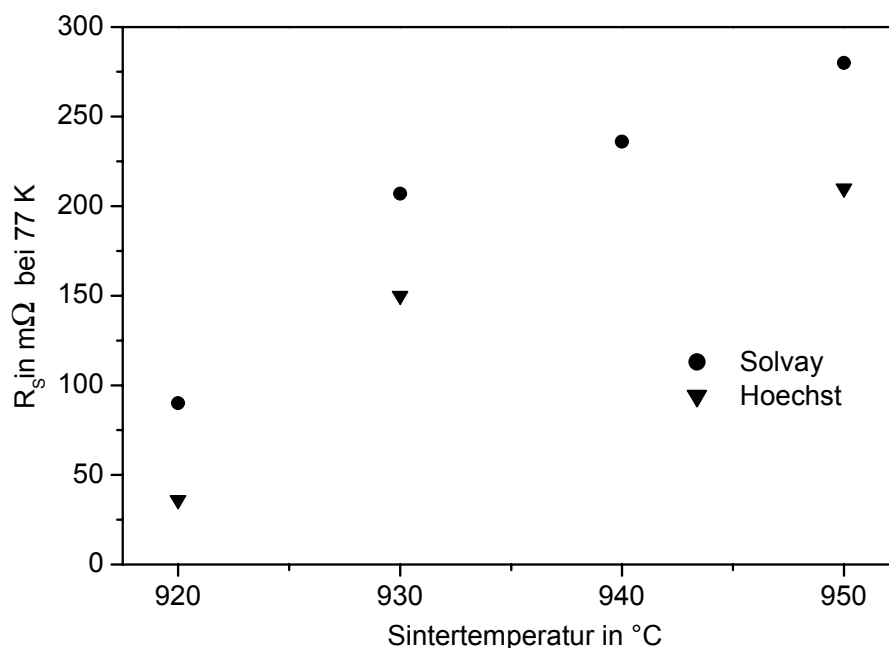


Bild 3.34: Oberflächenwiderstände im Hohlraumresonator bei 77K in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

3.2.4.2 Oberflächenwiderstand bei 145 GHz

Zur Bestimmung des Oberflächenwiderstandes bei 145 GHz wurde ein offener Resonator verwendet. Bei dieser Meßanordnung wurde die Probenmitte im supraleitenden Zustand charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Bild 3.35 graphisch dargestellt. Aufgetragen ist jeweils der Oberflächenwiderstand über der Temperatur der Proben, die bei 920°C und bei 950°C gesintert wurden. Wie schon bei den Messungen im Hohlraumresonator wurden auch in dieser Meßanordnung die höchsten Restwiderstände bei den Proben ermittelt, die bei 950°C gesintert wurden. Eine Sprungtemperatur und die Breite des Übergangs in den supraleitenden Zustand konnte nur bei der 920°C Probe aus Hoechst-Pulver bestimmt werden. Das T_C betrug 96 K (Temperaturversatz in Folge der Temperaturbestimmung am Probenhalter) und die Übergangsbreite 6 K. Eine Bestimmung des Oberflächenwiderstandes im normalleitenden Zustand war nicht möglich, da die Leistungstransmission infolge zu hoher Mikrowellenabsorption zu gering war.

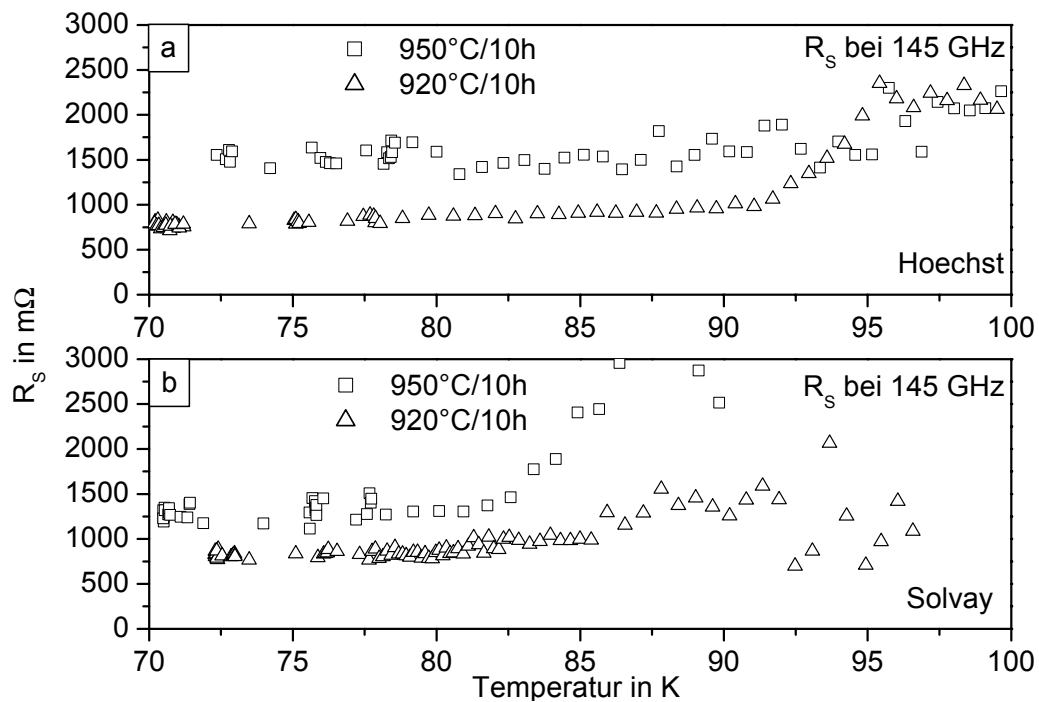


Bild 3.35: Oberflächenwiderstände bei 145 GHz in Abhängigkeit von der Meßtemperatur der Proben aus Hoechst-Pulver (a) und der Proben aus Solvay-Pulver (b)

3.3 Schmelztexturiertes Material

3.3.1 Gefüge

Im Gegensatz zum Sintern wurden bei der Schmelztexturierung die Proben bis über den Schmelzpunkt erhitzt und danach sehr langsam abgekühlt. Das führte zu einer erheblichen Veränderung des Gefüges mit größeren Körnern und anderer Fremdphasenverteilung.

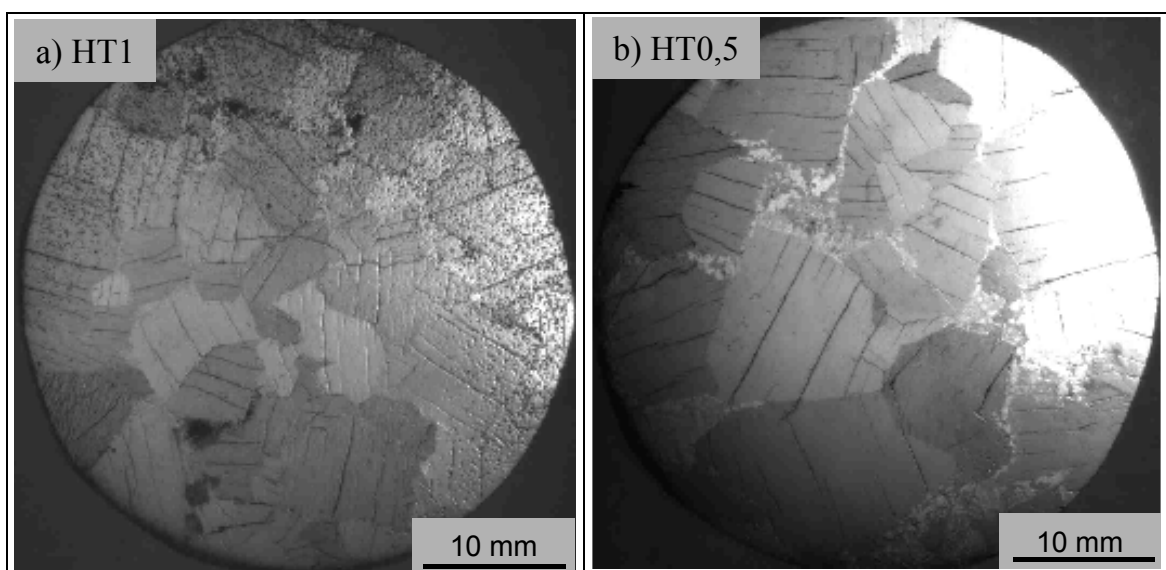


Bild 3.36: Makroaufnahmen der Proben aus Hoechst-Pulver (a) mit 1 K/h und (b) mit 0,5 K/h abgekühlt

Entscheidend für die Korngröße war die Geschwindigkeit des Abkühlens während der langsamen Abkühlphase (s. Bild 2.1). Für diese Arbeit wurden Proben verwendet, die mit zwei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten von 1 K/h und 0,5 K/h hergestellt wurden. In Bild 3.36 sind Makroaufnahmen der Proben aus Hoechst-Pulver dargestellt. Für die Makroaufnahmen wurde die gesamte geschliffene und polierte Probenoberfläche fotografiert. Deutlich zu erkennen waren einzelne Körner, die infolge ihres unterschiedlichen Reflexionsverhaltens heller oder dunkler erschienen. Der optische Vergleich beider Proben zeigte schon Unterschiede in der Korngröße, die bei der langsamer abgekühlten Probe ungefähr doppelt so groß war wie bei der Probe, die mit 1 K/h abgekühlt wurde. Nähere Angaben zur Korngröße beider Proben konnten mit Hilfe der Korngrößenanalyse gemacht werden (Tabelle 3.4). Das Ergebnis der Analyse der Kornquerschnittsflächen ist graphisch in Bild 3.37 dargestellt.

Probe	HT1	HT0,5
D ₉₀ in mm ²	90	147
D₅₀ in mm²	36	60
D ₁₀ in mm ²	9	15

Tabelle 3.4: Korngröße quantifiziert als effektiver Kornquerschnitt der Proben

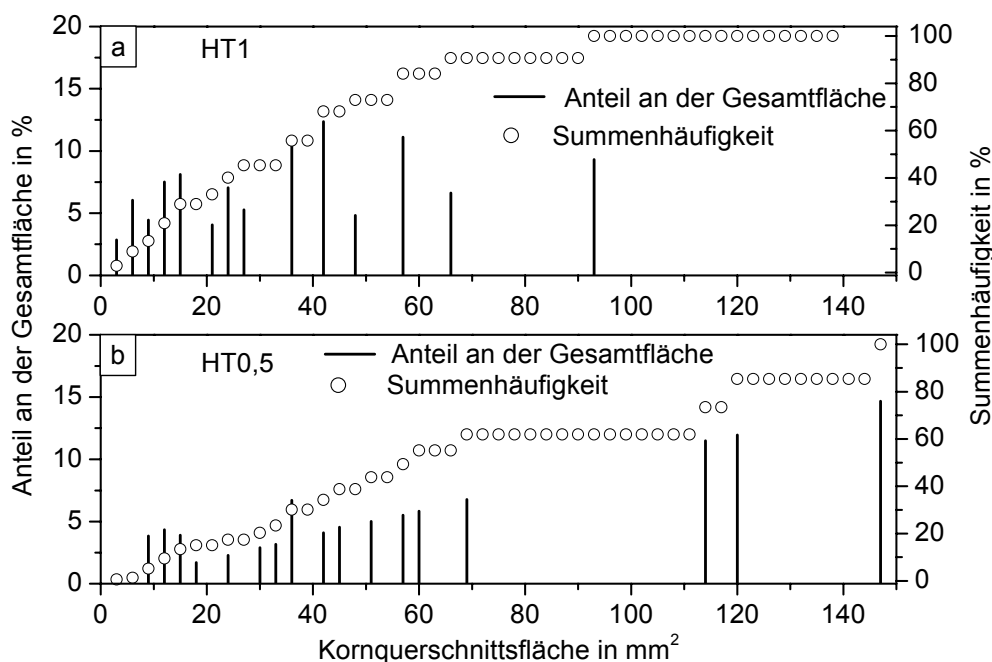


Bild 3.37: Anteil der Korngrößenklassen an der Gesamtfläche in Abhängigkeit von der Kornquerschnittsfläche der Proben aus Hoechstpulver (a) mit 1 K/h abgekühlt und (b) mit 0,5 K/h abgekühlt

Die Diagramme in Bild 3.37 zeigen eindeutig die Unterschiede in der Korngröße beider Proben. Während in der Probe HT1, die mit 1 K/h abgekühlt wurde, alle Kornflächen kleiner waren als 100 mm², erreichten in der langsamer abgekühlten Probe HT0,5 drei Körner eine

höhere Korngröße. In dieser Probe waren ungefähr 50% der Körner doppelt so groß wie in der Probe mit schnellerer Abkühlung.

Die Oberflächenbeschaffenheit und das Auftreten von Fremdphasen sowie deren Form und Verteilung in den texturierten Proben unterschieden sich vom Sintermaterial. In Bild 3.38 (a) ist eine lichtmikroskopische Aufnahme unter polarisiertem Licht gezeigt. Zu erkennen sind vier Körner mit Rissen, die im gesamten texturierten Material in fast allen Körnern auftraten. Ihre Ausdehnung war abhängig von der Kornorientierung, wobei die c -Achse immer rechtwinklig zu den Rissen erschien. In einem (001)-orientierten Korn waren keine Risse erkennbar. Bild 3.38 (b) zeigt eine Aufnahme im Hellfeld des Lichtmikroskops. Dadurch konnten Fremdphasen sichtbar gemacht werden. Die CuO -Phase ist deutlich an ihrer weißen Farbe zu erkennen. Sie befand sich auch im texturierten Material an der Korngrenze, jedoch nicht als geschlossener Belag auf der Kornoberfläche. Bei der hellgrauen Phase, die sich nur wenig von der etwas dunkelgrauerer Matrix abhob, handelte es sich um die grüne Phase (Y_2BaCuO_5), die sich bei lokalem Yttriumüberschuß bildete. Diese Phase befand sich hauptsächlich im Korninneren. Die im Bild erkennbaren schwarzen Bereiche sind die bereits beschriebenen Risse. Die Abkühlgeschwindigkeit hatte keinen Einfluß auf die Kornorientierung und die Fremdphasen.

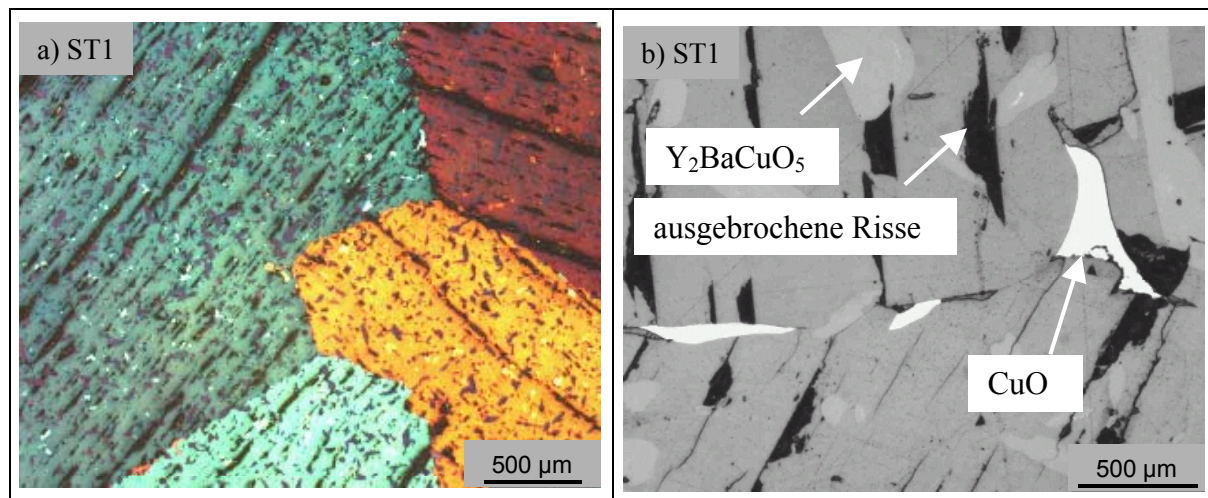


Bild 3.38: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer Probe aus Solvay-Pulver (a) unter polarisiertem Licht und (b) im Hellfeld

3.3.2 Hochfrequenzeigenschaften

Die texturierten Proben wurden wie das Sintermaterial in einem Hohlraumresonator aus Kupfer bei 10 GHz und in einem offenen Resonator bei 145 GHz untersucht. Zusätzlich kam noch ein dielektrischer Resonator bei 8,5 GHz und 77 K zum Einsatz. Die orts aufgelöste Messung im offenen Resonator ermöglichte die Ermittlung des Einflusses des Gefüges auf

den Oberflächenwiderstand bei 77 K. Während der Messung wurden die Proben im supraleitenden Zustand durch die Bewegung unter dem Mikrowellenstrahl abgerastert. Mit Hilfe der Makroaufnahmen konnte der Oberflächenwiderstand auf das Gefüge abgebildet werden.

3.3.2.1 Oberflächenwiderstand bei 10 GHz

Im normalleitenden Zustand war der Oberflächenwiderstand (R_S) im Gegensatz zum gesinterten Material bei einigen Proben nicht bestimmbar, da die Verluste zu hoch waren. Ermittelt werden konnten nur die Werte der Proben, die mit 1K/h abgekühlt wurden. Bei diesen Proben erfolgte der Übergang in den supraleitenden Zustand innerhalb von 2 K-4 K. Im supraleitenden Zustand waren keine signifikanten Unterschiede im Restwiderstand meßbar (Bild 3.39). Ein Einfluß des Gefüges auf R_S bei 77 K war nicht erkennbar.

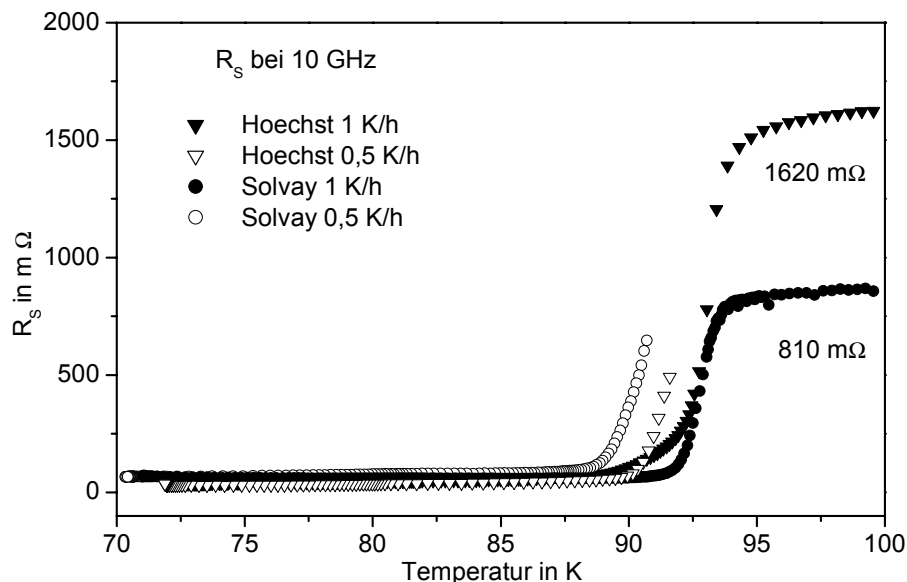


Bild 3.39: Oberflächenwiderstände der texturierten Proben im Hohlraumresonator bei 10 GHz in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

Um dennoch Unterschiede zwischen den Proben festzustellen, wurden alle Proben im dielektrischen Resonator bei 8,5 GHz untersucht. Dabei wurde bei 77 K die Probenmitte mit einem Durchmesser von 10 mm charakterisiert. Es zeigte sich, daß wesentlich niedrigere Werte für den Oberflächenwiderstand bestimmt werden konnten als im Hohlraumresonator bei 10 GHz (Tabelle 3.5).

Probe	HT 0,5	HT 1	ST 0,5	ST 1
R_S bei 10 GHz	32 mΩ	40 mΩ	60 mΩ	35 mΩ
R_S bei 8,5 GHz	18,1 mΩ	9,3 mΩ	64,1 mΩ	2,1 mΩ

Tabelle 3.5: Oberflächenwiderstände der texturierten Proben im Hohlraumresonator bei 77 K

3.3.2.2 Oberflächenwiderstand bei 145 GHz

Temperaturabhängige Messung

Die Probenmitte der texturierten Probe ST 1 wurde im offenen Resonator untersucht (Bild 3.40). Im normalleitenden Bereich konnte der Oberflächenwiderstand nicht bestimmt werden, da er unmeßbar hoch war. Im supraleitenden Zustand dagegen zeigte sich, daß durch eine Texturierung des Materials deutlich niedrigere Oberflächenwiderstände erzielt werden konnten als im Sintermaterial. Die Werte der texturierten Probe waren bei 70 K um den Faktor 4 geringer als das R_s der Sinterproben (vgl. Bild 3.35).

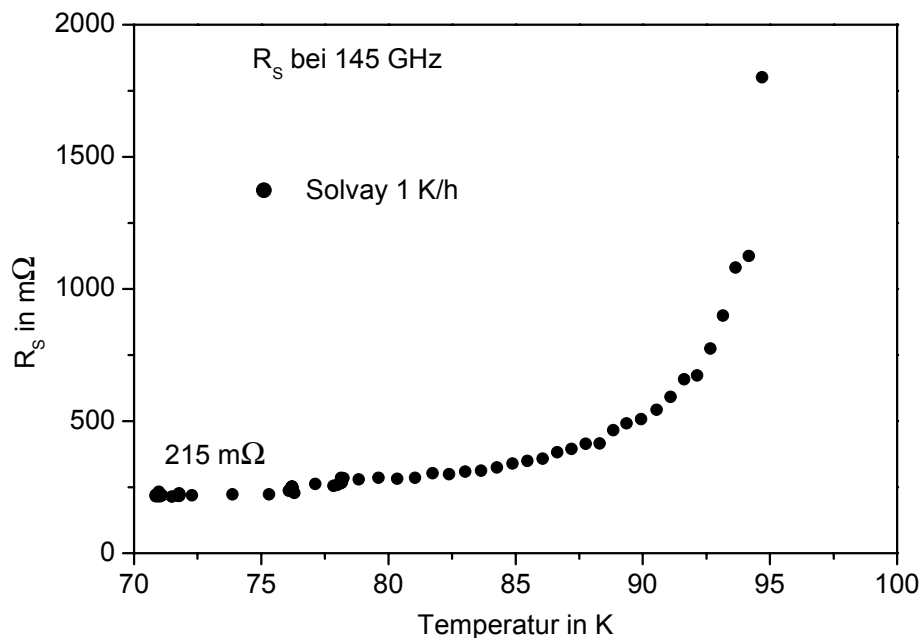


Bild 3.40: Oberflächenwiderstand einer Probe aus Solvay-Pulver im offenen Resonator bei 145 GHz in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

Bei einer zweiten Messung der texturierten Probe konnte dieses Meßergebnis nicht wiederholt werden. Durch einen erneuten Einbau der Probe wurde eine andere Stelle auf der Probe gemessen. Das zeigte deutlich, daß der Oberflächenwiderstand an der Probenoberfläche offensichtlich variierte. Alle texturierten Proben wurden deshalb in einem offenen Resonator bei 145 GHz orts aufgelöst untersucht. So konnten mögliche Einflüsse der Kornorientierung auf den Oberflächenwiderstand bei 77 K ermittelt werden.

Ortsaufgelöste Messung

Um den Einfluß des Gefüges auf den Oberflächenwiderstand zu ermitteln, wurden alle schmelztexturierten Proben in einem offenen Resonator bei 145 GHz und 77 K ortsaufgelöst gemessen. Dabei wurde die Probe im supraleitenden Zustand durch die Bewegung unter dem Mikrowellenstrahl abgerastert. Durch Makro-Aufnahmen des Gefüges wurde eine Korrelation der Bereiche mit niedrigem R_S zu einzelnen Körnern im Gefüge möglich.

In Bild 3.41 ist die Makro-Aufnahme (a) und die Werte des Oberflächenwiderstandes (b) der Probe HT1 dargestellt. In der Makroaufnahme waren einzelne Körner durch unterschiedliche Grautöne zu unterscheiden. Anhand der Farbabstufung im Diagramm Bild 3.41 (b) konnte der Oberflächenwiderstand auf der rechten Skala abgelesen werden.

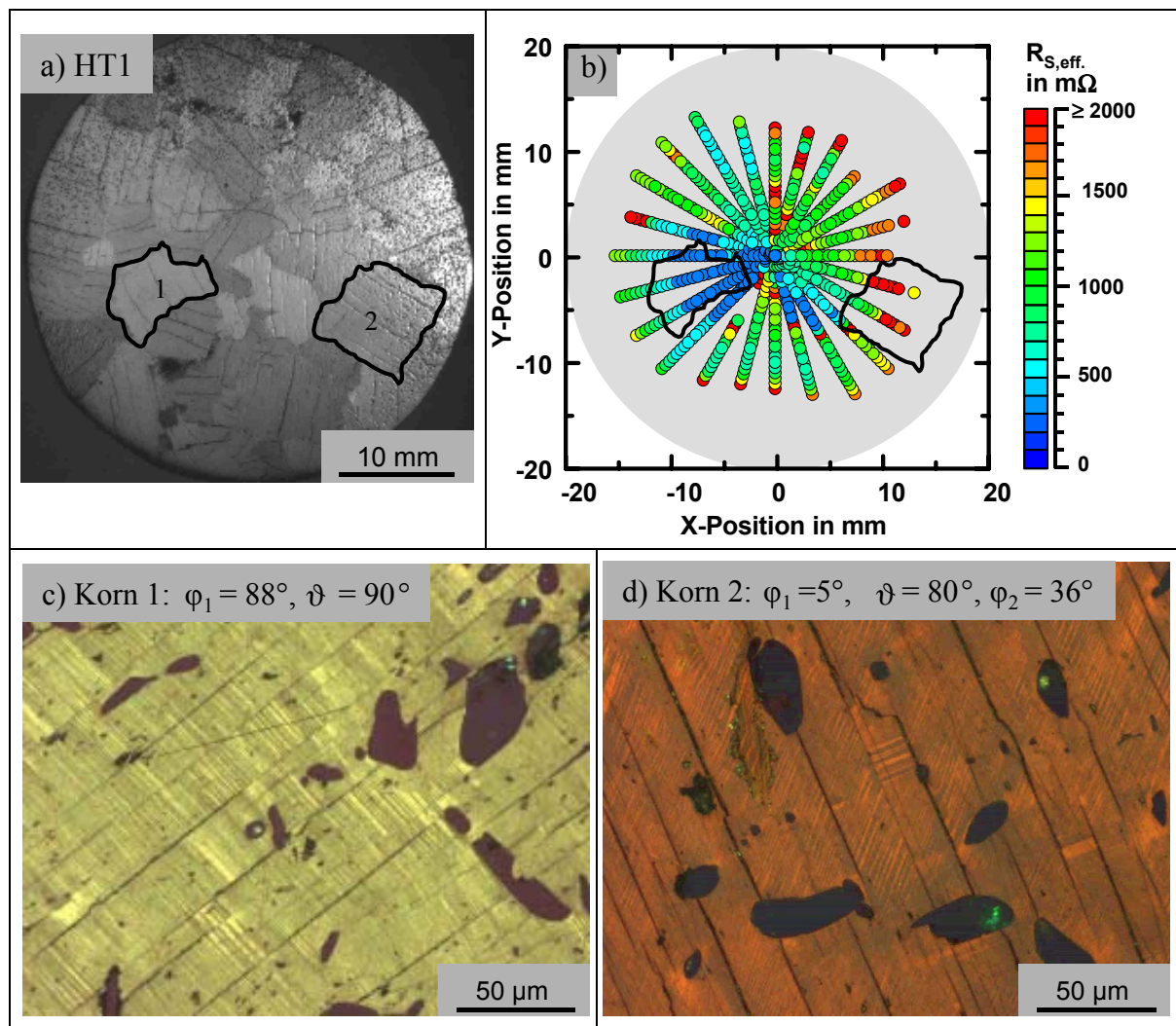


Bild 3.41: Korrelation zwischen Gefüge und Oberflächenwiderstand der Probe HT1: (a) Makroaufnahme, (b) R_S im offenen Resonator bei 77 K in Abhängigkeit von der Position, (c) Zwillingsgrenzen in Korn 1 und (d) Zwillingsgrenzen in Korn 2

Zwei Körner wurden bei dieser Probe herausgegriffen, die stellvertretend für alle anderen Körner ausgewertet wurden. Sie sind sowohl in der Makroaufnahme markiert, als auch im Diagramm des Oberflächenwiderstandes eingezeichnet. In der unteren Hälfte des Bildes sind die Gefüge dieser Körner abgebildet. Diese Aufnahmen machen deutlich, daß es sich bei beiden nicht um c-Achsen-orientierte Körner handelte. Korn 1 (Bild 3.41 (c)) wies mit den sichtbaren parallelen Zwillingen eine (100)- oder (010)-Orientierung auf. Der Winkel φ_1 , der anhand der sichtbaren Risse in der Makroaufnahme bestimmt wurde, betrug 88° . Die Ebenennormale der (001)-Ebene, die sich parallel zur Probenoberfläche befand, hatte eine Abweichung zur Richtung des elektrischen Feldes von 88° . In diesem Korn wurde ein niedriger Oberflächenwiderstand von ca. $200 \text{ m}\Omega$ bestimmt. Korn 2 (Bild 3.41 (d)) wies ebenfalls fast eine (100)- oder (010)-Orientierung auf. Der Winkel ϑ , der die Verkippung der c-Achse ausgehend von einer (001)-Orientierung angibt, lag bei 80° . Der Oberflächenwiderstand dieses Korns wurde mit $\geq 2000 \text{ m}\Omega$ bestimmt. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Körnern lag in der Ausrichtung der c-Achse zum elektrischen Feld. In Korn 2 wurde der Winkel φ_1 mit 5° bestimmt. Die c-Achse in diesem Korn, die sich fast parallel zur Oberfläche befand, wich von der Richtung des elektrischen Feldes um 5° ab. Das führte zu einer starken Erhöhung des Oberflächenwiderstandes.

Die Probe HT0,5 wurde langsamer abgekühlt und hatte folglich größere Körner. Auch aus dieser Probe wurden 2 Körner herausgegriffen und ausgewertet (Bild 3.42). Das größere Korn der Probe Korn 1 (Bild 3.42 (c)) wies mit einer Verkippung der c-Achse von $\vartheta = 77^\circ$ wieder fast eine (100)- oder (010)-Orientierung auf. Das Diagramm des Oberflächenwiderstandes zeigt R_S -Werte für dieses Korn von $200 \text{ m}\Omega$ bis $1200 \text{ m}\Omega$. Deutlich zu erkennen ist die Inhomogenität des Oberflächenwiderstandes innerhalb dieses Korns. Während im oberen Teil eher niedrige R_S -Werte zu finden sind, wurden in der unteren Hälfte die höheren Werte gemessen. Die Grenze zwischen hohen und niedrigen Werten verlief unter 45° von der Probenmitte aus nach unten (vgl. Diagramm in Bild 3.42 (b)). Korn 2 (Bild 3.42 (d)) war gekennzeichnet durch eine fast perfekte c-Achsenorientierung. Anhand der Zwillingsgrenzen wurde eine Verkippung der c-Achse um $\vartheta = 5^\circ$ ausgehend von einer (001)-Orientierung bestimmt. Der bisherige Kenntnisstand zur bevorzugten Supraleitung in der (001)-Ebene ließ erwarten, daß in diesem Korn besonders niedrige R_S -Werte bestimmt werden. Das Diagramm des Oberflächenwiderstandes zeigt aber genau das Gegenteil. In diesem Korn wurden nur sehr hohe Oberflächenwiderstände von $\geq 1800 \text{ m}\Omega$ errechnet. Teilweise waren die Verluste so hoch, daß keine Resonanzkurve aufnehmbar war.

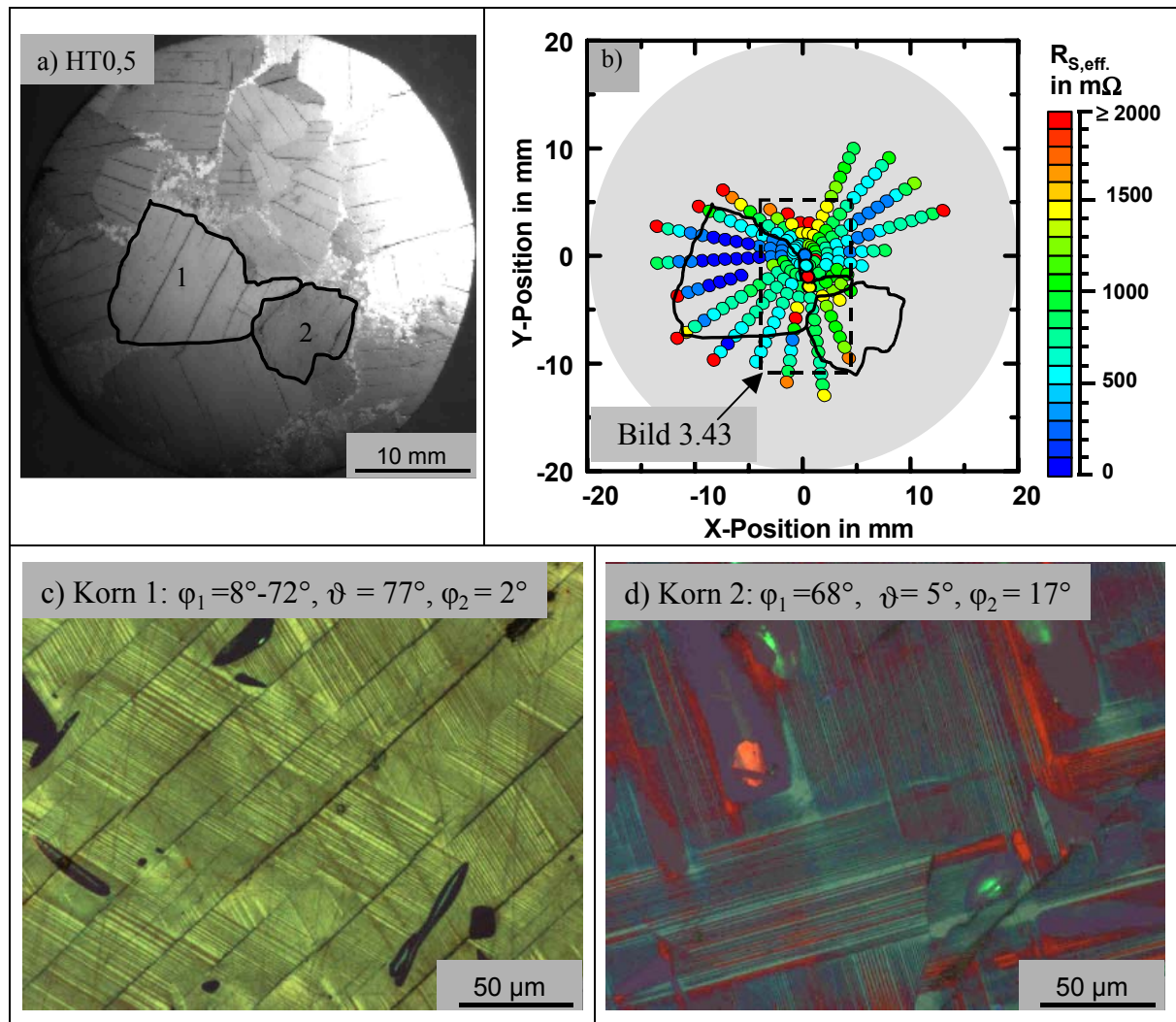


Bild 3.42: Korrelation zwischen Gefüge und Oberflächenwiderstand der Probe HT0,5: (a) Makroaufnahme, (b) R_S im offenen Resonator bei 77 K in Abhängigkeit von der Position, (c) Zwillingsgrenzen in Korn 1 und (d) Zwillingsgrenzen in Korn 2

An vier Meßpunkten dieser Probe wurde zusätzlich die transmittierte Leistung, aus der der Oberflächenwiderstand errechnet wurde, dokumentiert. Diese vier dick umrandeten Punkte lagen von der Mitte ausgehend radial nach außen in einem Abstand von je 1 mm (Bild 3.42 (b)) und Bild 3.43 (a)). Anhand der Farbabstufung ist zu erkennen, daß der Oberflächenwiderstand zwischen 200 mΩ und 2000 mΩ schwankte. Die dazugehörige transmittierte Leistung (vgl. Kap. 2.3.5.2) ist im Diagramm in Bild 3.43 (b) gezeigt. Bei den Punkten 1-3 lagen Doppelpicks vor, bei Punkt 4 waren 2 Peaks zu einem überlagert. Die Auswertesoftware berechnete bei den Punkten 1 und 2 aus dem höchsten Peak den Oberflächenwiderstand (s. Kap. 2.3.5.2). Bei Punkt 3 und 4 konnten die zwei (überlagerten) Peaks nicht mehr getrennt werden und so ergab sich bei Punkt 3 der höchste R_S -Wert infolge der größten Halbwertsbreite des Doppelpicks.

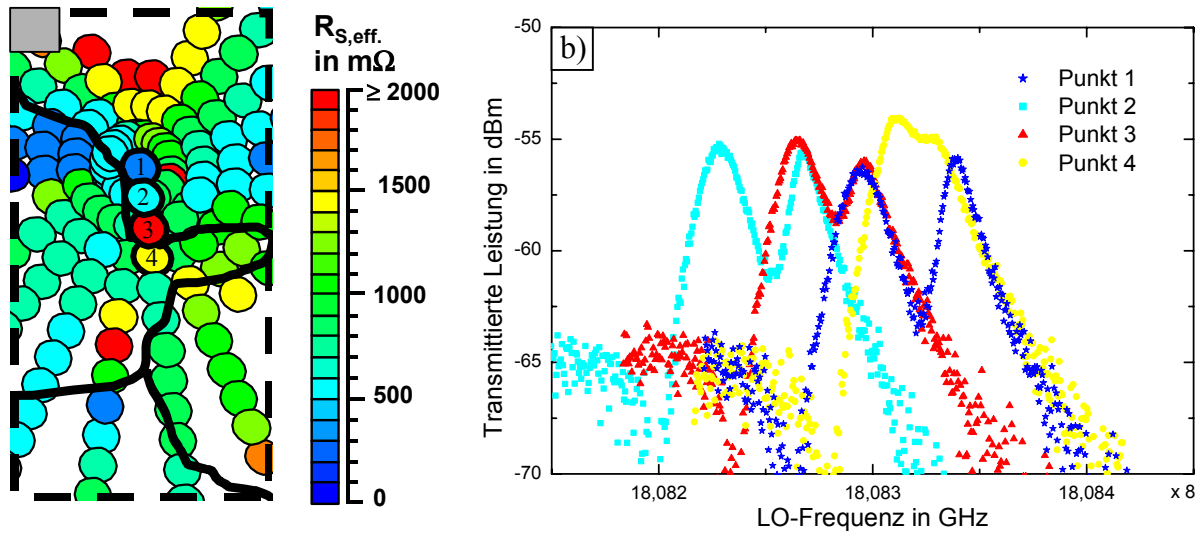


Bild 3.43: (a) Ausschnittsvergrößerung aus Bild 3.42 (b) und Diagramm der transmittierten Leistung in Abhängigkeit von der LO-Frequenz an den 4 markierten Punkten (b)

Aus jedem Peak der Punkte 1-4 konnte die Resonatorlänge anhand der Frequenz bestimmt werden. Die Differenz der beiden Werte eines Punktes ergab die Unterschiede in der Eindringtiefe, die vom Einfluß einer anderen Orientierung stammten (Tabelle 3.6).

Punkt	Peak	Frequenz in GHz	Resonatorlänge in mm	Unterschied in der Eindringtiefe	Verwendeter Peak für R_s	Oberflächenwiderstand in $m\Omega$
1	linker	144,663624	113,38359	2,79 μm	linker	304,08
	rechter	144,667184	113,3808			
2	linker	144,658264	113,38779	2,41 μm	linker	340,06
	rechter	144,661344	113,38538			
3	linker	144,66116	113,38552	1,67 μm	Überlagerung	2003,13
	rechter	144,66368	113,38355			
4	linker	144,664736	113,38272	1,29 μm	Überlagerung	770,88
	rechter	144,666376	113,38143			

Tabelle 3.6: Oberflächenwiderstände und Eindringtiefen an den 4 markierten Punkten in Bild 3.43 (a)

Auch in den Proben aus Solvay-Pulver zeigte sich, daß nicht nur c-Achsen-orientierte Körner einen niedrigen Oberflächenwiderstand aufwiesen. In Bild 3.44 ist die Probe, die mit 0,5 K/h abgekühlt wurde, dargestellt. Die niedrigsten Oberflächenwiderstände lagen bei 200 $m\Omega$. Der Oberflächenwiderstand in der Probenmitte konnte nicht ermittelt werden, da er zu hoch war. Die Makro-Aufnahme zeigte in der Probenmitte hauptsächlich Korngrenzen und Fremdphasen.

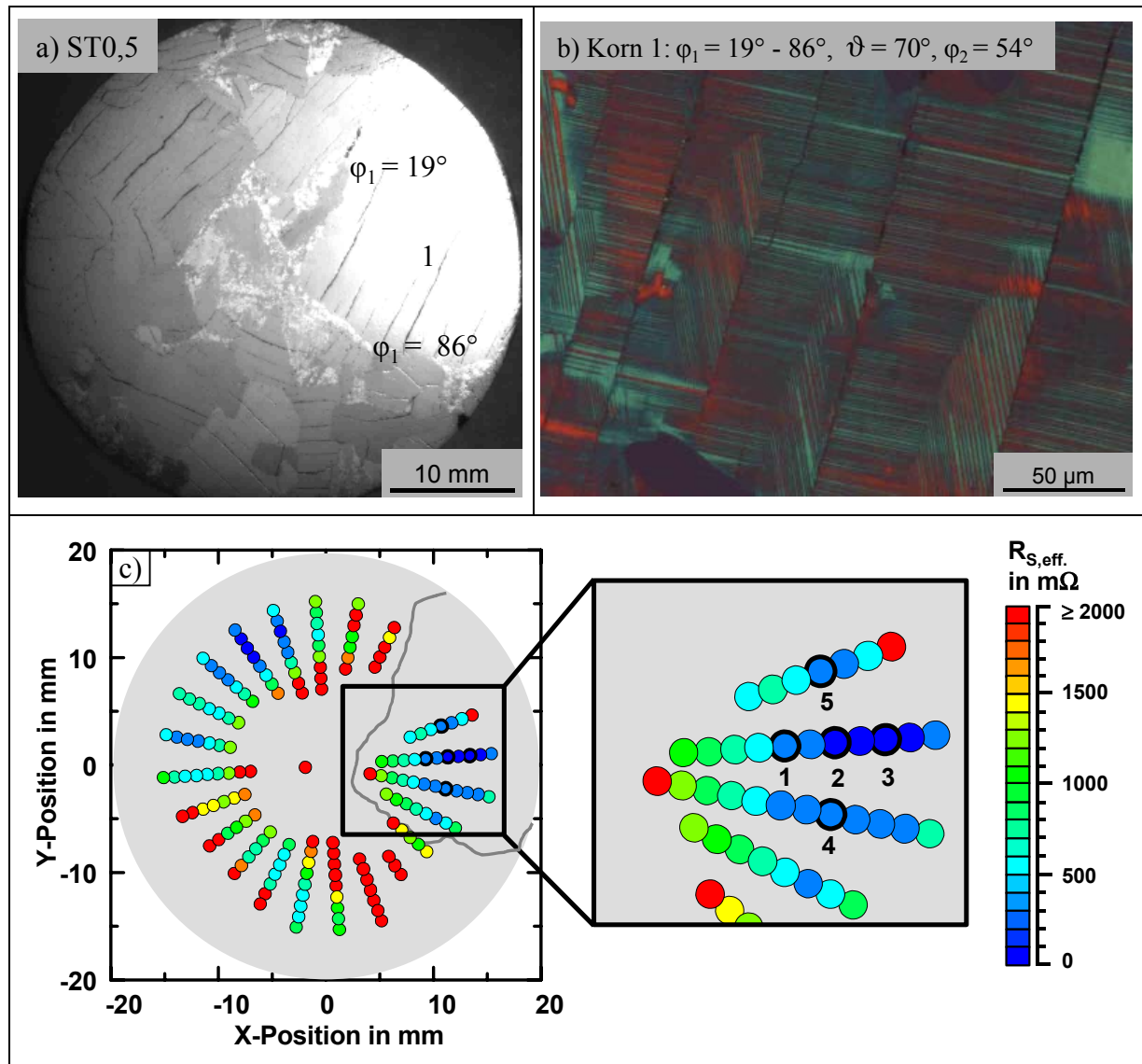


Bild 3.44: Korrelation zwischen Gefüge und Oberflächenwiderstand der Probe ST0,5: (a) Makroaufnahme, (b) Zwillingsgrenzen in Korn 1 und Oberflächenwiderstand im offenen Resonator bei 77 K in Abhängigkeit von der Position (c)

Bei dieser Probe wurde nur das größte Korn (Korn 1, Bild 3.44 (b)) näher betrachtet. Mit einer Verkippung der c-Achse von $\vartheta = 70^\circ$ lag dieses Korn wieder nahe an einer (100)- oder (010)-Orientierung. Trotzdem wurden auch in diesem Korn niedrige R_S -Werte von 200 $\text{m}\Omega$ bestimmt. Im Diagramm des Oberflächenwiderstandes (Bild 3.44 (c)) ist jedoch deutlich zu erkennen, daß der Oberflächenwiderstand Inhomogenitäten aufwies. An den eingezeichneten Punkten (1-5) wurde die transmittierte Leistung dokumentiert, aus der der Oberflächenwiderstand errechnet wurde. In Bild 3.45 ist die transmittierte Leistung in Abhängigkeit von der LO-Frequenz (vgl. Kap. 2.3.5.2) graphisch dargestellt. Die Punkte 1, 2 und 3 befanden sich auf einer Meßlinie, die entsprechend dem Probenradius durch das Korn verlief. Das Diagramm der transmittierten Leistung (Bild 3.45 (a)) zeigt bei allen Punkten Doppelpeaks, die infolge der starken Verkippung der c-Achse in diesem Korn auftraten.

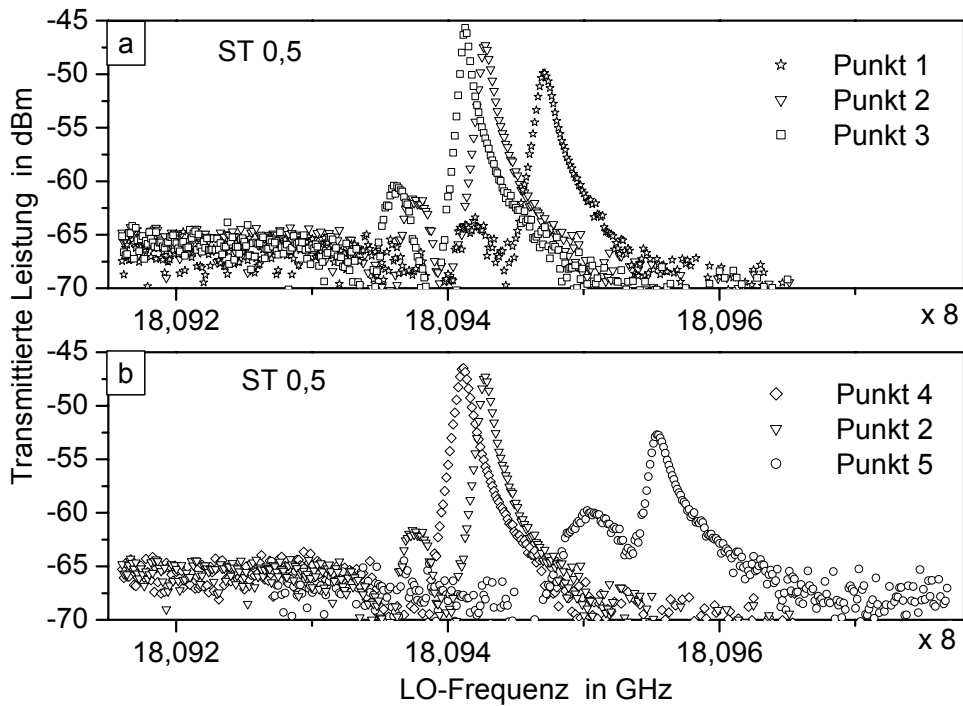


Bild 3.45: Transmittierte Leistung in Abhängigkeit von der Frequenz an den 5 markierten Punkten in Bild 3.44 (c) der Probe ST0,5

Auch bei der Drehung der Probe und der Dokumentation der transmittierten Leistung bei ein und dem selben Abstand von der Probenmitte innerhalb eines Kornes wurden Doppelpeaks beobachtet (Bild 3.45 (b)). Für jeden Peak der Punkte 1-5 wurde die Resonatorlänge ausgerechnet. Daraus ergab sich an jedem Punkt mit Doppelpack ein Unterschied in der Eindringtiefe (Tabelle 3.7).

Punkt	Peak	Frequenz in GHz	Resonatorlänge in mm	Unterschied in der Eindringtiefe	Verwendeter Peak für R_s	Oberflächenwiderstand in $m\Omega$
1	linker	144,753616	114,354636	3,239	rechter	211,44797
	rechter	144,757716	114,351397			
2	linker	144,750116	114,357401	3,239	rechter	157,38516
	rechter	144,754216	114,354162			
3	linker	144,748816	114,35843	3,32	rechter	127,27782
	rechter	144,753016	114,35511			
4	ein Peak	144,752916	114,35519	-	-	181,363
5	linker	144,760416	114,34926	3,16	rechter	240,90592
	rechter	144,764416	114,3461			

Tabelle 3.7: Oberflächenwiderstände und Eindringtiefen an den 5 markierten Punkten in Bild 3.44 (c)

4 Diskussion

Die Hochfrequenzeigenschaften des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wurden vom Gefüge des Materials beeinflusst. Im Sintermaterial wirkten sich speziell der Anteil an Korngrenzen und die Form und Verteilung von Fremdphasen auf die Eigenschaften im Hochfrequenzfeld aus. Im schmelztexturierten Material dominierte die Kornorientierung den Oberflächenwiderstand. Die Korngröße und die Fremdphasen konnten im Massivmaterial, im Gegensatz zu dünnen Schichten, über die Herstellungsbedingungen gezielt beeinflusst werden. Im Sintermaterial bestimmte z. B. die Sintertemperatur die Korngröße und die Form der Fremdphasen an den Korngrenzen. Durch das Verfahren der Schmelztexturierung konnte ein Gefüge mit Körnern im mm-Bereich hergestellt werden. Auf der Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse sowohl bei der Herstellung als auch bei den erreichten Hochfrequenzeigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ergeben sich Konsequenzen für die HF-Materialentwicklung.

4.1 Herstellung und Gefüge

Die betrachteten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver der Hersteller Solvay Barium Strontium GmbH (Solvay) und Hoechst GmbH (Hoechst) verhielten sich bei der Verarbeitung über Pressen, Sintern oder Schmelztexturieren ähnlich. Bei den Sinterproben beider Pulver wurde beobachtet, daß die Korngröße von der Sintertemperatur abhing. Die niedrige Sintertemperatur von 920°C hatte zur Folge, daß ein Gefüge mit kleinen Körnern entstand (Bild 3.7). Mit steigender Sintertemperatur nahm die mittlere Korngröße erst zu und bei 970°C Sintertemperatur wieder ab (s. Tabelle 3.1). Dabei wurden in den 950°C -Proben aus Solvay-Pulver die größeren Körner beobachtet. Verantwortlich dafür sind Fremdphasen. Bei allen Sinterproben wurden die Fremdphasen CuO und BaCuO_2 nachgewiesen. In den Proben aus Solvay-Pulver traten zusätzlich noch yttriumreiche Phasen auf. Die Form und Verteilung der Fremdphasen änderte sich mit steigender Sintertemperatur. Bei einer Sintertemperatur von 920°C lagen CuO und BaCuO_2 feindispers verteilt vor (s. Bild 3.10, Bild 3.22). In den lichtmikroskopischen Gefügebildern im Hellfeld ist zu erkennen, daß sich die Form der CuO -Phase bei steigender Sintertemperatur änderte. Bereits bei der 930°C -Probe aus Hoechst-Pulver befand sich das CuO ausschließlich als dünner Belag an den Korngrenzen. Bei der Probe aus Solvay-Pulver war teilweise CuO an der Korngrenze, der mengenmäßig größere Anteil war noch feindispers verteilt. Bei 940°C Sintertemperatur befand sich auch in dieser Probe das CuO als dünner Belag auf der Kornoberfläche. Bei allen 950°C -Proben lag das CuO und das BaCuO_2 nicht mehr feindispers verteilt im Gefüge vor, sondern befand sich als dünner Belag an den Korngrenzen (s. Bild 3.10, Bild 3.23).

Im Vergleich zu gesintertem Material führte die Herstellung der Proben über die Schmelztexturierung zu einer erheblichen Veränderung des Gefüges mit größeren Körnern und anderer Fremdphasenverteilung. In Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit entstanden Körner im mm-Bereich mit nicht beeinflussbarer Orientierung (vgl. Bild 3.36). Daneben bestanden trotzdem kleine Bereiche der Probenoberfläche aus einem sinterähnlichen Gefüge.

In allen texturierten Proben wurden die Fremdphasen CuO und Y_2BaCuO_5 beobachtet. In Bild 4.1 sind die Gefügaufnahmen einer gesinterten Probe (a) und einer schmelztexturierten Probe (b) gegenübergestellt.

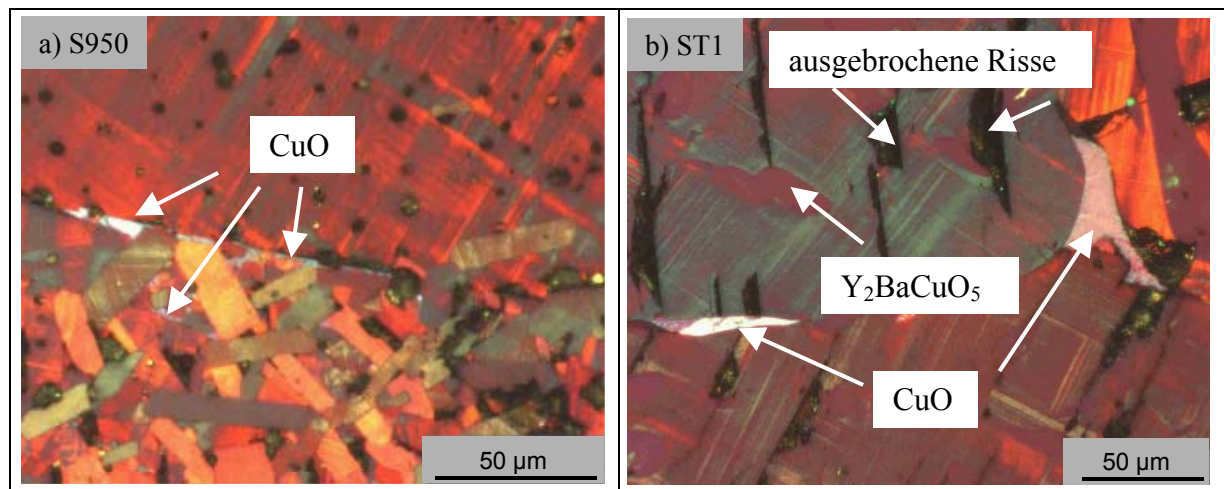
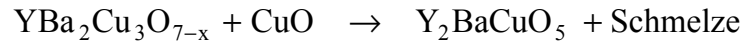


Bild 4.1: Gefügaufnahmen unter polarisiertem Licht einer gesinterten Probe (a) und einer schmelztexturierten Probe (b) aus Solvay-Pulver

In der Aufnahme des Sintermaterials (einer bei 950°C gesinterten Probe) sind neben einem großen Korn sehr viele kleine Körner zu erkennen. Im texturierten Material dagegen sind nur drei Körner sichtbar. Auch die Form der CuO-Phase (helle Bereiche in den Aufnahmen) war in beiden Proben unterschiedlich. Während im Sintermaterial einige kleine $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Körner in einer CuO-Phase (Bild 4.1 (a) Mitte) lagen, befand sich das CuO im schmelztexturierten Material zwar auch an der Korngrenze, aber nicht als durchgehender Belag. In der Aufnahme der schmelztexturierten Probe (Bild 4.1 (b)) sind zusätzlich noch Risse zu erkennen (schwarze Bereiche). Diese Risse waren in fast allen Körnern der texturierten Proben zu finden.

Das Kornwachstum war abhängig der Sintertemperatur. Eine Erhöhung der Sintertemperatur bewirkte eine Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit der Atome und dadurch ein größeres Kornwachstum bei gleicher Sinterdauer. Größere Körner in der Probe S950 gegenüber H950 haben eine mögliche Ursache in der Partikelgröße des Ausgangspulvers. Im Solvay-Pulver hatten 90% der Partikel eine Größe von ca. 6 µm im Gegensatz zu 8,5 µm beim Hoechst-Pulver (s. Bild 3.1). Kleinere Partikelgröße bedeutet größere Partikeloberfläche und damit höhere Oberflächenenergie. Die geringere Korngröße bei sehr hohen Sintertemperaturen

(970°C) hat ihre Ursache im Auftreten und der Wirkung von Y_2BaCuO_5 (grüne Phase). Diese Phase entsteht bei der peritektischen Reaktion aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und CuO (s. Bild 1.2 (a)) [Lan99], [Ase88].



Während dieser Reaktion bildeten sich erst sehr kleine Körner von Y_2BaCuO_5 . Mit steigender Sintertemperatur fand aber in immer größeren Bereichen die Umwandlung des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ statt und es entstanden immer größere Y_2BaCuO_5 -Körner. Es mußten also gleichzeitig $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Körner neben Y_2BaCuO_5 -Körnern wachsen. Das Wachstum beider Körner stand in Konkurrenz zueinander, die Y_2BaCuO_5 -Körner behinderten das Wachstum der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Körner. Das wurde um so deutlicher, je höher die Sintertemperatur war. Bei 970°C war der Anteil der grünen Phase im Gefüge so groß, daß das Kornwachstum der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Körner massiv behindert wurde. Bei der Abkühlung wandelten sich dann die Y_2BaCuO_5 -Körner wieder in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Körner um und das Gefüge bestand nun aus Körnern mit Korngrößen vergleichbar mit den 930°C-Proben.

Voraussetzung für das Ablaufen der peritektischen Reaktion bei Sintertemperatur ist das Vorhandensein von CuO . Diese Phase wurde bereits im Ausgangspulver im Lichtmikroskop gefunden und mit Hilfe von TEM nachgewiesen. Kupferoxid ist eine der Ausgangsverbindungen, die zur Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ verwendet wurden. Möglicherweise wurde es während des Kalzinierungsvorganges (vgl. Kap. 1.1.3) nicht vollständig umgesetzt und blieb so als Fremdphase in röntgenographisch nicht nachweisbar geringer Konzentration erhalten. Zusätzlich kann es beim Sintervorgang an Luft dazu kommen, daß CuO infolge einer Wechselwirkung des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mit dem CO_2 der Atmosphäre gebildet wird [Ase94]. Dadurch erreichte die Phase einen Anteil von 0,5 Flächen% und lag feindispers verteilt mit Größen bis zu $50 \mu\text{m}^2$ Querschnittsfläche vor. Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse wurde der Ablauf der peritektischen Reaktion bestätigt. Bei einer Sintertemperatur von 920°C erfolgte das Sintern nur über Diffusionsvorgänge ohne flüssige Phase. Das CuO lag feindispers verteilt vor. Bei 935°C fand die endotherme Reaktion in der Probe aus Hoechst-Pulver statt. Bei der Probe aus Solvay-Pulver war dazu eine Temperatur von 941°C erforderlich (s. Bild 3.6).

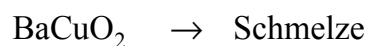
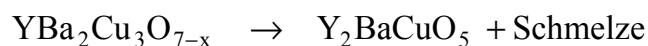
Im Gegensatz zur peritektischen Reaktion kann die eutektische Reaktion (s. Bild 1.2 (b)) gewöhnlich nicht mit Hilfe der DTA beobachtet werden [Ase88], [Ase94], [Sar94], [Hei91], [Lan99].



Daß auch diese Reaktion beim Sintervorgang ablief, bestätigten Gefügaufnahmen von Proben, die bei verschiedener Sintertemperatur hergestellt wurden. Bei den 920°C-Proben lag

BaCuO₂ feindispers verteilt vor (s. Bild 3.22). Vergleichbar mit der CuO-Phase bildete auch BaCuO₂ bei höheren Sintertemperaturen einen Belag auf der Kornoberfläche (s. Bild 3.23). Es mußte also eine schmelzflüssige Phase während des Sintervorganges entstanden sein, die eine Diffusion der Fremdphase über größere Probenbereiche ermöglichte. Mit Hilfe der TEM-Untersuchung und der hochaufgelösten Röntgenbeugung wurde nachgewiesen, daß das BaCuO₂ neben dem CuO im Pulver enthalten war. Im Phasendiagramm (s. Bild 1.2 (b)) wird eine Temperatur von 915°C angegeben, bei der das Phasengemisch ein Eutektikum bildet. Dabei entsteht auch in diesem Fall schmelzflüssige Phase weit unterhalb der Schmelztemperatur. Zusammen mit der peritektischen Reaktion führte es zum Entstehen von YBa₂Cu₃O_{7-x}-Körnern aus der Schmelze. Dabei reicherten sich in der Schmelze Ba und Cu an. Bei der Abkühlung entstand dann aus der Restschmelze BaCuO₂ und CuO. Diese Phasen bleiben bei höheren Sintertemperaturen an den Korngrenzen zurück. Der Anteil der BaCuO₂-Phase nahm mit steigender Sinter Temperatur zu. Während bei 920°C Sinter Temperatur nur ca. 0,6% der Fläche BaCuO₂ darstellten, lag der Anteil bei den 950°C-Proben bei ca. 3%. Je mehr flüssige Phase während des Sinterns entstand, um so höher war der Anteil an darin ausgeschiedenen Fremdphasen.

Über das Sintern war es nicht möglich, zu immer größeren Körnern im Gefüge zu gelangen, da das Einsetzen der peritektischen Reaktion mit der Bildung der grünen Phase zur Behinderung des Kornwachstums der YBa₂Cu₃O_{7-x}-Körner führte. Die einzige Möglichkeit die Korngröße zu erhöhen lag in der Schmelztexturierung der Proben. Im Gegensatz zu gesintertem Material wurden dabei die Proben bis über den Schmelzpunkt (m_1) erhitzt und danach sehr langsam abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgt die vollständige Umwandlung von YBa₂Cu₃O_{7-x} und BaCuO₂ [Ase88].



Dabei hielt die grüne Phase die Schmelze wie in einem Käfig fest und ermöglichte eine gewisse Formstabilität der Proben bei dieser Temperatur. Bei der Abkühlung wurde Y₂BaCuO₅ nicht mehr vollständig umgewandelt und blieb als grüne Phase in den 123-Körnern zurück. Das hatte zur Folge, daß CuO wegen der fehlenden Y- und Ba-Anteile nicht in YBa₂Cu₃O_{7-x} umgesetzt werden konnte und ebenfalls als Fremdphase zwischen den Körnern bestehen blieb.

Das sinterähnliche Gefüge in kleinen Bereichen der texturierten Proben entstand wahrscheinlich durch eine unvollständige Umordnung der Atome. Aus der Schmelze wuchsen an energetisch günstigen Stellen große YBa₂Cu₃O_{7-x}-Körner, die zusammenstießen und nicht mehr weiter wuchsen. Dazwischen blieb ein Rest Schmelze vorhanden, der nicht mehr zum Wachstum der großen Körner beitragen konnte und sich daraus viele kleine Körner ausschieden. Da in den großen Körnern die grüne Phase eingeschlossen wurde, blieb

offensichtlich ein Überschuß an CuO an den Korngrenzen des sinterähnlichen Gefüges zurück. Das hatte Auswirkungen auf den Oberflächenwiderstand, der einen ähnlich hohen Wert wie bei den Sinterproben mit belegten Korngrenzen annahm.

Risse entstanden im texturierten Material durch die Sauerstoffbeladung. Während der Umwandlung des tetragonalen in das orthorhombische Gitter verkürzte sich die c-Achse und scherte die (001)-Ebenen auseinander (s. Bild 4.2). Die im Gefüge sichtbaren Risse verliefen hauptsächlich rechtwinklig zur c-Achse. Dadurch konnte die Orientierung einzelner Körner abgeschätzt werden (vgl. Kap. 2.3.2.1).

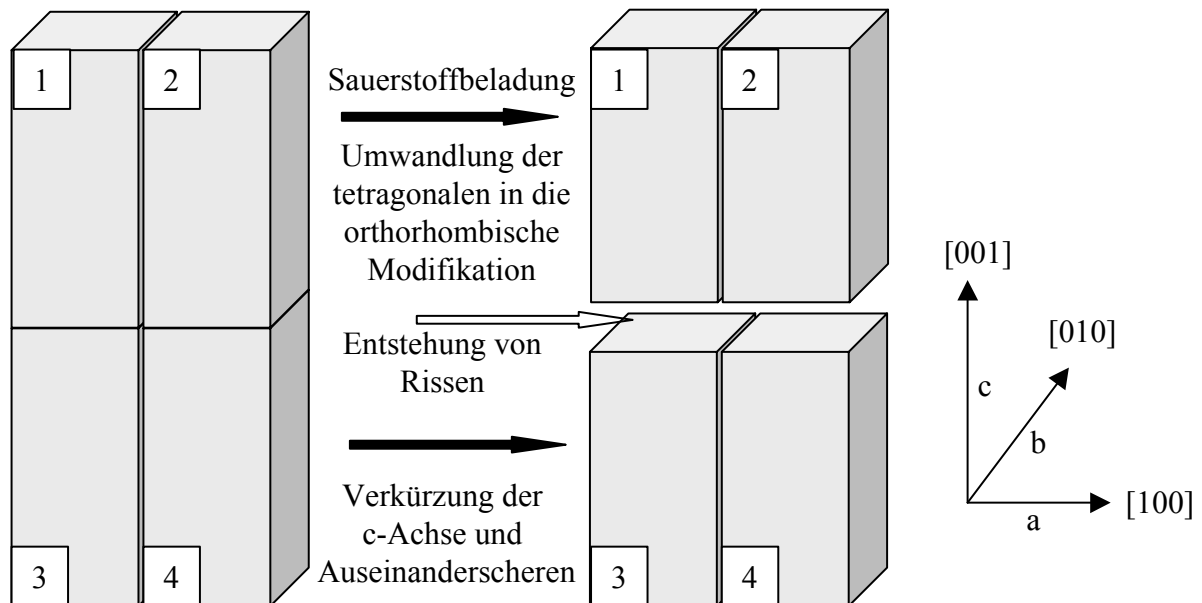


Bild 4.2: Schematische Darstellung der Entstehung von Rissen im texturierten Material

4.2 Hochfrequenzeigenschaften

4.2.1 Sintermaterial

Im Hohlraumresonator bei 10 GHz wurden bei allen gesinterten Proben die Oberflächenwiderstände beim Übergang vom supraleitenden Zustand in den normalleitenden Zustand bestimmt. Dabei wurden stets etwas höhere Sprungtemperaturen ermittelt als bei der induktiven T_C -Messung. Verantwortlich dafür war die Temperaturmessung im Probenhalter des Hohlraumresonators. Da über diesen Probenhalter die Wärme der Probe entzogen wurde, entstand eine Differenz zur Temperatur an der Probenoberfläche. Bei Abkühlung der Probe, wurden zu niedrige Temperaturen gemessen und bei Aufwärmung der Probe (Zustand der Messung des Oberflächenwiderstandes) war die Probe stets etwas kälter als der Probenhalter. Es wurden daher zu hohe Temperaturwerte ermittelt. Die über die induktive T_C -Messung bestimmten Sprungtemperaturen sind demzufolge realistischer.

Bereits bei Raumtemperatur wurden im Hohlraumresonator Unterschiede im Oberflächenwiderstand sichtbar. Der niedrigste Wert wurde mit $730 \text{ m}\Omega$ bei einer Probe aus Hoechst-Pulver gemessen und der höchste Wert bei dieser Temperatur betrug bei einer Probe aus Solvay-Pulver $1250 \text{ m}\Omega$ (vgl. Tabelle 3.3). Dabei ist zu erkennen, daß die niedrigsten Werte bei den Proben gemessen wurden, die mit 920°C gesintert wurden. Je höher die Sinter-temperatur war, um so höher war der Oberflächenwiderstand. Bereits bei Raumtemperatur im normalleitenden Bereich haben die Korngrenzen eine isolierende Wirkung und verursachen eine Verlängerung der Strompfade. Diese Abstufung im Oberflächenwiderstand blieb bis in den supraleitenden Zustand erhalten und ermöglichte somit eine Qualitätskontrolle des Sintermaterials im Hohlraumresonator bei Raumtemperatur. Beim Übergang in den supraleitenden Zustand zeigten die Proben aus beiden Pulvern unterschiedliche Sprungtemperaturen in Abhängigkeit von den Sintertemperaturen. Wie auch schon bei der induktiven T_C -Messung ermittelt, nahm das T_C mit steigender Sintertemperatur geringfügig ab und die Breite des Übergangs zu. Im Hohlraumresonator wurde, bis auf die Probe H920, außerdem eine Abweichung vom linearen Abfall des Oberflächenwiderstandes in Form einer „Schulter“ gefunden. In Bild 4.3 sind die Oberflächenwiderstände einer gesinterten Probe und einer texturierten Probe über der Meßtemperatur aufgetragen. Dabei ist zu erkennen, daß in dieser texturierten Probe, wie auch im gesamten texturierten Material keine „Schulter“ auftrat. Aus den anderen Versuchsdaten des Sintermaterials wurde außerdem deutlich, daß diese „Schulter“ um so ausgeprägter war, je höher die Sintertemperatur war (vgl. Bild 3.32, Bild 3.33).

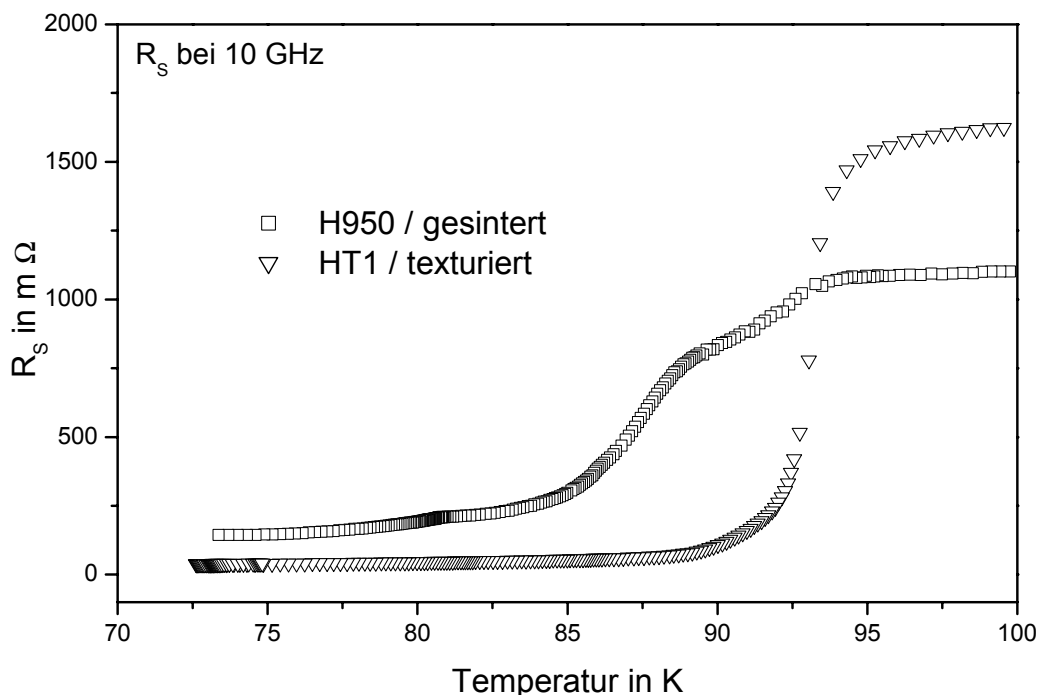


Bild 4.3: Oberflächenwiderstände im Hohlraumresonator bei 10 GHz in Abhängigkeit von der Meßtemperatur einer bei 950°C gesinterten und einer schmelztexturierten Probe (abgekühlt mit 1 K/h) aus Hoechst-Pulver

Auch bei den Messungen im offenen Resonator zeigten sich Unterschiede im Restwiderstand bei 77 K in Abhängigkeit von der Sinter Temperatur. Die niedrigsten Oberflächenwiderstände wurden mit $750 \text{ m}\Omega$ bei den Proben ermittelt, die bei 920°C gesintert wurden. Die 950°C -Proben dagegen wiesen mit $1500 \text{ m}\Omega$ einen doppelt so hohen Wert auf. Diese Oberflächenwiderstände lassen sich jedoch nicht direkt mit den Werten bei 10 GHz vergleichen, da infolge der höheren Frequenz höhere Verluste auftraten. Im Gegensatz zu den Messungen im Hohlraumresonator, bei dem der Übergang vom supraleitenden Zustand in den normalleitenden Zustand in engen Temperaturschritten verfolgbar war, konnte im offenen Resonator der normalleitende Zustand und damit auch der Übergangsbereich nicht dokumentiert werden. Bei einsetzender Normalleitung wurde die Leistungstransmission zu gering und dadurch die auszuwertenden Resonanzen zu niedrig. Damit war eine „Schulter“ beim Übergang von der Normalleitung in die Supraleitung nicht nachweisbar.

Auch die Pulverauswahl hatte neben den Sinterbedingungen einen Einfluß auf den Oberflächenwiderstand bei 10 GHz. Beim Vergleich der Proben aus beiden Pulvern wurde neben dem verschiedenen Verhalten der 920°C -Proben noch ein weiterer Unterschied deutlich (vgl. Bild 3.34). Der Oberflächenwiderstand aller Proben aus Solvay-Pulver war prinzipiell etwas höher als die Werte der Proben aus Hoechst-Pulver, trotz der größeren Körner bei der Probe S950. Bei den Messungen mit 145 GHz im offenen Resonator wurde kein Unterschied zwischen den Proben aus Hoechst- und den Proben aus Solvay-Pulver gefunden.

Korngrenzenmodell

Die Unterschiede im Hochfrequenzverhalten, die einerseits durch die Pulverauswahl und andererseits durch die Herstellungsbedingungen hervorgerufen wurden, sind erklärbar mit dem Korngrenzenmodell. Dabei spielen die Fremdphasen CuO , BaCuO_2 und Y_2O_3 hinsichtlich ihrer Form, Verteilung und Menge eine bedeutende Rolle. Im Gegensatz zu den schmelztexturierten Proben mit der Möglichkeit zur Charakterisierung einzelner großer Körner, wurde im Sintermaterial immer ein komplettes System bestehend aus Körnern und Korngrenzen untersucht. Dabei kam der Beschaffenheit der Korngrenzen eine entscheidende Bedeutung zu. Wie schon in Kapitel 1.3 beschrieben, kam es zu einer Störung des Ladungstransportes durch die Korngrenze. Je mehr die Korngrenze mit Fremdphasen verunreinigt war, um so stärker wurden die supraleitenden Ströme gestört.

Die niedrigsten Oberflächenwiderstände wurden bei den 920°C -Proben gemessen. Die Fremdphasen CuO und BaCuO_2 lagen in den Proben feindispers verteilt vor. Das zeigten die Gefügeaufnahmen für das CuO (s. Bild 3.10) und die Aufnahmen der Barium-Verteilung aus der Augerelektronenspektroskopie (s. Bild 3.22). Die Auswertung der Gefügeanalyse hin-

sichtlich der Form der CuO-Phase zeigte, daß sie hauptsächlich kreisförmig und damit nicht als dünner Belag an der Korngrenze zu finden war (vgl. Bild 3.11). Der Anteil der CuO-Phase an der Gesamtfläche betrug in den 920°C-Proben ca. 0,5 Flächen%. Die Auswertung zur Form und Verteilung der BaCuO₂-Phase zeigte ein ähnliches Bild. Bei den 920°C-Proben, war sie ebenfalls feindispers verteilt und mit einem Formfaktor $> 0,4$ eher kreisförmig als lang gestreckt (s. Bild 3.24). Auch der Flächenanteil der BaCuO₂-Phase war mit ca. 0,5 % gering.

Die höchsten Oberflächenwiderstände beim Sintermaterial wurden bei den Proben gefunden, die mit 950°C gesintert wurden. Obwohl diese Proben die größten Körner und damit den geringsten Korngrenzenanteil im Gefüge aufwiesen, verschlechterten sich die supraleitenden Eigenschaften. Entscheidend war der Fremdphasenanteil an den Korngrenzen, der sich durch die höhere Sintertemperatur geändert hatte und nicht der Korngrenzenanteil [Bre00]. Die Fremdphasen CuO und BaCuO₂ lagen nun nicht mehr feindispers verteilt vor, sondern befanden sich als dünner Belag an der Korngrenze (s. Bild 3.10 und Bild 3.23). Nachweisen lies sich diese Tatsache über die Form der Phasen. In den Diagrammen (s. Bild 3.13 und Bild 3.25) ist gezeigt, daß das Gefüge dominiert war von den Phasen mit einem Formfaktor zwischen 0,1 und 0,4 (Formfaktor 1= kreisförmig). Der Anteil der Phasen mit eher kreisförmigem Aussehen war im Vergleich zu den 920°C-Proben wesentlich geringer. Die negativen Auswirkungen einer Korngrenzenbelegung überdeckten mögliche positive Effekte durch eine größere Korngröße. Aber nicht nur die Form der Fremdphasen hatte sich geändert, auch deren Anteile waren infolge der höheren Sintertemperatur gestiegen. Der CuO-Phasenanteil betrug nun ca. 1 Flächen% und der Anteil der BaCuO₂-Phase belief sich im Mittel auf ca. 3 Flächen%. Dieser höhere Fremdphasenanteil war auch für die Verbreiterung des Überganges zwischen Normalleitung und Supraleitung verbunden mit einer stärkeren Ausprägung der „Schulter“ verantwortlich.

Das Auftreten dieser „Schulter“ läßt sich ebenfalls mit Hilfe des Korngrenzenmodells erklären. Danach sind supraleitende Bereiche (Körner) über Josephsonkontakte (Korngrenzen) miteinander verbunden [Pet88], [Alt99], [Fes02]. Diese Kontakte werden erst dann supraleitend, wenn die Temperatur $T_{CJ} < T_C$ erreicht ist [92Hei]. Die „Schulter“ kennzeichnet demzufolge eine spezifische Absenkung der Übergangstemperatur, die von den Korngrenzen verursacht wird. Bei der Probe H920 trat keine „Schulter“ auf, da sich an den Korngrenzen weniger Fremdphasen befanden als bei der Probe S920, die bereits bei dieser niedrigen Sintertemperatur Körner mit Korngrenzenbelegung besaß (s. Bild 3.18).

Bei der induktiven T_C -Messung konnte nur ein linearer Abfall des Widerstandes in den supraleitenden Zustand beobachtet werden. Bei dieser Messung wie auch bei DC-Messungen konnte der Übergang der Körner in die Supraleitung nicht ermittelt werden. Im Fall der Gleichstrommessungen wird das Gesamtsystem aus Körnern und Korngrenzen erst

supraleitend, wenn neben den Körnern auch die Korngrenzen in den supraleitenden Zustand übergegangen sind [Bou94]. Nur diese Temperatur wird als T_C ermittelt.

Das Korngrenzenmodell dient auch der Erklärung des Unterschiedes im Oberflächenwiderstand aufgrund der Pulverauswahl. Obwohl beide Pulver stöchiometrische Zusammensetzung hatten, wurde bei den Proben aus Solvay-Pulver stets ein um ca. $60 \text{ m}\Omega$ höherer Oberflächenwiderstand bestimmt als bei den Proben aus Hoechst-Pulver. Nähere Untersuchungen der bei 920°C gesinterten Proben mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie und der Transmissionselektronenmikroskopie zeigten Unterschiede in der Zusammensetzung der Korngrenzen auf. Mit Hilfe der AES konnte an den Korngrenzen der Probe S920 die grüne Phase (Y_2BaCuO_5) nachgewiesen werden, die in der Probe aus Hoechst-Pulver nicht gefunden wurde (s. Bild 3.26). Zusätzlich wurde mit Hilfe des TEM eine Y-reiche Phase an den Korngrenzen der Probe aus Solvay-Pulver dokumentiert (s. Bild 3.29). Diese Y-reichen Verbindungen hatten einen größeren Einfluß auf das Widerstandsverhalten als zum Beispiel CuO oder BaCuO_2 , denn Y_2O_3 ist ein sehr guter Isolator im Vergleich zu kupferhaltigen Verbindungen. Dieser Isolator an den Korngrenzen bewirkte den höheren Oberflächenwiderstand, den alle Proben aus Solvay-Pulver gegenüber den Proben aus Hoechst-Pulver besaßen. Auch größere Körner in der Probe S950 im Vergleich zu H950 wogen den Einfluß der Korngrenzenbeschaffenheit nicht auf. Bei den Messungen mit 145 GHz im offenen Resonator konnte dieser Unterschied infolge der höheren Verluste, die bei dieser Frequenz auftraten, nicht aufgelöst werden. Der Einfluß von CuO und BaCuO_2 auf den Oberflächenwiderstand war erheblich größer als die Wirkung von Y_2O_3 .

Dies ging eindeutig mit den Stöchiometrieabweichungen in den Ausgangspulvern einher. Das Solvay-Pulver war Y-reicher und Ba-ärmer als das Hoechst-Pulver (vgl. Kap. 2.1.1). Während des Sinterns wurde der Cu-Überschuß im Hoechst-Pulver in Form einer kupferreichen Phase, die die elektrischen Eigenschaften wenig beeinflusste, abgebaut. In den Proben aus Solvay-Pulver hingegen entstanden Y-reiche Fremdphasen.

4.2.2 Schmelztexturiertes Material

4.2.2.1 Hohlraumresonator

Durch die Schmelztexturierung änderte sich das Verhalten der Supraleiter im Hochfrequenzfeld gegenüber gesinterten Proben. Im Hohlraumresonator wurden im supraleitenden Zustand generell niedrigere Werte und im normalleitenden Zustand teilweise höhere Werte als beim gesinterten Material gemessen. Auch der Übergang in den supraleitenden Zustand verlief steiler und ohne „Schulter“ wie sie beim Sintermaterial gefunden wurde. Bei einigen Proben war der Oberflächenwiderstand im normalleitenden Zustand infolge zu großer Verluste nicht

bestimmbar. Die Oberflächenwiderstände im supraleitenden Zustand lagen bei allen Proben bei ca. 30 m Ω . Dabei handelt es sich jedoch nicht um den für die Proben charakteristischen Wert, sondern um den Oberflächenwiderstand des Resonators aus Kupfer. Die Oberflächenwiderstände der supraleitenden Proben lagen mit durchschnittlich 10 m Ω wesentlich unter diesem Wert. Bedingt durch die Meßmethode im Hohlraumresonator können Oberflächenwiderstände niedriger als 30 m Ω nicht bestimmt werden.

Im Gegensatz dazu können im dielektrischen Resonator niedrigere Oberflächenwiderstände noch gemessen werden. Durch das auf die Probe aufgesetzte Dielektrikum wird das elektrische Feld von den Resonatorwänden aus Kupfer auf die supraleitenden Probe gebündelt. Für die schmelztexturierten Proben ergaben sich Oberflächenwiderstände von 2 m Ω -20 m Ω . Die Probe ST0,5 wies mit einem Oberflächenwiderstand von 65 m Ω einen höheren Wert auf als alle anderen Proben. Bei dieser Probe bestand die Probenmitte, dem Untersuchungsbereich im dielektrischen Resonator, aus einem sinterähnlichen Gefüge. Dabei lagen viele kleine Körner und Fremdphasen nebeneinander vor.

Im Hohlraumresonator bei 10 GHz und im dielektrischen Resonator bei 8,5 GHz stellte der Oberflächenwiderstand eine gemittelte Größe über mehrere Körner dar. Infolge der Geometrie dieser Resonatoren kam es zu einem Empfindlichkeitsmaximum im Hohlraumresonator bei ca. 20 mm und im dielektrischen Resonator bei ca. 5 mm radialem Abstand von der Probenmitte. Als Konsequenz daraus ergaben sich im Hohlraumresonator wie auch im dielektrischen Resonator nur gemittelte Werte des Oberflächenwiderstandes über mehrere Körner. Im offenen Resonator bei 145 GHz dagegen wurden lokal begrenzte Gebiete untersucht, die bei entsprechender Korngröße nur ein Korn umfassen konnten.

4.2.2.2 Offener Resonator

Im offenen Resonator bei 145 GHz wurde die Probenmitte einer texturierten Probe temperaturabhängig untersucht. Dabei zeigte sich, daß der Oberflächenwiderstand im supraleitenden Zustand um den Faktor 4 niedriger als beim Sintermaterial liegen kann (s. Bild 3.40). Die Ursache für die Unterschiede im Oberflächenwiderstand lag im Gefüge der Materialien, was in Bild 4.4 gezeigt ist. Im Sintermaterial wurden zwangsläufig sehr viele Körner und Korngrenzen von dem Mikrowellenstrahl (Fokus 7 mm) erfaßt. Im texturierten Material dagegen wurden nur wenige Körner untersucht.

Das gesinterte Material (Bild 4.4 (a)) wies deutlich mehr Körner auf als das texturierte Material Bild 4.4 (b)) bei gleicher Fläche. Die größere Anzahl der Korngrenzen und die Fremdphasenbelegung führten zu den deutlich höheren Widerstandswerten. Beim texturierten Material hingegen war der Anteil der Korngrenzen auf der zu untersuchenden Fläche viel geringer. Außerdem lag bei diesem Material keine durchgehende Korngrenzenbelegung mit CuO vor.

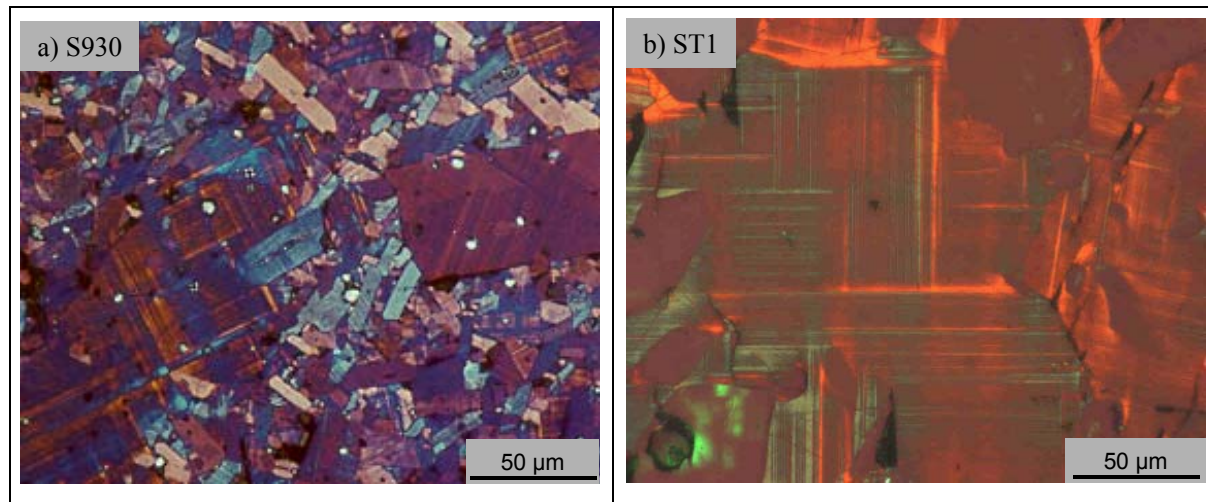


Bild 4.4: Gefügeaufnahmen unter polarisiertem Licht einer gesinterten Probe (a) und einer schmelztexturierten Probe (b) aus Solvay-Pulver

Im Gegensatz zum Sintermaterial befand sich das CuO in den texturierten Proben lokal begrenzt an den Korngrenzen und hauptsächlich in den Zwickelpunkten. Das behinderte den Stromfluß durch die Korngrenze weniger als eine geschlossene Schicht von CuO auf der gesamten Kornoberfläche. Die Ergebnisse der texturierten Probe konnten nicht reproduziert werden. Gemessene Oberflächenwiderstände auf der Probenoberfläche waren ortsabhängig. Durch den wiederholten Einbau der Probe wurde eine andere Stelle charakterisiert. Daraus läßt sich schließen, daß beim texturierten Material die Kornorientierung in den Vordergrund trat. Eine Korrelation zwischen einzelnen Körner im Gefüge und den Hochfrequenzeigenschaften war nur durch die orts aufgelöste Messung des Oberflächenwiderstandes bei 145 GHz möglich.

Orts aufgelöste Messung im offenen Resonator bei 145 GHz

Durch die Texturierung des Materials entstanden wenige große Körner, die makroskopisch gut sichtbar waren. Die Bestimmung der Orientierung aller Körner war anhand der Zwillingsgrenzen möglich (s. Kap. 2.3.2.1). Durch die orts aufgelöste Messung der Hochfrequenzeigenschaften wurde eine Abbildung des Oberflächenwiderstandes auf das Gefüge erreicht. Bisher ist aus HF-Untersuchungen bekannt, daß sich eine (001)-Orientierung günstig auf die Hochfrequenzeigenschaften auswirkt [90Wos]. Im Gegensatz dazu war hier im texturierten Material diese Vorzugsorientierung nicht zwingend erforderlich.

Die Vielzahl der Orientierungen der untersuchten Körner führte zu starken Inhomogenitäten des Oberflächenwiderstandes einer Probe. Er schwankte zwischen 200 mΩ und ≥ 2000 mΩ. Gefunden wurden die niedrigen Werte sowohl in (001)-orientierten Körnern als auch in Körnern mit (100)- oder (010)-Orientierung. Gleichzeitig zeigten aber auch Körner mit fast (001)-Orientierung wie auch mit (100)- oder (010)-Orientierung sehr hohe R_S -Werte.

In der Probe HT0,5 konnte gezeigt werden, daß ein Korn mit starker Verkipfung der c-Achse ($\vartheta=77^\circ$) teilweise sehr niedrige Oberflächenwiderstände aufwies (s. Bild 3.42). Ein zweites Korn dieser Probe, das ebenfalls ausgewertet wurde, wies fast eine exakte (001)-Orientierung ($\vartheta=5^\circ$) auf. Doch in diesem Korn war der Oberflächenwiderstand zum Teil so hoch, daß eine Bestimmung des Wertes nicht möglich war.

Aus der Probe ST0,5 wurde nur das größte Korn ausgewertet (s. Bild 3.44). Dabei zeigte sich, daß der Oberflächenwiderstand innerhalb eines Kornes nicht konstant war. Der Einfluß benachbarter Körner auf den Oberflächenwiderstand konnte aufgrund der Größe des Kornes ausgeschlossen werden.

In Bild 4.5 sind Ausschnitte der Makroaufnahmen der Proben HT0,5 und ST0,5 dargestellt. Zu sehen ist jeweils ein großes Korn mit Rissen. Überlagert werden diese Aufnahmen durch die Darstellung des Oberflächenwiderstandes für diese Bereiche.

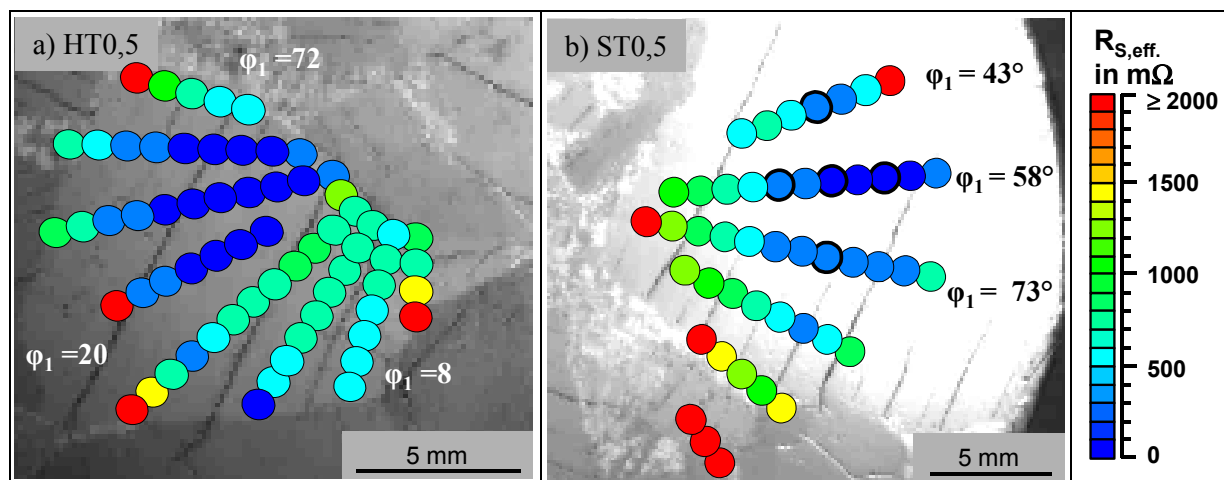


Bild 4.5: Makroaufnahmen überlagert mit der Darstellung des Oberflächenwiderstandes einer Probe aus Hoechst-Pulver (a) und einer Probe aus Solvay-Pulver (b)

Anhand der Farbskala des Oberflächenwiderstandes wird deutlich, daß er innerhalb eines Kornes nicht konstant war. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß sich die Körner im texturierten Material in dieser Meßanordnung anisotrop verhielten. Ein Modell soll diese Beobachtung erklären. In der Probe HT1 wurden 2 Körner mit (100)- oder (010)-Orientierung ausgewertet (s. Bild 3.41). Korn 1 wies sehr niedrige R_S -Werte auf, bei Korn 2 dagegen waren die Widerstandswerte teilweise unmeßbar hoch. Durch den Vergleich der Körner in der Makroaufnahme (Bild 4.6) wird deutlich, daß Körner mit den sichtbaren Rissen rechtwinklig zum Radius der Probe sehr niedrige Werte im Oberflächenwiderstand aufwiesen (Korn 1) und Risse im Korn parallel zum Radius (Korn 2) zu hohen Widerstandswerten führten.

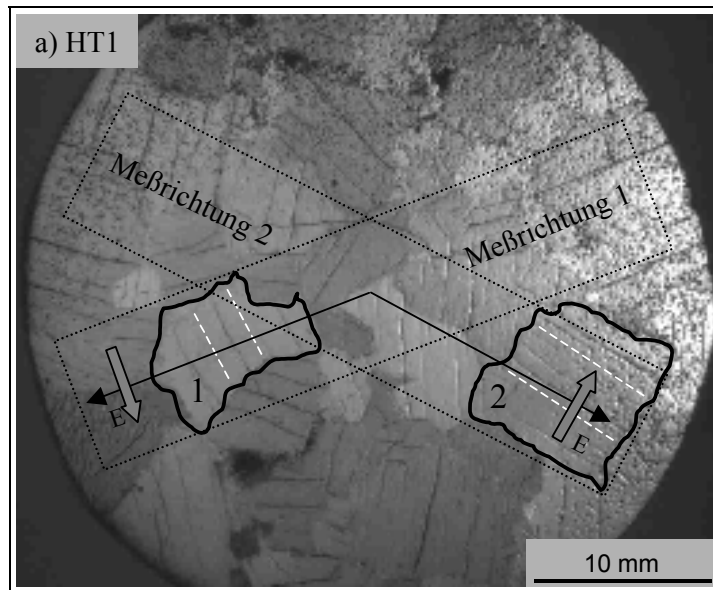


Bild 4.6: Makroaufnahme der Probe HT1 mit markierten Meßbereichen und der dazugehörigen Richtung des elektrischen Feldes E

Entscheidend für den Oberflächenwiderstand, der in diesem Resonator bestimmt wurde, war die Orientierung des Kornes in Bezug auf die Probe. Diese Orientierung wurde angegeben durch den Euler-Winkel φ_1 . Betrag $\varphi_1=0^\circ$, verliefen die sichtbaren Risse im Korn parallel zum Radius und damit parallel zur Meßrichtung und senkrecht zum elektrischen Feld im Resonator. Die Orientierung des Kornes konnte grob anhand der sichtbaren Risse abgeschätzt werden. Danach verlief die c-Achse, bis auf wenige Ausnahmen, rechtwinklig zu den sichtbaren Rissen. Daraus folgt, daß bei einem Korn mit $\varphi_1=0^\circ$ die c-Achse immer parallel zum elektrischen Feld im Resonator verlief. Korn 2 mit $\varphi_1=5^\circ$ kam diesem Fall sehr nahe. Bei Korn 1 dagegen beträgt $\varphi_1=88^\circ$. Damit verlief die c-Achse in diesem Korn fast rechtwinklig zum elektrischen Feld im Resonator. Zur Verdeutlichung sind in Bild 4.6 links die Risse als gestrichelte weiße Linien hervorgehoben und die Richtung des elektrischen Feldes durch einen Blockpfeil angegeben. Die Ursache für die unterschiedlichen Richtungen des elektrischen Feldes auf der Probe lagen im Meßaufbau. In Bild 2.7 (c) ist die Meßanordnung im Resonator schematisch dargestellt. Die orts aufgelöste Messung erfolgte immer entlang eines waagerechten Radius von der Probenmitte aus zum rechten Rand der Probe. Durch Drehung der Probe um den Mittelpunkt wurde dann die gesamte Probenoberfläche untersucht. Infolge der Rechteckwellenleiter, die zur Zuführung der Mikrowelle in den Resonator verwendet wurden, bestand eine Linearpolarisation des elektromagnetischen Feldes im Resonator mit dem elektrischen Feld senkrecht zur Meßrichtung.

Zur Verdeutlichung des Einflusses von φ_1 auf den Oberflächenwiderstand ist in Bild 4.7 eine Probe schematisch dargestellt und ein großes Korn dieser Probe grau hervorgehoben. Die Orientierung des Kornes in Bezug auf die Probe ist durch die Darstellung von 2 Elementarzellen verdeutlicht. Das Korn weist eine (100)- oder (010)-Orientierung auf und die c-Achse

liegt senkrecht zu den sichtbaren Rissen (Punktlinien). Die Lage des elektrischen Feldes kennzeichnet ein Blockpfeil und den Meßbereich ein Rechteck (Strichlinie).

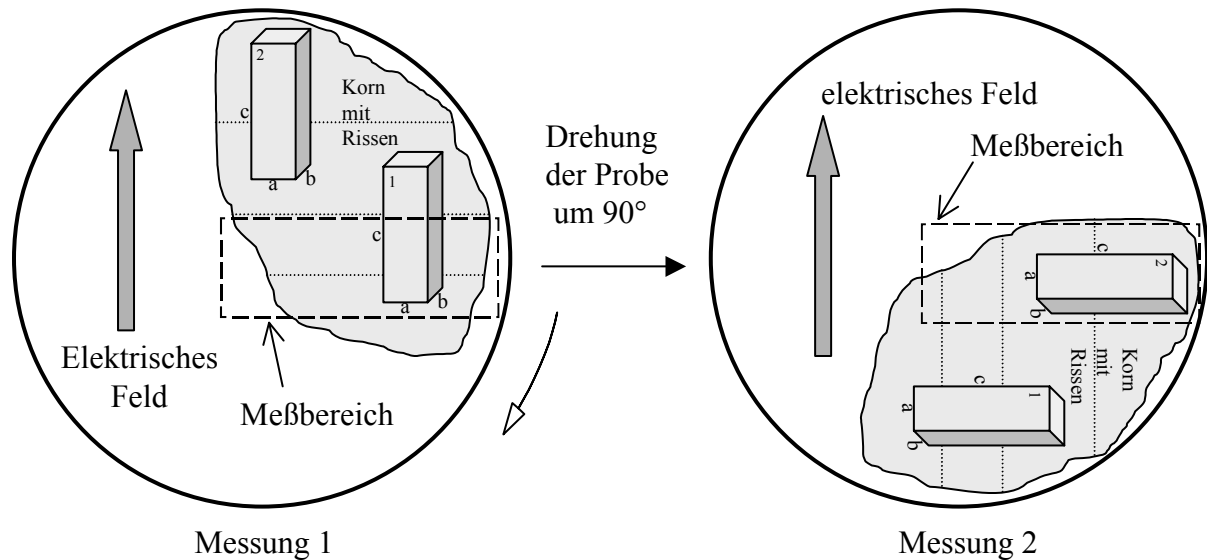


Bild 4.7: Schematische Darstellung der Orientierung eines Korns in einer Probe und des elektrischen Feldes des Resonators bei 2 Meßrichtungen

In Messung 1 (Bild 4.7 links) wird der Bereich des Korns untersucht, der durch die Elementarzelle 1 ($\varphi_1 = 0^\circ$) angegeben ist. Das elektrische Feld des Resonators liegt daher parallel zur c-Achse, was zu hohen Oberflächenwiderständen führt. Während der Messung wird die Probe um ihren Mittelpunkt gedreht. Durch Drehung der Probe um 90° (Messung 2) kommt es dazu, daß sich die c-Achse der Elementarzelle 2 ($\varphi_1 = 90^\circ$) rechtwinklig zum elektrischen Feld befindet (Messung 2, rechts in Bild 4.7). Dadurch wird ein niedriger Oberflächenwiderstand gemessen.

Infolge dieser Meßanordnung und der Drehung der Probe zur Untersuchung der gesamten Probenoberfläche wurde die Anisotropie der supraleitenden Eigenschaft des Materials deutlich. So war es prinzipiell möglich, daß ein Korn mit (100)- oder (010)-Orientierung und dem Winkel $\varphi_1 = 90^\circ$ (c-Achse senkrecht zum elektrischen Feld) einen sehr niedrigen Oberflächenwiderstand besaß und ein Korn mit (100)- oder (010)-Orientierung und $\varphi_1 = 0^\circ$ (c-Achse parallel zum elektrischen Feld) einen sehr hohen Oberflächenwiderstand aufwies.

Doch auch fast c-Achsen-orientierte Körner wiesen zum Teil sehr hohe Oberflächenwiderstände auf. Eine Erklärung dafür liefert die Dokumentation der transmittierte Leistung an ausgewählten Meßpunkten. Bei der Probe HT0,5 wurde ausgehend vom Mittelpunkt auf einer Linie radial nach außen an 4 nebeneinander liegenden Meßpunkten die transmittierte Leistung aufgezeichnet (vgl. Bild 3.43). Dabei zeigte sich, daß sich bei der Bewegung der Probe unter dem Mikrowellenstrahl die Peakform von einem einzelnen Peak (Punkt 4) bis hin zu zwei deutlich voneinander zu trennenden Peaks (Punkt 1) änderte. Die Lage der Peaks, d.h.

die Frequenz bei der das Peakmaximum auftrat, kennzeichnet die Eindringtiefe der Mikrowelle. Bei einem Doppelpack traten somit an einer Stelle zwei Eindringtiefen auf. Über die Bestimmung der Resonatorlänge an jedem Peak wurde ein Unterschied in der Eindringtiefe von ca. $2\ \mu\text{m}$ - $3\ \mu\text{m}$ berechnet (vgl. Tabelle 3.6). War die Differenz kleiner als $2\ \mu\text{m}$ konnte die Software beide Peaks nicht mehr trennen und legte einen angepaßten Peak der Berechnung des Oberflächenwiderstandes zugrunde (Bild 4.8).

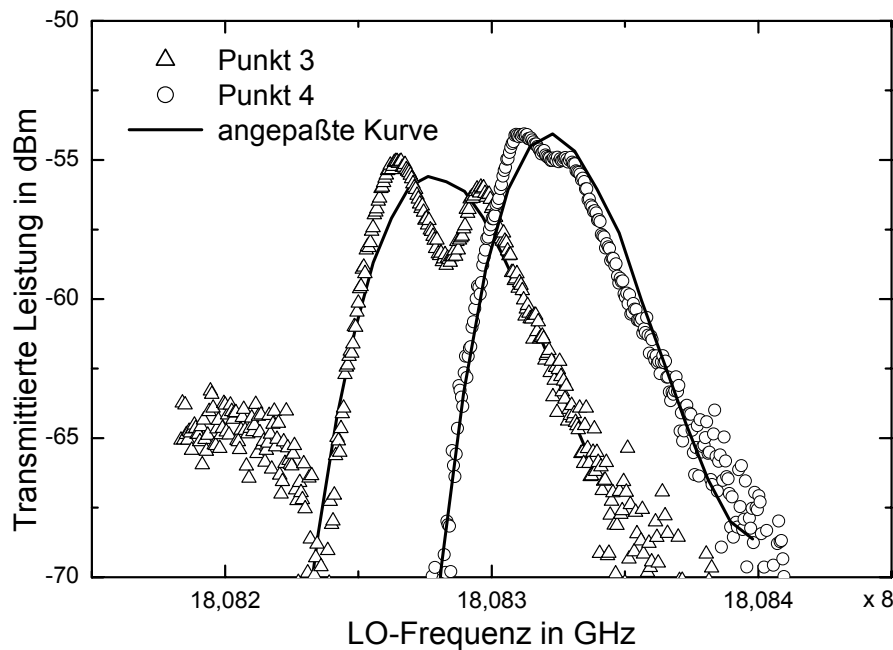


Bild 4.8: Transmittierte Leistung in Abhängigkeit von der Frequenz an 2 Punkten der Probe HT0,5

Diese angepaßte Kurve war dann entsprechend verbreitert und führte mit ihrer größeren Halbwertsbreite zu einem erhöhten Oberflächenwiderstand (Bild 4.8, Punkt 3). Je näher die Peaks zusammen lagen, um so schmaler war der angepaßte Peak, d.h. um so niedriger war der Oberflächenwiderstand. In Punkt 4 (Bild 4.8) waren die beiden Peaks kaum noch zu trennen, der Oberflächenwiderstand war dementsprechend niedriger als in Punkt 3 jedoch nicht so niedrig wie bei der Verwendung eines Peaks (Punkte 1 und 2 in Bild 3.43).

Auch innerhalb eines großen Kornes traten diese Doppelpacks auf. Das konnte anhand der transmittierten Leistung der Probe ST0,5 gezeigt werden. In Bild 4.5 (b) sind die Meßpunkte der Makroaufnahme überlagert und dick umrandet dargestellt. Die transmittierte Leistung dazu ist in den Diagrammen (Bild 3.45) gezeigt. Bekannt ist, daß die Mikrowelle in Abhängigkeit von der Orientierung des Supraleiters unterschiedlich tief in das Material eindringt [99Sch]. Bei zwei Resonanzfrequenzen an einem Punkt traten 2 Eindringtiefen nebeneinander auf. Ein Modell ermöglicht hier eine Erklärung. Danach ergeben sich weiterhin für unterschiedliche Orientierungen verschiedene Eindringtiefen. An den Stellen mit 2

Resonanzfrequenzen wurden demzufolge Beiträge von zwei Orientierungen sichtbar. Die Doppelpeaks wurden hauptsächlich an Körnern mit stark verkippter c-Achse ($\vartheta \geq 70^\circ$) beobachtet. Dabei wurde eine Resonanzfrequenz durch die (001)-Orientierung hervorgerufen und die andere Resonanzfrequenz entstand durch die (100)- oder (010)-Orientierung. Das Verhältnis der beiden Peaks zueinander änderte sich unter dem Einfluß der Richtung des elektrischen Feldes. Die Drehung der Probe unter dem Mikrowellenstrahl bewirkte, daß in einem Fall der Resonanzfrequenzbeitrag der einen Orientierung überwog oder in einem anderen Fall der Resonanzfrequenzbeitrag der anderen Orientierung die höchste transmittierte Leistung erreichte. Die Auswertesoftware zur Berechnung des Oberflächenwiderstandes verwendete immer nur eine Resonanzfrequenz. Bei einer starken Aufspaltung des Doppelpeaks wurde nur ein Peak zur Berechnung des Oberflächenwiderstandes genutzt. Dieser Wert stammte dann nur von dem Beitrag einer Orientierung. Ist die Aufspaltung der Doppelpeaks zu gering, wurde eine angepaßte Kurve erzeugt und ausgewertet. Dabei wurde dann infolge der erhöhten Halbwertsbreite ein höherer Oberflächenwiderstand errechnet. Das erklärt, warum innerhalb eines Kornes mehrere Oberflächenwiderstände auftraten.

Auch bei einem Korn mit geringer Verkipfung der c-Achse ($\vartheta \leq 10^\circ$) wurden Beiträge verschiedener Orientierungen sichtbar. Diese Peaks rückten um so näher zusammen, je weniger stark die c-Achse verkippt war. Das führte dazu, daß bei sehr kleinem ϑ eine Aufspaltung in zwei Peaks nicht mehr zu erkennen war und nur eine Peakverbreiterung zu beobachten war. Dieser Fall wurde bei der Probe HT0,5 ausgewertet (vgl. Bild 3.42). Korn 2 wies eine Verkipfung von $\vartheta = 5^\circ$ auf. Trotz dieser fast perfekten (001)-Orientierung waren die Verluste teilweise unmeßbar hoch und der Oberflächenwiderstand nicht bestimmbar. Eine Überlagerung von zwei Resonanzfrequenzen führte wahrscheinlich zu einem Peak mit höherer Halbwertsbreite und dadurch zu hohem Oberflächenwiderstand.

4.3 Einfluß des Gefüges auf die HF-Eigenschaften

4.3.1 Sintermaterial

Bei allen eingesetzten Verfahren zur Hochfrequenzuntersuchung des Sintermaterials wurde stets das gesamte Gefüge bestehend aus Körnern, Korngrenzen und Fremdphasen charakterisiert. Wie die Ergebnisse zeigten, kam der Beschaffenheit der Korngrenzen eine größere Bedeutung zu als dem Anteil der Korngrenzen im Gefüge. Sowohl im Hohlraumresonator als auch im offenen Resonator kam es zu einer Störung des Ladungstransports an den Korngrenzen. Diese Störung war um so ausgeprägter, je mehr die Korngrenze mit Fremdphasen wie CuO oder BaCuO₂ verunreinigt war. Lagen diese Fremdphasen als durchgehender Belag auf der Kornoberfläche kam es zu einer massiven Behinderung des Suprastroms.

Das optimale Sintergefüge sollte deshalb wenige Korngrenzen, d.h. große Körner, und keine Fremdphasen aufweisen. Die Korngröße kann über die Sintertemperatur beeinflusst werden. Jedoch entsteht bei höheren Sintertemperaturen neben größeren Körnern auch eine Belegung der Korngrenzen mit den Fremdphasen. Die Fremdphasen CuO und BaCuO₂ sind zu sehr geringen Anteilen bereits im stöchiometrischen Ausgangspulver enthalten oder entstehen während des Sinterns an Luft. Durch eine peritektische Reaktion von YBa₂Cu₃O_{7-x} und CuO oder durch das Eutektikum zwischen BaCuO₂ und CuO entsteht weit unterhalb der Schmelztemperatur flüssige Phase, die zum einen das Sintern erleichtert, zum anderen aber zu der Belegung der Korngrenzen führt. Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte nur hochreines, stöchiometrisches YBa₂Cu₃O_{7-x}-Pulver eingesetzt werden und das Sintern nicht in CO₂-haltiger Atmosphäre erfolgen.

Infolge des Herstellungsprozesses des Pulvers über das Mischen von Oxiden und der Kalzination bleiben wahrscheinlich immer geringe Fremdphasenanteile im Pulver enthalten. Dabei wirkt sich kupferreiches Pulver günstiger auf die Hochfrequenzeigenschaften aus als yttriumreiches Pulver, das zur Bildung von Isolatorschichten (Y₂O₃) an der Korngrenze führt. Um eine Belegung der Korngrenzen mit Fremdphasen zu vermeiden, sollte eine niedrige Sintertemperatur (920°C) gewählt werden. Bei diesen niedrigen Sintertemperaturen liegen die Fremdphasen noch feindispers verteilt vor und behindern dadurch den Stromfluß weniger, jedoch muß eine geringere Korngröße in Kauf genommen werden.

4.3.2 Schmelztexturiertes Material

Proben mit größeren Körnern und dadurch einen geringeren Anteil an Korngrenzen im Gefüge können über das Verfahren der Schmelztexturierung hergestellt werden. Dabei wird das Material bis über den Schmelzpunkt (m_1) erhitzt und anschließend sehr langsam mit 0,5-1 K/h abgekühlt. Die Abkühlgeschwindigkeit bestimmt die Korngröße, die im mm-Bereich liegt. Durch die Erhitzung der Proben über m_1 entsteht aus YBa₂Cu₃O_{7-x} Y₂BaCuO₅ und Schmelze. Bei der Rückumwandlung wird die grüne Phase mit in die YBa₂Cu₃O_{7-x}-Körner eingebaut und ein Überschuß an CuO bleibt an den Korngrenzen erhalten, jedoch nicht als durchgehender Belag. Um diese CuO-Ablagerungen an der Korngrenze zu verhindern, sollte dem stöchiometrischen Ausgangspulver in geringen Mengen Y₂BaCuO₅ zugesetzt werden.

Durch die Schmelztexturierung wurde eine Verbesserung der Hochfrequenzeigenschaften erreicht. Im Hohlraumresonator, der das gesamte Gefüge charakterisierte, wirkte sich der geringere Anteil an Korngrenzen positiv auf den Oberflächenwiderstand im supraleitenden

Zustand aus. Im offenen Resonator bestand durch die großen Körnern im texturierten Material die Möglichkeit den Oberflächenwiderstand einzelner Körner zu bestimmen. Dabei zeigte sich, daß nun die Kornorientierung den Oberflächenwiderstand dominierte. Für einen niedrigen Oberflächenwiderstand war jedoch eine (001)-Orientierung nicht zwingend erforderlich. Im offenen Resonator wurde bei Körnern mit (100)- oder (010)-Orientierung ebenfalls ein niedriges R_s bestimmt. In diesem Fall wirkte sich die Linearpolarisierung des elektromagnetischen Feldes im Resonator positiv aus. Voraussetzung dafür war, daß der Eulerwinkel φ_1 der Körner sehr groß war. Die Körner mußten so in der Probe liegen, daß sich die c-Achse rechtwinklig zum elektrischen Feld befand.

Im offenen Resonator wurde die Anisotropie der elektrischen Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ deutlich. Die Dokumentation der transmittierten Leistung zeigte innerhalb der Körner mit dem Eulerwinkel $\vartheta \neq 0$ oftmals zwei Peaks, die von unterschiedlichen Orientierungen stammten. Beiträge der orthogonalen Orientierung waren frequenzmäßig abgesetzt, beeinflussten aber die Bestimmung des Oberflächenwiderstandes. Bei Körnern mit sehr kleinem ϑ konnte es zu einer Überlagerung der Peaks kommen, so daß ein verbreiteter Peak entstand, der einen wesentlich höheren Oberflächenwiderstand vortäuschte. Selbst innerhalb eines Kornes konnte kein konstanter Oberflächenwiderstand bestimmt werden. Infolge der Drehung der Probe zur Charakterisierung der gesamten Probenoberfläche änderte sich φ_1 und damit die Richtung der c-Achse in Bezug auf das elektrische Feld im Resonator. Im Extremfall konnte die c-Achse eines 100-orientierten sehr großen Kornes einmal parallel und einmal rechtwinklig zum elektrischen Feld liegen. Abhilfe könnte ein offener Resonator schaffen bei dem die Probe während der Untersuchung nicht gedreht wird, sondern unter dem Mikrowellenstrahl horizontal und vertikal verschoben wird. Dadurch würde sich φ_1 nicht mehr ändern und innerhalb eines Kornes sollte der Oberflächenwiderstand konstant sein. Trotzdem würden dann weiterhin die Inhomogenitäten des Oberflächenwiderstandes auf der gesamten Probenoberfläche bestehen, die durch die unterschiedliche Orientierung der Körner hervorgerufen werden. Das könnte vermieden werden, wenn es gelingt, Proben mit nur einem Korn (einer Donäne) herzustellen. Eine Möglichkeit besteht darin, während der Schmelztexturierung einen Einkristall als Saatkristall auf die Probe aufzusetzen. Durch Epitaxie bildet sich genau die selbe Orientierung wie im Einkristall und somit ist eine Beeinflussung der Orientierung der Probe möglich. Angestrebt werden sollte eine (001)-Orientierung, da dadurch die niedrigsten Oberflächenwiderstände erzielt werden.

5 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Untersuchung der Hochfrequenzeigenschaften des Supraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ im Mikrowellenbereich unter Einsatz eines Hohlraumresonators bei 10 GHz und eines offenen Resonators bei 145 GHz. Im Vergleich zu dünnen Schichten war es im Massivmaterial möglich, den Einfluß der Korngrenzen auf die Hochfrequenzeigenschaften zu untersuchen. Sowohl der Anteil der Korngrenzen im Gefüge als auch die Beschaffenheit der Korngrenzen konnte über die Herstellungsbedingungen beeinflußt werden. Im Gegensatz zu dünnen Schichten konnte das Gefüge im Lichtmikroskop charakterisiert und ein Zusammenhang zu den Eigenschaften im Hochfrequenzfeld hergestellt werden.

Ausgangsmaterial zur Herstellung aller Proben war kommerziell erhältliches stöchiometrisches $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver der Hersteller Hoechst GmbH und Solvay Barium Strontium GmbH. Die chemische Analyse beider Pulver ergab, daß das Solvay-Pulver yttriumreicher und bariumärmer war als das Hoechst-Pulver.

Die Herstellung der Proben zur Hochfrequenzcharakterisierung erfolgte über Pressen der Ausgangspulver und Sintern bei Temperaturen zwischen 920°C und 950°C. Um die supraleitenden Eigenschaften einzustellen, wurden die Proben in reiner Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C geglüht. Zur Herstellung des schmelztexturierten Materials wurden gesinterte Proben bis über den Schmelzpunkt erhitzt. Nach einer kurzen Haltezeit und einer sehr schnellen unregelmäßigen Ofenabkühlphase von 20 K zur Unterkühlung der Schmelze folgte eine Abkühlphase mit sehr langsamer Abkühlgeschwindigkeit von 0,5 K/h bis 1 K/h. Die Sauerstoffbeladung erfolgte wie beim Sintermaterial.

Zur Charakterisierung des Gefüges wurden verschiedene Methoden eingesetzt. Alle Proben wurden im Lichtmikroskop und im Rasterelektronenmikroskop mit EDX untersucht. Außerdem wurde an ausgewählten Proben eine Phasenanalyse mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie und im TEM durchgeführt.

Zur Bestimmung der Hochfrequenzeigenschaften standen verschiedene Resonatoren zur Verfügung, die eine Bestimmung des Oberflächenwiderstandes bei unterschiedlichen Frequenzen ermöglichten. Eingesetzt wurden ein Hohlraumresonator aus Kupfer zur Charakterisierung bei 10 GHz und ein offener Resonator zur orts aufgelösten Ermittlung des Oberflächenwiderstandes bei 145 GHz.

Sintermaterial

Die Sintertemperatur hatte Einfluß auf die Korngröße und auf die Form und Verteilung von Fremdphasen im Gefüge. Bei einer Sintertemperatur von 920°C mit einer Haltezeit von 10 h entstanden sehr kleine Körner mit einer mittleren Kornquerschnittsfläche von ca. 60 μm^2 . Mit steigender Sintertemperatur nahm auch die Korngröße zu. Sie erreichte ein Maximum bei den Proben, die bei 950°C und 10 h Haltezeit gesintert wurden. Die mittlere Querschnittsfläche bei diesen Proben betrug ca. 600 μm^2 .

Im Gefüge der Sinterproben wurden die Fremdphasen BaCuO_2 und CuO nachgewiesen. Bei den Proben, die bei 920°C gesintert wurden, lagen diese Fremdphasen feindispers verteilt im Gefüge vor. Infolge einer schmelzflüssigen Phase während des Sinterns bei Temperaturen von $\geq 930^\circ\text{C}$ bildeten diese Fremdphasen einen Belag auf der Kornoberfläche. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Proben aus beiden Pulvern bestand in Form einer yttriumreichen Korngrenzenphase (Y_2O_3) in den Proben aus Solvay-Pulver.

Die Ursache für das Auftreten aller Fremdphasen lag in der Pulverzusammensetzung. In beiden Pulvern wurde BaCuO_2 und CuO nachgewiesen. Das Auftreten von Y_2O_3 in den Proben aus Solvay-Pulver lies sich ebenfalls mit der Pulverzusammensetzung erklären, da dieses Ausgangspulver yttriumreicher war.

Bei der Untersuchung der HF-Eigenschaften im offenen Resonator bei 145 GHz wurde ein Einfluß des Gefüges auf den Oberflächenwiderstand deutlich. Die niedrigsten Werte im Restwiderstand bei 77 K (ca. 750 $\text{m}\Omega$) wiesen alle Proben auf, die bei 920°C gesintert wurden. Mit steigender Sintertemperatur nahm auch der Oberflächenwiderstand zu und erreichte bei den 950°C-Proben sein Maximum (ca. 1500 $\text{m}\Omega$). Auch bei den Messungen im Hohlraumresonator bei 10 GHz zeigte sich ein Einfluß des Gefüges auf die Hochfrequenzeigenschaften. Bereits im normalleitenden Zustand waren Abstufungen im Oberflächenwiderstand zu erkennen. Er lag bei den 950°C-Proben bei ca. 1200 $\text{m}\Omega$ und ist um den Faktor 2 geringer bei den Proben, die bei 920°C gesintert wurden. Diese Abstufung blieb bis in den supraleitenden Zustand erhalten. Auch hier wiesen die Proben mit dem höchsten Anteil an Korngrenzen im Gefüge die niedrigsten Werte im Oberflächenwiderstand mit ca. 20 $\text{m}\Omega$ auf. Zusätzlich wurde bei den Proben mit einer Sintertemperatur von $\geq 930^\circ\text{C}$ ein verbreiteter Übergang („Schulter“) vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand beobachtet. Dabei handelte es sich um eine spezifische Absenkung der Übergangstemperatur in den Korngrenzen.

Die Ursache sowohl für die höchsten Werte im Oberflächenwiderstand als auch für den verbreiterten Übergang von der Normalleitung zur Supraleitung bei den Proben mit höheren

Sintertemperaturen war die Belegung der Korngrenzen mit den Fremdphasen BaCuO_2 und CuO . Dieser Belag auf den Korngrenzen stellte eine Barriere für den supraleitenden Stromfluß dar und hatte einen größeren Einfluß auf die Hochfrequenzeigenschaften als die Korngröße.

Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte nur hochreines, stöchiometrisches $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver eingesetzt werden und das Sintern bei Temperaturen von $\leq 930^\circ\text{C}$ und nicht in CO_2 -haltiger Atmosphäre erfolgen. Bei diesen niedrigen Sintertemperaturen liegen die Fremdphasen noch feindispers verteilt vor und behindern dadurch den Stromfluß weniger.

Der Vergleich zwischen den Proben aus Solvay-Pulver und den Proben aus Hoechst-Pulver ergab, daß die Proben aus Solvay-Pulver das gleiche Hochfrequenzverhalten zeigten wie die Proben aus Hoechst-Pulver jedoch auf einem erhöhten Niveau des Oberflächenwiderstandes. Die Ursache für diese Erhöhung lag im Auftreten der yttriumreichen Phase an den Korngrenzen der Proben aus Solvay-Pulver. Das Y_2O_3 ist ein sehr guter Isolator und bewirkte den höheren Oberflächenwiderstand bei diesen Proben im Vergleich zu den Proben aus yttriumärmeren Hoechstpulver.

Schmelztexturiertes Material

Durch das Verfahren der Schmelztexturierung wurden Korngrößen im mm-Bereich erreicht. Dabei bestimmte die Abkühlgeschwindigkeit bei der langsamen Abkühlphase die Korngröße. Die Proben die mit 0,5 K/h abgekühlt wurden wiesen ungefähr doppelt so große Körner im Gefüge auf, wie die Proben, die mit 1 K/h abgekühlt wurden. Im Gegensatz zum Sintermaterial bestand bei den schmelztexturierten Proben keine Fremdphasenbelegung der Korngrenzen. Im Korninneren wurde die „grüne Phase“ (Y_2BaCuO_5) gefunden. Kupferoxid befand sich zwar an der Korngrenze, jedoch nicht als durchgehender Belag.

Durch die großen Körner ohne Fremdphasenbelegung wurde eine deutliche Verbesserung im Oberflächenwiderstand bei 10 GHz erreicht. Eine Verbreiterung des Überganges von der Normalleitung zur Supraleitung („Schulter“) wurde bei diesem Material nicht beobachtet.

Die Messungen im offenen Resonator bei 145 GHz zeigten, daß der Oberflächenwiderstand auf der Probenoberfläche nicht homogen war. Die Höhe des Oberflächenwiderstandes hing von der Orientierung der einzelnen Körner ab. Die niedrigsten Werte (ca. $200 \text{ m}\Omega$) wurden bestimmt in c-Achsen-orientierten Körner. Bei dieser Orientierung war ein Stromfluß in der (001)-Ebene gewährleistet. Aber auch Körner mit einer (100)- oder (010)-Orientierung wiesen

niedrige Werte im Oberflächenwiderstand auf. Entscheidend war die Richtung der c-Achse in Bezug auf das elektrische Feld im Resonator. Für einen niedrigen Oberflächenwiderstand mußte sich die c-Achse rechtwinklig zum elektrischen Feld befinden. Somit war ebenfalls ein Stromfluß in der (001)-Ebene möglich. Befand sich die c-Achse parallel zum elektrischen Feld im Resonator, wurde eine Erhöhung des Oberflächenwiderstandes um den Faktor 10 beobachtet. Die Anisotropie der elektrischen Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wurde selbst innerhalb eines Kornes (mit dem Eulerwinkel $\vartheta \neq 0$) bei der Dokumentation der transmittierten Leistung deutlich. Oftmals wurden zwei Peaks sichtbar, die von unterschiedlichen Orientierungen stammten. Beiträge der orthogonalen Orientierung waren frequenzmäßig abgesetzt, beeinflussten aber die Bestimmung des Oberflächenwiderstandes. Bei Körnern mit sehr kleinem ϑ konnte es zu einer Überlagerung der Peaks kommen, so das ein verbreiteter Peak entstand, der einen wesentlich höheren Oberflächenwiderstand vortäuschte.

Um Inhomogenitäten des Oberflächenwiderstandes auf der gesamten Probenoberfläche zu vermeiden, sollten die Proben nur ein Korn mit (001)-Orientierung aufweisen. Eine Möglichkeit der Herstellung solcher einkristalliner Proben besteht darin, während der Schmelztexturierung einen Einkristall als Saatkristall auf die Probe aufzusetzen. Dieser Einkristall aus einem höherschmelzenden Material kann durch Epitaxie der schmelztexturierten Probe seine Vorzugsorientierung aufprägen.

6 Literaturverzeichnis

- [Alt99] *E. Altshuler, R. Cobas, A. J. Batista-Leyva, C. Noda, L. E. Flores, C. Martinez:* Relaxation of the transport critical current in high- T_C polychristals. *Physical Review B*, 60, 5 (1999) 3673-3679.
- [Ase88] *T. Aselage, K. Keefer:* Liquidus relations in Y-Ba-Cu oxides. *J. Mater. Res.*, 3 (6) (1988) 1279-1291.
- [Ase94] *T. Aselage:* Occurrence of free CuO in $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ and its effect on melting and solidification. *Physica C*, 233 (1994) 292-300.
- [Ber00] *A. J. Berlinsky, D. A. Bonn, R. Harris, C. Kallin:* Microwave conductivity due to impurity scattering in a d-wave superconductor. *Physical Review B*, 61, 13 (2000) 9088-9094.
- [Ber92] *L. Bergmann, C. Schaefer:* Lehrbuch der Experimentalphysik: Festkörper. Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1992).
- [Bie92] *W. Bieger, G. Krabbes, U. Wiesner, M. Ritschel, J. Hauck, H. Altenburg:* Isothermal section in the system Y-Ba-Cu-O in the range 800 to 1000°C. Proceedings of Symposium A1 on High Temperature Superconductor Thin Films of the International Conference on Advanced Materials, Strasbourg 1991, Verlag North-Holland, Amsterdam (1992) 113-118.
- [Bou94] *A. Bourdillon, N. X. Tan Bourdillon:* High temperature superconductors: processing and science. Academic Press, Inc., Boston (1994).
- [Bre00] *A. Brendel, R. Heidinger:* Microstructural development and high frequency characterization of bulk $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductors. *Ceramics - Processing, Reliability, Tribology and Wear. EUROMAT99 - Volume12*, Verlag Wiley-VCH, Weinheim (2000) 235-240.
- [Buc90] *W. Buckel:* Supraleitung. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990).
- [Cha98] *H. Chaloupka:* HTSL-Filter für Mobilfunk-Basisstationen der 3. Generation. VDI-Technologiezentrum: Supraleitung und Tieftemperaturtechnik. Technologiezentrum Physik. Technologien, ISBN-Nr. 3-931384-26-8, Düsseldorf (1998) 232-235.

- [Che99] *W. M. Chen, S. S. Jiang, Y. C. Guo, S. X. Dou*: Development of twins in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductor. *Journal of Superconductivity*, Vol.12, No. 2 (1999) 421-426.
- [Cla90] *H. Claus, S. Yang, A. P. Paulikas, J. W. Downey, B. W. Veal*: Atomic short-range order in oxygen deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C*, 171 (1990) 205-210.
- [Cas67] *H. B. G. Casimir, J. Ubbink*: Der Skineffekt - Der Skineffekt bei hohen Frequenzen. *Philips Technische Rundschau*, 28. Jahrgang Nr. 7 (1967) 204-219.
- [Dik89] *P. Diko, K. Csach, J. Miškuf, V. Kavečansky*: Influence of heat treatment on the structure of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Journal of Material Science* 24 (1989) 1995-1998.
- [Exn86] *H. E. Exner*: Einführung in die quantitative Gefügeanalyse, DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel (1986).
- [Fee91] *R. Feenstra, D. K. Christen, C. E. Klabunde, J. D. Budai*: Role of oxygen vacancies in the flux-pinning mechanism, and hole-doping lattice disorder in high-current-density $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films. *Physical Review B*, 45, 13 (1991) 7555-7558.
- [Fee92] *R. Feenstra, D. P. Norton, J. D. Budai, D. K. Christen*: T_C - δ relations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films: effects of oxygen pressure during growth. *Mat. Res. Soc. Symp.*, 275 (1992) 101-106.
- [Fes02] *Ö. Festin, P. Svedlindh, Z. Ivanov*: Double superconducting transition in YBCO thin films. *Physica C*, 369 (2002) 295-299.
- [Fue93] *K. Fueki, Y. Idemoto*: Important role of nonstoichiometric oxygen in superconduction of oxids. *Advanced Materials*, 6 (1993) 287-292.
- [Fuj00] *H. Fujimoto, H. Kamijo*: Superconducting bulk magnets for magnetic levitation systems. *Physica C*, 335 (2000) 83-86.
- [Ger95] *C. Gerthsen*: Physik. 18. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg (1995).
- [Gri88] *E. Grimsehl*: Lehrbuch der Physik. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig (1988).

- [Hal89] *J. Halbritter*: Percolation in superconducting cuprates: Resistivity and critical currents. *International Journal of Modern Physics B*, Vol.3, No. 5 (1989) 719-723.
- [Hal90] *J. Halbritter*: RF residual losses, surface impedance and granularity in superconducting cuprates. *J. Appl. Phys*, 68 (12), (1990) 6315-6326.
- [Hal95] *J. Halbritter*: Granular superconductors and their intrinsic and extrinsic surface impedance. *Journal of Superconductivity*, Vol. 8 (1995) 691-703.
- [Hei89] *M. Hein, G. Müller, H. Piel, U. Klein, M. Peiniger*: Surface resistance of polycrystalline high T_C superconductors between 3 and 90 GHz. *Journal of Less-Common Metals*, 151 (1989) 71-76.
- [Hei91] *J. Heintz, M. Sanz, E. Marquestaut, J. Etourneau, J. Bonnet*: Influence of $BaCuO_2$ on the sintering and the properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ based ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 998-1002.
- [Hei92] *M. Hein*: Hochfrequenz-Eigenschaften granularer Hochtemperatur-Supraleiter. Dissertation, Bergische Universität GH Wuppertal (1992).
- [Hei93] *M. Hein, F. Hill, G. Müller, H. Piel, H. P. Schneider, M. Strupp*: Potential of polycrystalline YBCO layers for applications. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 3, No. 1 (1993) 1745-1748.
- [Hei99] *M. A. Hein*: High-temperature superconductor thin films at microwave frequencies. Springer Verlag, Heidelberg (1999).
- [Hei00] *M. Hein, T. Kaiser, G. Müller*: Surface resistance of epitaxial $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films on various substrates: Effects of pair condensation and quasiparticle scattering. *Physical Review B*, 61, 1 (2000) 640-647.
- [Her97] *J. S. Herd, D. E. Oats, J. Halbritter*: Identification and modeling of microwave loss mechanism in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 7, No. 2 (1997) 1299-1302.
- [Hyl89] *T. L. Hylton, M. R. Beasley*: Effect of grain boundaries on magnetic field penetration in polycrystalline superconductors. *Physical Review B*, 39, 13 (1989) 9042-9048.

- [Jack81] *J. D. Jackson*: Klassische Elektrodynamik. De Gryter, Berlin, New York (1981) 395-401.
- [Jae91] *E. Jaeger*: Hochtemperatur-Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Praktische Metallographie, 28 (1991) 634-648.
- [Jan96] *Wen-Jye Jang, Hatsumi Mori, Masaya Watahiki, Setsuko Tajima, Naoki Koshizuka, Shoji Tanka*: Structure analysis of the twin-free orthorhombic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals. Journal of Solid State Chemistry, 122 (1996) 371-375.
- [Kar93] *S. Karabashev, T. Wolf*: Reaction path during melt texturing of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Materials Letters, 16 (1993) 331-336.
- [Ker97] *S. Kern*: Mikrowellenheizsysteme- Grundlagen, Aufbau und Funktionsweise. Seminar Universität Karlsruhe (1997).
- [Kes98] *E. Keskin, A. Dierlamm, K. Numssen, A. Brendel, R. Heidinger, J. Halbritter*: Oberflächenimpedanz und Morphologie von gesintertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Vollmaterial. Frühjahrstagung der DPG, Regensburg, 23.-27.3 1998, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, R.6, Bd.33 (1998).
- [Kit63] *Kittel*: Introduction to solid state physics. John Wiley&Sons, Inc., London (1963).
- [Kle98] *M. Kleimaier*: Supraleitende Strombegrenzer. VDI-Technologiezentrum: Supraleitung und Tieftemperaturtechnik. Technologiezentrum Physikalische Technologien, ISBN-Nr. 3-931384-26-8, Düsseldorf (1998) 273-278.
- [Kra98] *H. J. Krause*: Prüfung von Flugzeugfelgen und Nietverbindungen mit SQUID-Sensoren. VDI-Technologiezentrum: Supraleitung und Tieftemperaturtechnik. Technologiezentrum Physikalische Technologien, ISBN-Nr. 3-931384-26-8, Düsseldorf (1998) 232-235.
- [Kru98] *J. Krupka, J. Mazierska*: Improvement of accuracy in measurements of the surface resistance of superconductors using dielectric resonators. IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 8, No. 4 (1998) 164-167.
- [Lan99] *J. Langhorn, P. McGinn*: Improved microstructural characteristics in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thick films prepared by a modified powder melt process route. Physica C, 312 (1999) 169-178.

- [Maj92] *P. Majewski, N. Rüffler, G. Petzow*: Phase equilibria and superconductivity in the system Y-Ba-Cu-O. *Z. Metallkd.*, 83 (1992) 866-870.
- [Meg62] *G. Megla*: Dezimeterwellentechnik. 5. Auflage, Verlag Berlin Union, Stuttgart (1962).
- [Mei92] *H. Meinke*: Taschenbuch der Hochfrequenztechnik. 5. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg (1992).
- [Mei34] *W. Meißner, S. Gorter, H. Casimir*: Bericht über neuere Arbeiten zur Supraleitfähigkeit. *Phys. Z.*, 35 (1934) 931-933.
- [Min00] *R. G. Mints, I. Papiashvili*: Self-generated magnetic flux in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ grain boundaries. *Physical Review B*, 62, 22 (2000) 15214-15220.
- [Mur92] *M. Murakami*: Processing of bulk YBaCuO. *Supercond. Sci. Technol.*, 5 (1992) 185-203.
- [Naz93] *S. Nazaré*: Texturing by zone melting and characterization of YBaCuO. *Advanced Materials*, 6 (1993) 447-450.
- [Nom88] *S. Nomura, H. Hisashi, K. Ando*: Phase diagram of the system $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - BaCuO_2 -CuO. *Journal of Crystal Growth*, 92 (1988) 682-686.
- [Num96] *K. Numssen, R. Schwab, T. Jacobs, R. Heidinger, J. Halbritter*: Temperature dependence of surface impedance $Z(T, \omega)$ and mean free path $l(T)$ of YBCO-superconductors. *Journal of Low Temperature Physics* Vol. 105 , Numbers 3,4 (1996) 1041-1046.
- [Oka02] *B. Okai, A. Ono, T. Mitsuhashi*: Preparation of overdoped superconducting $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{y+\Delta y}$ (R=Ln and Y) in a single phase. *Physica C*, 366 (2002) 164-168.
- [Peh88] *E. Pehl*: Mikrowellentechnik: Wellenleitung und Leitungsbausteine. Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg (1988).
- [Pet88] *R. L. Peterson, J. W. Ekin*: Josephson-junction model of critical current in granular $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors. *Physical Review B*, 37, 16 (1988) 9848-9851.

- [Pou91] *H. F. Poulsen, N. H. Andersen, H. Bohr, O. G. Mouritsen*: Relation between superconducting transition temperature and oxygen ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *Letters to Nature*, 349 (1991) 594-596.
- [Rai92] *W. Raith*: Festkörper. Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1992).
- [Ram65] *S. Ramo, J. R. Whinnery T. van Duzer*: Fields and waves in communication electronics. John Wiley & Sons, Inc., New York (1965).
- [Sal96] *K. Salama, S. Sathyamurthy*: Melttexturing of YBCO for high current applications. *Applied Superconductivity*, 4 (1996) 547-561.
- [Sal00] *K. Salama, M. Mironova, S. Stolbov, S. Sathyamurthy*: Grain boundaries in bulk YBCO. *Physica C*, 341-348 (2000) 1401-1405.
- [Sar94] *I. Sargankova, P. Diko, M. Timko, P. Slanko, S. Matas, M. Mihalik*: Influence of residual phases on the properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *IEEE Transactions on Magnetism*, Vol. 30 No. 2 (1994) 1181-1183.
- [Sat96] *S. Sathyamurthy A. Parikh, K. Salama*: Processing of polycrystalline HTS for high current transport applications. *Physica C*, 271 (1996) 349-355.
- [Sch99] *R. Schwab*: Ortsaufgelöste Untersuchung des Oberflächenwiderstandes von epitaktischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Dünnschichten mit Millimeterwellen. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1999).
- [Scha91] *W. Schatt*: Einführung in die Werkstoffwissenschaft. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1991).
- [Schu69] *D. Schulze*: Differentialthermoanalyse. Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1969).
- [Schu91] *H. Schumann*: Metallographie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1991).
- [Tal95] *J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hittermann, J. D. Jorgensen*: Generic superconducting phase behavior in high- T_C cuprates: T_C variation with hole concentration in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physical Review B*, 51, 18 (1995) 12911-12914.

- [Van95] *T. A. Vanderah, R. S. Roth and H. F. McMurdie*: Phase diagrams for high T_C superconductors II. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg Maryland (1995) 106.
- [Vel98] *A. Velichko, N. T. Cherpak, E. V. Izhyk, A. Y. Kirichenko, A. V. Moroz*: Microwave power dependent surface resistance of YBaCuO superconductors: material quality linkage. *Supercond. Sci. Technol.*, 11 (1998) 716-729.
- [Ven98] *O. G. Vendik, I. B. Vendik, D. I. Kaparkov*: Empirical model of the microwave properties of high-temperature superconductors. *IEEE Transactions on Microwave Techniques*, Vol. 46, No. 5 (1998) 469-478.
- [Wer98] *F. Werfel*: Supraleitende Magnetlager für Rotoren. VDI-Technologiezentrum: Supraleitung und Tieftemperaturtechnik. Technologiezentrum Physikalische Technologien, ISBN-Nr. 3-931384-26-8, Düsseldorf (1998) 347-350.
- [Whi95] *J. D. Whitler, R. S. Roth*: Phase diagrams for high T_C superconductors. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg Maryland (1995).
- [Wos90] *J. Wosik, R. A. Kranenburg, J. C. Wolfe, V. Selvamanickam, K. Salama*: Millimeter wave surface resistance of grain-aligned YBa₂Cu₃O_x material. *J. Appl. Phys.*, 69 (2), (1990) 874-879.
- [Wos93] *J. Wosik, L. M. Xie, J. Halbritter, R. Chau, A. Samaan, J. C. Wolfe, V. Selvamanickam, K. Salama*: Measurements of surface resistance of grain-aligned bulk material as a function of dc magnetic field ; weak link study. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 3, No. 1 (1993) 1432-1434.
- [Xu00] *Jin Xu, Yanrong Li, Bowan Tao, Xingzhao Liu, Hailing Wang*: YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films with low surface resistance prepared by self-template sputtering method. *Physica C*, 331 (2000) 67-72.
- [Zha93] *H. Zhang, H. Sato*: Universal relationship between T_C and the hole content in p-type cuprate superconductors. *Physical Review Letters*, 70, 11 (1993) 1697-1699.