

Synthese von Hochtemperatursupraleitern auf Basis wäßriger Lösungen zur Herstellung von Keramiken und dicken Filmen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Technischen Wissenschaften

eingereicht von

Peter L. Steger

angefertigt am Institut für Experimentalphysik
Abteilung Angewandte Physik der
Technisch Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johannes Kepler Universität Linz

Eingereicht bei:

o.Univ.Prof. Dr. Dieter Bäuerle
o.Univ.Prof. Dr. Gerhard Gritzner

1. Begutachter
2. Begutachter

Linz, Dezember 1994

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit sowie in den Jahren meiner Dissertation unterstützt haben.

Bei Herrn Prof. Dr. Dieter Bäuerle bedanke ich mich für die vielfältige Unterstützung sowie den gewährten Freiraum, in welchem ich meine Ideen und Vorstellungen umsetzen durfte. H.Fillunger und S.Gründorfer von ELIN danke ich für Ihr Interesse an meinen Arbeiten, die zahlreichen Diskussionen sowie Ihrem Engagement für die finanziellen Unterstützungen.

Allen Mitgliedern der Abteilung für Angewandte Physik danke ich für das angenehme Arbeitsklima, ihre Diskussionsbereitschaft und Hilfe. Besonderer Dank gilt hierbei F. Fölser, S. Proyer und E. Stangl für ihre Unterstützung meiner Experimente und der Literatursuche. Meinem Diplomanden und Gastmitarbeitern C. Angerhofer, A. Gunasekaran und X.L. Wang möchte ich für ihr Interesse und die vielen Diskussionen danken. Nicht vergessen möchte ich aber auch das "Nichtwissenschaftliche Personal" unserer Abteilung, welches mir bei der Lösung meiner "Problemchen" immer gerne zur Seite stand.

Abschließend möchte ich meiner Lebensgefährtin Claudia meinen herzlichen Dank für Ihre moralische Unterstützung und Geduld während der letzten Jahre aussprechen.

Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation beschreibt die Anwendung von naßchemischen Methoden zur Herstellung von keramischen Hochtemperatursupraleitern der Y-123 Familie sowie deren Charakterisierung.

Es wird gezeigt, daß durch geeignete Prozeßführung in den Systemen RE-Ba-Sr-Cu-O (RE = Dy und Gd) sowohl die orthorhombische als auch tetragonale Phase mit nahezu identischen chemischen und physikalischen Eigenschaften synthetisiert werden können. Daraus wird der Schluß abgeleitet, daß das Auftreten von Supraleitung nicht an die Existenz der orthorhombischen Phase gebunden ist.

Weiters wird ein Verfahren auf Basis der Vernetzung von Acetaten unter der katalytischen Wirkung von Weinsäure vorgestellt, welches sehr feine Pulver (Korngröße deutlich unter 1 μm) mit sehr guten Eigenschaften liefert. Durch Anwendung dieses Verfahrens im System Y-124 kann das Problem der konkurrierenden Zersetzung von Y-124 und BaCO_3 bei Temperaturen über 850 °C gelöst und somit die Synthese von Y-124 bereits bei 710 °C bei 1 bar erreicht werden. Durch das Aufsprühen dieser Sol-Gel-Lösung auf heiße Substratoberflächen wird gezeigt, daß die Herstellung dicker keramischer Filme mit guten supraleitenden Eigenschaften bei direkter Kalzination auf dem Substrat möglich ist. Die Beschreibung der ermittelten Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte erfolgt anhand des S-N-S sowie des "Flux-Creep" Modelles.

Abstract

The present work describes the production and characterisation of ceramic High-Tc-materials of the Y-123 family on the basis of wet chemical processes.

It will be shown that appropriate processing within the systems RE-Ba-Sr-Cu-O (RE = Dy and Gd) will lead to samples of both orthorhombic and tetragonal structure with similar chemical and physical properties. Evidence will be given that the orthorhombic structure is not a fundamental element for superconductivity.


On the basis of acetates by catalytic help of tartaric acid a new sol gel process will be presented, which gives very fine powders (grain sizes less than 1 μm) of good quality. The application of this process can solve the problem of competitive decomposition of Y-124 and BaCO_3 within the system Y-124. Therefore the synthesis of the Y-124 phase can be achieved at 710 °C at 1 bar.

Spraying of diluted gels on heated substrates will show that the production of thick ceramic films with good superconducting properties just by calcination only at the substrate surface is possible. The temperature dependence of the critical current density will be investigated with the S-N-S and "flux creep" models.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich diese Dissertation selbständig angefertigt und keine anderen Hilfsmittel als die in der Arbeit angegebenen verwendet habe.

Linz, den 21. Oktober 1994

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Peter L. Steger', is written over a horizontal dotted line.

Peter L. Steger

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation	1
2. Struktur und Sauerstoffordnung	2
2.1 Vom Perovskit zum Y-123	2
2.2 Sauerstoffgehalt und Sprungtemperatur	5
2.3 Der orthorhombisch-tetragonale Phasenübergang	6
2.4 Ist dieser Phasenübergang zwingend notwendig ?	8
2.5 Zusammenfassung	16
3. Verfahren zur Herstellung von keramischen Supraleitern	17
3.1 Die Festkörperreaktion	17
3.2 Die Methode der Kofällung	22
3.3 Sol-Gel Prozesse	27
3.4 Herstellung von Gelen auf der Basis von Acetaten	30
3.5 Zusammenfassung	41
4. Herstellung dicker Filme	42
4.1 Übersicht über supraleitende Filme	42
4.2 Dicke supraleitende Filme auf der Basis von Acetatgelen	45
4.3 Filmherstellung mit partiellem Schmelzen	54
4.4 Herstellung von Filmen mit Hilfe des Strahlungssofens	60
4.5 Strukturierung der Filme und Bestimmung der kritischen Stromdichte	68
4.6 Zusammenfassung	79
5. Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit	80
6. Referenzen	82
7. Literaturliste	89

1. Motivation

Durch die Entdeckung der Supraleitung im System La-Ba-Cu-O durch Bednorz und Müller [1] im Jahre 1986, wurde die Tür zur einer vollkommen neuen Forschungsrichtung aufgestoßen, die große Anforderungen an die Materialwissenschaft stellte. Die phasenreine Synthese dieser ternären und quaternären Systeme mit einer Vielzahl von Fremd- und Sekundärphasen mit teilweise vollkommen anderen Eigenschaften ist eine Herausforderung an alle Materialwissenschaftler im Grenzbereich zwischen Chemie und Physik. Demzufolge wurde auch eine Vielzahl von unterschiedlichen Synthesewegen entwickelt bzw. adaptiert.

Ziel war es neue Verfahren auf der Basis naßchemischer Prozesse zu entwickeln und zu untersuchen, welche eine vereinfachte, schnellere und billigere Möglichkeit zur Synthese dieser supraleitenden Kupferoxide ermöglicht. Diese Verfahren sollten jedoch so flexiblen sein, daß sie die Herstellung unterschiedlichster Formen wie Massivkeramiken und auch dicken Schichten mit entsprechend guten supraleitenden Eigenschaften ermöglichten.

In diesem Sinne gliedert sich die vorliegende Arbeit in mehrere Kapitel. Nach einer kurzen Einführung in die Struktur der Hochtemperatursupraleiter, am Beispiel ihres bekanntesten Vertreters, dem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ wird auf die unterschiedlichen Verfahren der Herstellung von Hochtemperatursupraleiter in Form von keramischen Formkörpern eingegangen. Besonderes Augenmerk soll dabei auf die Methoden der Kofällung sowie des Sol-Gel-Prozesses auf Basis organischer Gerüstbildner gelegt werden. Aufbauend auf letzteres Verfahren wird im Kapitel vier die Herstellung von dicken supraleitenden Schichten auf Yttrium-stabilisierten Zirkonoxidkeramiken beschrieben. Den Abschluß bildet die Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften dieser Schichten mit Schwerpunkt auf der Bestimmung der Übergangstemperatur und kritischen Stromdichte.

2. Struktur und Sauerstoffordnung

2.1 Vom Perowskit zum Y-123

Nicht ganz ein Jahr nach der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung im System La-Ba-Cu-O durch Bednorz und Müller [1] folgte die Entdeckung von Supraleitung im System Y-Ba-Cu-O mit einer Übergangstemperatur von 90 K durch Wu et.al. [2]. Dieses Material zeigte einige sehr interessante Besonderheiten, wodurch es in den folgenden Jahren zum wohl am meistuntersuchten Hochtemperatursupraleiter wurde. Die kristallographische Einheitszelle des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ wurde mittels Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugung sowie hochauflösender Elektronenmikroskopie exakt bestimmt und vermessen [3-9]. Daraus ergab sich eine perowskitartige Struktur in welcher drei Einheitswürfel der Perowskitbasisstruktur (Figur 2.1) übereinander gestapelt sind. In der Perowskitstruktur (allgemeine Formel ABO_3) liegen zwei Kationenpositionen vor, welche sich in ihrer Koordinationssphäre und Größe unterscheiden.

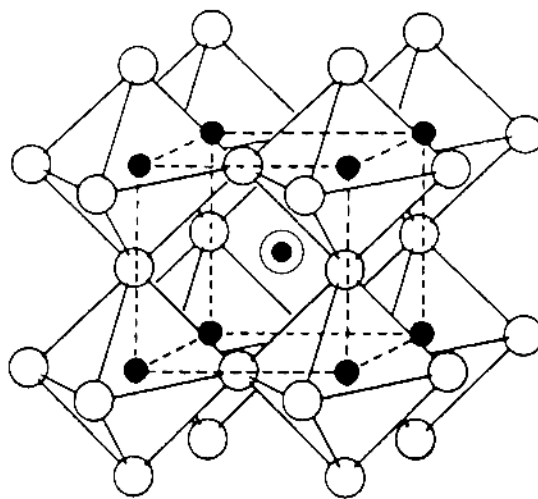


Fig. 2.1: Ideale Perowskitstruktur ABO_3 , \odot A-Ion, \bullet B-Ion, \circ O-Ion, nach [10]

Die A-Position liegt hierbei im Zentrum eines Käfigs aus Sauerstoffoktaeder, welche über ihre Eckpunkte miteinander verknüpft sind. Im Zentrum dieser Sauerstoffoktaeder liegt die B-Position, welche von den kleineren Kationen eingenommen wird.

Infolge ihrer Größen und der bevorzugten Koordinationszahlen wurden die Kationen des Y-Ba-Cu-O Systems nun so angeordnet, daß die Cu-Ionen die B-Positionen mit der Koordinationszahl 6 und die Y bzw. Ba-Ionen die A-Position mit der Koordinationszahl 12 einnehmen. Ausführliche röntgenographische Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß im supraleitenden System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ andere Koordinationszahlen vorliegen. So weisen die A-Positionen Koordinationszahlen von nur 8 (mittlerer Block) bzw. 10 auf, während die B-Positionen die Koordinationszahlen 5 (mittlerer Block) und 4 zeigen. Daraus ergibt sich eine ideale Struktur, welche in Figur 2.2 wiedergegeben ist.

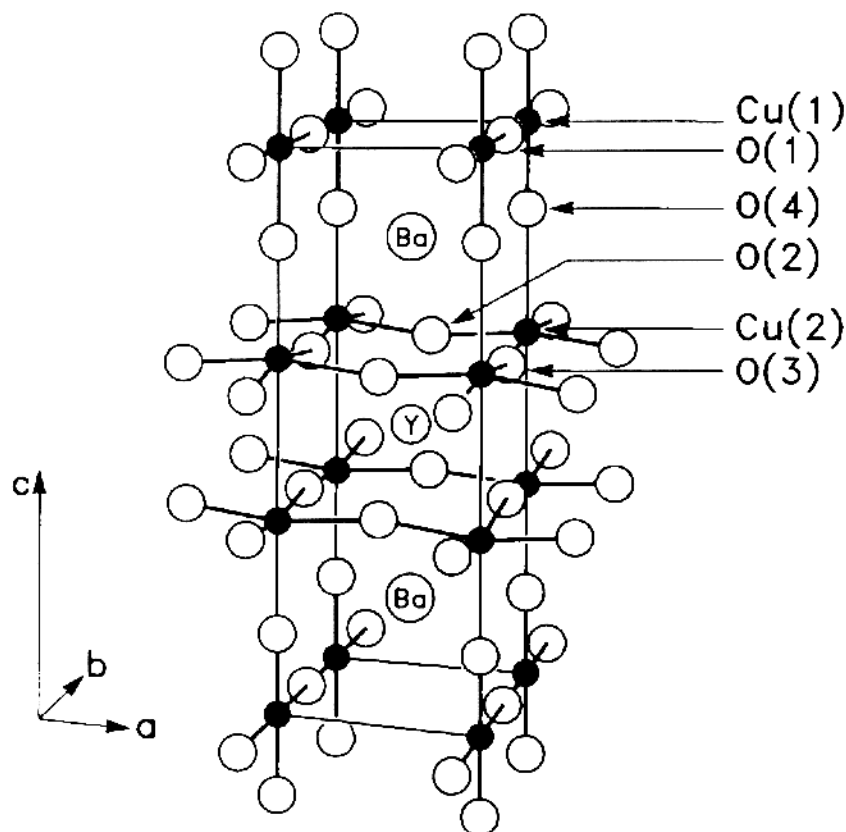


Fig. 2.2: Struktur der Y-123 Elementarzelle mit Sauerstoffgehalt 7, nach [12]

Zur vereinfachten Beschreibung dieser Struktur sollen im Folgenden die einzelnen Sauerstoff- und Kupferpositionen, wie in Figur 2.2 angegeben, durchnummeriert werden. Demnach kann man in den Y-123 Strukturen zwei grundsätzliche Cu-Positionen unterscheiden:

Cu(1) ... Basisebenen ("basal plane") mit der Koordinationszahl 4

Cu(2) ... (Zentral-) Ebenen mit der Koordinationszahl 5

Auffallend an dieser Struktur ist die quadratisch planare Koordination der O-Ionen um die Cu(1) Position, welche infolge ihrer kettenförmigen Anordnung entlang der b-Achse auch als Ketten ("linear chains") bezeichnet wird. Demgegenüber sind die 5-fach koordinierten Cu(2)-Ionen in Form von quadratischen Pyramiden so angeordnet, daß ihre Spitzen die Verbindung zwischen den Cu-Ketten und der zentralen Ebene bilden.

Berücksichtigt man lediglich die stabilsten Valenzen der einzelnen Ionen (Cu^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} und O^{2-}) so erhält man eine theoretische Sauerstoffstöchiometrie von 6.5, was einem Sauerstoffdefizit von 0.5 gegenüber der idealen Struktur entspricht. Diese Struktur kann durch ein Übergitter aus zwei Einheitszellen beschrieben werden, in welchem die O(1) Position nur halb besetzt sind (Figur 2.3). Um die ideale Struktur mit O_7 beschreiben zu können wird angenommen, daß ein Drittel der Cu-Ionen als Cu^{III} Ionen vorliegen.

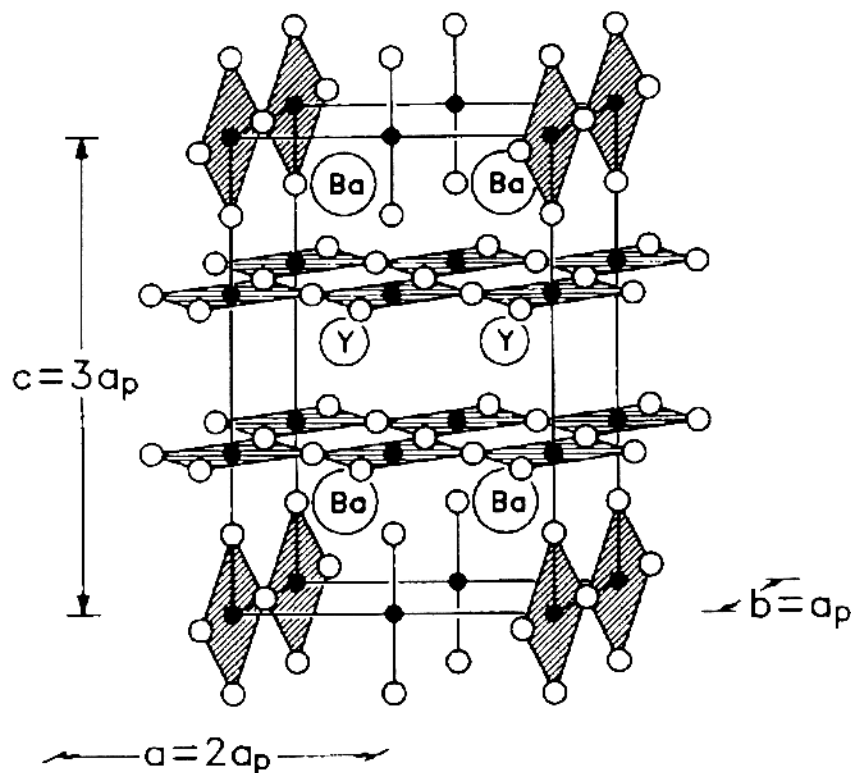


Fig. 2.3: Struktur der Y-123 Elementarzelle mit Sauerstoffgehalt 6.5 als Übergitter, nach [12]

2.2 Sauerstoffgehalt und Sprungtemperatur

Rietveld Berechnungen von Daten aus der Neutronenbeugung an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Proben mit reduziertem Sauerstoffgehalt ($0 \leq \delta \leq 1$) zeigten, daß der Sauerstoff vorwiegend aus der O(1)-Position in den Ketten ausgebaut wird [18]. Durch geeignete Prozeßführung kann man eine vollständige Entfernung der O(1)-Ionen ($\delta = 1$) und somit eine lineare Zweifachkoordination mit einwertigen Cu-Ionen an der Cu(1)-Position bei Zusammenbruch der Kettenstruktur erreichen (Figur 2.3). Hierbei ist zu bemerken, daß sich mit sinkendem Sauerstoffgehalt auch die relativen Positionen der einzelnen Ionen zueinander verändern [11][14]. Insbesondere beobachtet man eine Verlängerung des Bindungsabstandes zwischen dem Cu(2) und dem O(4) während sich der Bindungsabstand zwischen dem Cu(1) und dem O(4) verkürzt. Als direkte Konsequenz ergibt sich eine Abschwächung der Kopplung zwischen den Ketten und Ebenen infolge einer Einheitszellenverlängerung entlang der c-Achse.

Betrachtet man das Ladungsgleichgewicht im System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ so erkennt man, daß unter Berücksichtigung der stabilsten Valenzen der einzelnen Ionen (Y^{3+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} und O^{2-}) ein Überschuß an negativer Ladung vorliegen müßte. Die quadratisch planare Struktur innerhalb der Ketten führt jedoch zu einer Aufspaltung der d-Zustände des Cu-Iones im Ligandenfeld der O-Ionen, was sich in einer Stabilisierung des dreiwertigen Valenzzustandes in der Cu(1) Position äußert. Somit können in dieser Position, je nach Gesamtsauerstoffgehalt des Systems, drei verschiedene Cu-Valenzen von +III bis +I auftreten. Infolge ihrer bevorzugten Koordinationssphären werden die Cu^{I} (2-fach koordiniert) und Cu^{III} -Ionen (4-fach koordiniert) an der Cu(1) und die Cu^{II} -Ionen (5-fach koordiniert) an der Cu(2)-Position lokalisiert [15].

Betrachtet man den Verlauf der Sprungtemperaturen in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt und somit auch von der Cu-Valenz, so erhält man zwei Plateaus mit 90 und 60 K bei O_7 bzw. $\text{O}_{6,5}$ (Figur 2.4) [11][16]. Beide Werte entsprechen den bereits oben beschriebenen geordneten O-Strukturen. Eine Abweichung von diesen beiden idealen Stöchiometriewerten resultiert jeweils in einer deutlichen Veränderung der elektrischen Eigenschaften des Systems. Die in Figur 2.4 angeführte "Bond valence sum" an der Cu(2) Position stellt ein Maß für die Bindungsstärken und somit auch für die Kopplung zwischen den Ketten und den Ebenen dar. Man erkennt eine deutliche Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften des Systems von der Kopplung zwischen diesen beiden Struktureinheiten. Allerdings kann die Reduktion des Sauerstoffgehaltes und die damit verbundene kontinuierliche Ladungsveränderung in den Ketten das Auftreten von Unstetigkeiten in Form der beiden Plateaus nicht erklären.

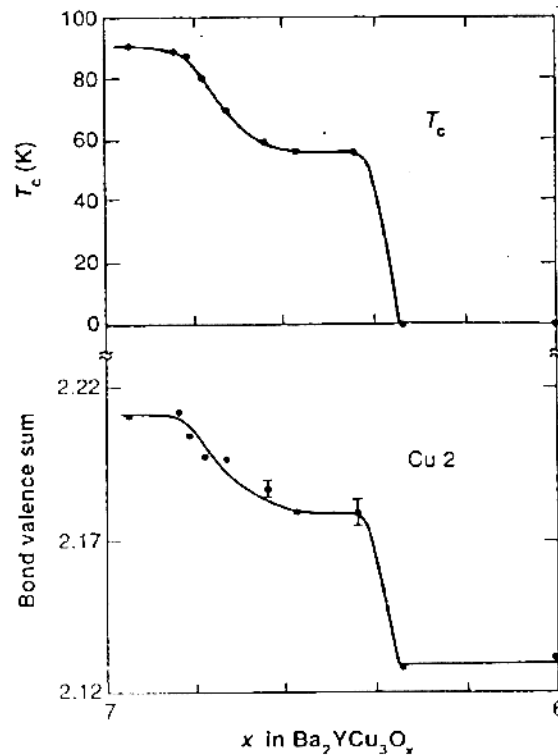


Fig. 2.4: Sprungtemperatur als Funktion des Sauerstoffgehaltes, nach [16]. Die "Bond valence" s berechnet sich hierbei nach $s = \exp((R_0 - R) / B)$ wobei R_0 und B für viele Bindungstypen tabellierte Konstanten sind. R ist die aus der Strukturanalyse bestimmte Bindungslänge [17].

2.3 Der orthorhombisch-tetragonale Phasenübergang

Neben diesen elektronischen Effekten wird der Verlust der supraleitenden Eigenschaften auch von einem orthorhombisch-tetragonalen Phasenübergang begleitet. Während die 90 K-Phase infolge ihrer regelmäßigen O-Anordnung eine orthorhombische Struktur der Raumgruppe P2mm aufweist, ist die nicht supraleitende Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ tetragonal. In situ Neutronenbeugungsuntersuchungen zeigten, daß ab ca. 400°C zu einem signifikanten Ausbau des O(1)-Sauerstoffes auftritt, welcher sich dann teilweise wieder in der Basis-Ebene entlang der b-Achse einordnet [18]. Dies führt mit steigender Temperatur bei sinkendem Sauerstoffgehalt zu einer statistischen Verteilung des Sauerstoffes entlang der a- und b-Achse und somit zu dem beschriebenen orthorhombisch-tetragonalen Phasenübergang (Figur 2.5).

Durch schnelles Abkühlen ("quenchen") können die jeweiligen Hochtemperaturzustände auch bei Raumtemperatur stabilisiert und dort dann untersucht werden. Trägt man nun die Gitterparameter über dem Sauerstoffgehalt auf, so kommt es infolge der bereits oben

beschriebenen Veränderungen der Ionenabstände zu einer Verlängerung der a- und c-Achse sowie zu einer Verkürzung der b-Achse. Diese Veränderungen sind jedoch nicht stetig, sondern zeigen einen abrupten Übergang von orthorhombisch nach tetragonal im Bereich von $O_{6.4}$, welcher mit einem sprunghaften Anstieg des Einheitszellenvolumens gekoppelt ist [11]. Dieser Übergang deckt sich exakt mit dem oben beschriebenen Verhalten der Sprungtemperatur und der Bindungsstärken.

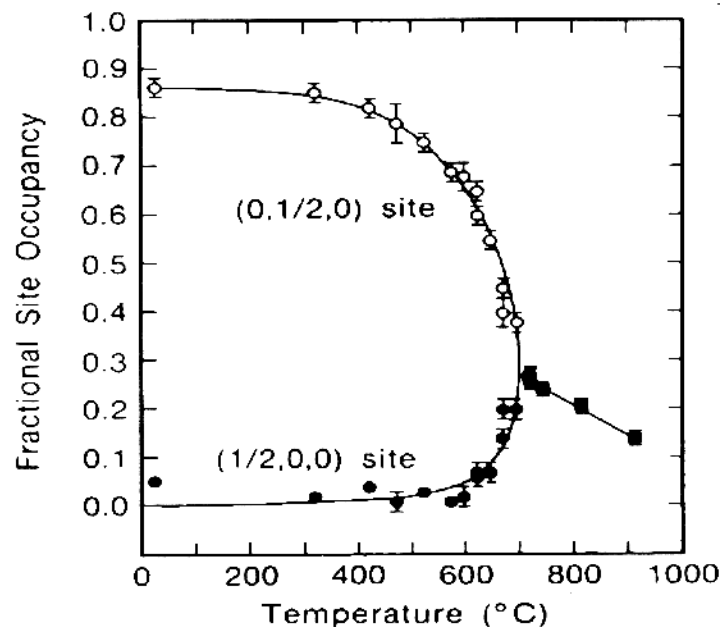


Fig. 2.5: Orthorhombisch-tetragonaler Phasenübergang infolge statistischer Verteilung des Sauerstoffes in der Basis-Ebene, nach [18]

Poulsen und Jorgensen versuchten dieses strukturelle Verhalten durch Computersimulationen der Sauerstoffordnung auf der Basis eines zweidimensionalen anisotropischen Nächste-Nachbarn-Gitter-Gas Models ("two-dimensional anisotropic next-nearest-neighbour lattice-gas" ASYNNNI-model) zu beschreiben [18][19]. Ihre Ergebnisse deckten sich bemerkenswert gut mit den bekannten experimentellen Daten und schlossen auf die Existenz von Clustern, in denen die Sauerstoffionen geordnet sind. Nur wenn diese Cluster eine minimale Größe überschreiten können sie einen Beitrag zum Ladungstransfer von den Ketten in die Ebenen leisten und somit Supraleitung induzieren. Das Auftreten der beiden Plateaus wurde durch die Überlagerung von zwei unterschiedlichen Clustergrößen Ortho I (4x4 mit je 2 besetzten und 2 unbesetzten Positionen) und Ortho II (8x8 mit je 2 besetzten und 6 unbesetzten Positionen) mit den Sprungtemperaturen von 90 und 60 K erklärt. Die Grundvoraussetzung für das Auftreten von Supraleitung in diesem Modell ist die Existenz einer zumindest lokalen orthorhombischen Symmetrie.

2.4 Ist dieser Phasenübergang zwingend notwendig ?

In der Serie $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, welche zur selben strukturellen Familie wie die Y-123 Phase gehört, wurde die Y-Position durch Elemente aus der Gruppe der seltenen Erden ("rare earths", La und die gesamte Lanthanoidenserie) substituiert. Diese Substitution allein ergab keine signifikante Veränderung in den supraleitenden Eigenschaften, obwohl die Gitterstruktur infolge der unterschiedlichen Ionenradien deutlich variiert werden konnte [20][21]. Erst wenn man die Ba-Ionen teilweise durch Strontium zu substituieren beginnt, beobachtet man ein stetiges Absinken der Sprungtemperatur und wiederum das Auftreten eines orthorhombisch-tetragonalen Phasenüberganges [22][25]. Allerdings fand man in diesen Systemen keine deutlichen Unstetigkeiten in den Sprungtemperaturen im Bereich des Phasenüberganges.

Um die Frage nach der Signifikanz der O-Ordnung, der damit verbunden orthorhombischen Symmetrie und dem Auftreten von Hochtemperatursupraleitung zu klären, suchten wir nach einem System, in dem alle Strukturelemente des Y-Ba-Cu-O Systems enthalten sind und sich sowohl die orthorhombische als auch tetragonale Phase bei gleicher O-Stöchiometrie herstellen läßt. Ausgehend von Substitutionsexperimenten an der Y-Position wurde die Substitution der Ba-Position durch Sr im System Gd-Ba-Sr-Cu-O variiert und die auftretenden strukturellen und elektrischen Veränderungen untersucht.

Zur Herstellung der Proben wurde die Methoden der Kofällung als Oxalate gewählt, welche im Kapitel 2 näher besprochen wird. Die Ausgangskemikalien $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sowie die Oxalsäure lagen alle zumindest in der Reinheitsstufe 99.9% vor. Nach dem Fällern der Mischoxalate in einer 1:1 Mischung aus Wasser und Ethanol wurde die Mischung für weitere 3 Stunden gerührt und dann 6 Stunden sedimentiert. Nach dem Dekantieren und Abfiltrieren der festen Oxalate wurden diese getrocknet und anschließend in einem Mörser zu einem feinen Pulver gebrochen. Zur Herstellung der gewünschten supraleitenden Phase wurde das getrocknete Mischoxalat zuerst kalziniert, in einer Achatmühle ca. 30 Minuten zwischengemahlen, zu Zylindern (\varnothing 13 mm, h 3 mm) verpreßt und anschließend gesintert und zur Einstellung der Sauerstoffkonzentration unter Sauerstoff geglüht ("annealen"). Hierbei wurden die in Tabelle 2.1 beschriebenen Temperaturprofile angewendet.

Die einstündige Haltephase bei 90°C im Sinterschritt bezieht sich auf die notwendige Trocknung infolge der Zugabe eines Preßhilfsmittels auf wäßriger Basis. Die gesinterten und annealten Pellets wurden mittels Röntgenbeugung auf ihre Phasenreinheit und die Gitterstruktur hin untersucht. Mit Hilfe eines Computerprogrammes wurden die Gitterparameter nach der Methode des "Least Square Fits" berechnet. Hierbei wurden für jene Proben, welche im Übergangsbereich zwischen orthorhombisch nach tetragonal liegen, die

Gitterparameter für beide Systeme berechnet und das Ergebnis mit der besseren Korrelation übernommen (Figur 2.6).

Kalzinieren (Luft)	Sintern (Luft)	Annealen (O ₂ -Strom)
300°C/h → 300°C	100°C/h → 90°C, 1 ^h halten	300°C/h → 650°C, 10 ^h halten
100°C/h → 450°C	300°C/h → 950°C, 20 ^h halten	60°C/h → Raumtemp.
300°C/h → 950°C, 5 ^h halten	300°C/h → 650°C	
300°C/h → 650°C	60°C/h → Raumtemp.	
60°C/h → Raumtemp.		

Tab. 2.1: Temperaturprofile der Herstellung von Gd-Ba-Sr-Cu-O Proben

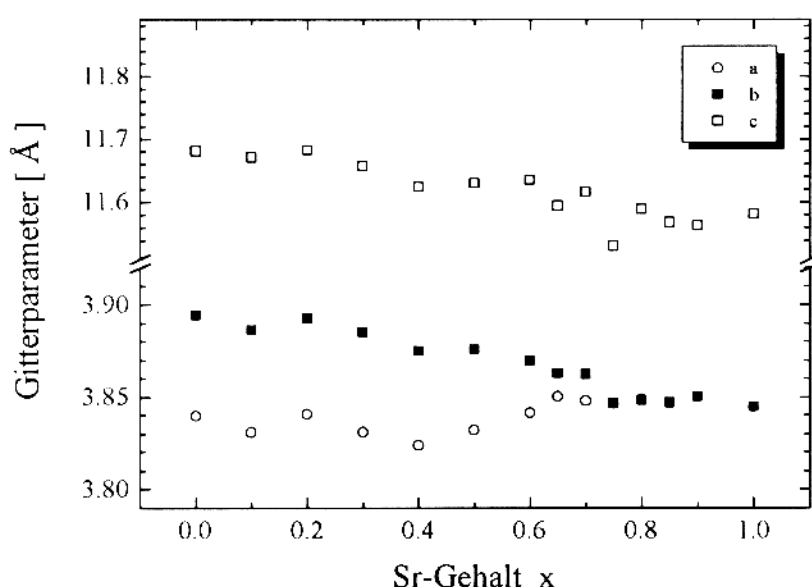


Fig. 2.6: Gitterparameter im System $\text{GdBa}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{O}_{7-\delta}$ als Funktion des Sr-Gehaltes x

Man erkennt deutlich, daß ab einem Sr-Gehalt von 0.70 die Gitterstruktur nach tetragonal kippt während die c-Achse sich stetig von 11.68 auf 11.56 Å verkürzt. Versucht man die Substitution des Ba durch Sr über das Verhältnis 1:1 hinaus zu erreichen, kollabiert das Gitter ca. bei $x = 1.2$ und es treten Sekundärphasen auf. Bemerkenswert hierbei ist, daß die Sprungtemperatur mit steigendem Sr-Gehalt zwar bis auf ~73 K absinkt, die erwartete Unstetigkeit im Bereich des orthorhombisch-tetragonalen Phasenüberganges jedoch nicht auftritt (Figur 2.7). Die aus dem allgemeinen Trend herausfallenden Sprungtemperaturwerte

(Proben $x=0.3$, $x=0.75$) sind auf Sauerstoffdefizite zurückzuführen. Die Ursache für die erhöhte Sprungtemperatur der Probe $x=0.80$ konnte nicht geklärt werden.

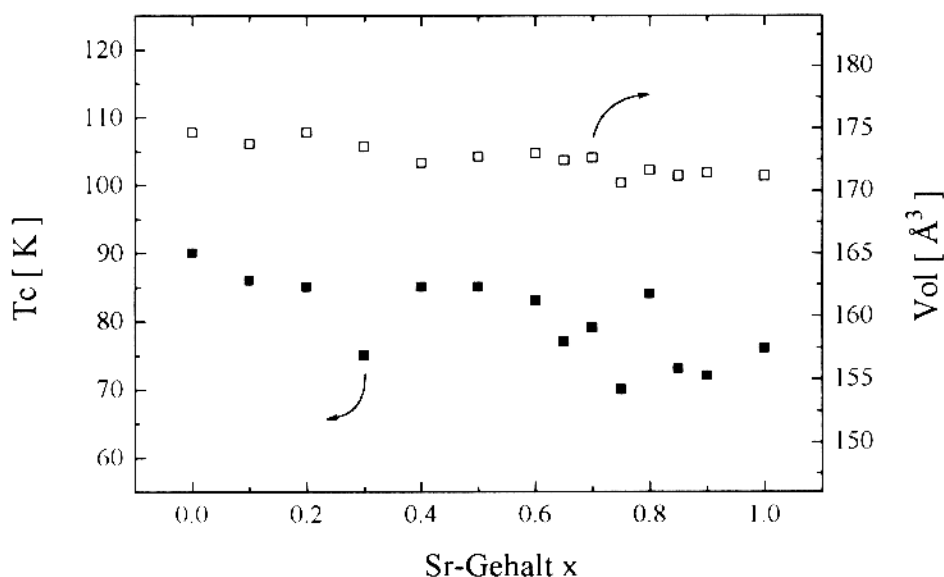


Fig. 2.7: Volumen der Elementarzelle sowie Sprungtemperatur ($R = 0$) im System $\text{GdBa}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{O}_{7-\delta}$ als Funktion des Sr-Gehaltes x

Diese Absenkung der Sprungtemperatur wurde auch von anderen Gruppen beobachtet und zeigt eine signifikante Abhängigkeit vom verwendeten Zentralion ($\text{Lu} \Rightarrow 54 \text{ K}$, $\text{Tm} \Rightarrow 70 \text{ K}$, $\text{Dy} \Rightarrow 83 \text{ K}$) [25].

Untersuchungen der Leitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffgehaltes zeigten ein deutlich differenziertes Verhalten gegenüber der reinen Y-123 Phase. Im Falle des $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sank die Sprungtemperatur bis $\delta \approx 0.11$ stark ab, wobei gleichzeitig der metallische Charakter der Proben im Temperaturbereich über T_c in einen isolierenden überging. Unter diesem Grenzwert von $\delta \approx 0.11$ zeigen die Proben halbleitende Eigenschaften mit einem überlagerten supraleitenden Übergang bei $T_{\text{on}} \approx 30 \text{ K}$ und $T_{\text{co}} \approx 15 \text{ K}$. Figur 2.8 zeigt diese Abhängigkeiten sehr deutlich. An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_7$ eine tetragonale Struktur besitzt. Mit steigendem δ beginnen sich die Gitterparameter von $a = 3.833 \text{ \AA}$, $c = 11.518 \text{ \AA}$ nach $a = 3.849 \text{ \AA}$, $c = 11.542 \text{ \AA}$ bei $\delta \approx 0.45$ zu verschieben. Man erkennt auch, daß es zu einem fast exponentiellen Abfall der Sprungtemperatur infolge des Sauerstoffausbaues kommt, wobei keine Plateaubildung, wie dies beim reinen Y-123 der Fall ist (siehe Figur 2.4) zu beobachten war. Dies läßt bereits darauf schließen, daß im substituierten System $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$, trotz vergleichbarer struktureller Eigenschaften mit der Y-123 Phase, die supraleitenden Eigenschaften nach einem zumindest modifizierten Mechanismus bestimmt werden.

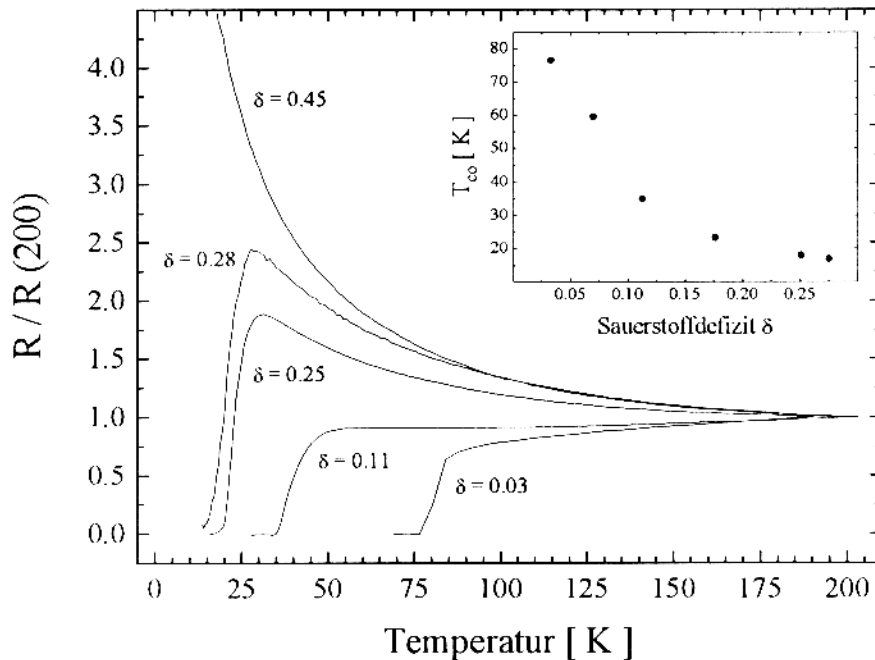


Fig. 2.8: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Proben von der Temperatur und vom Sauerstoffgehalt. Im Inlet sind die zugehörigen Sprungtemperatur als Funktion des Sauerstoffdefizites dargestellt.

Bei diesen Experimenten fiel auch auf, daß einige Proben selbst bei einem Sr-Gehalt von 1.0 noch immer eine orthorhombische Struktur zeigten. Anfangs wurde dies als Folge möglicher Fehler in der Herstellung der Ausgangsmaterialien für die Proben interpretiert (unvollständige Fällung des Strontiums als Sr-Oxalat), bis sich ähnliche Effekte auch im System Dy-Ba-Sr-Cu-O zeigten. Da hierbei jedoch die Methode der Festkörperreaktion anstelle der Kofällung angewendet wurde, konnte ein systematischer Fehler ausgeschlossen werden und wir begannen dieses Phänomen näher zu untersuchen [26].

Die benötigten $\text{DyBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Proben wurden durch Mischen der stöchiometrischen Mengen von Dy_2O_3 , BaCO_3 , SrCO_3 und CuO (alle Reinheiten $> 99.9\%$) in einer Achatmühle und nachfolgendes Verpressen zu Pellets hergestellt. Nach dem Kalzinieren in Luft bei 940°C für 24 Stunden wurden die Proben langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut aufgemahlen sowie mit einem Druck von 800 MPa zu Pellets mit einem Durchmesser von 13 mm verpreßt. Diese wurden dann unter Sauerstoff bei 940°C erneut 24 Stunden gesintert und mit einer Rate von 100°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Dieser Probensatz soll in der Folge als Dy(T) bezeichnet werden. Einige Proben wurden erneut auf 940°C aufgeheizt und dort für zwei Stunden gehalten. Anschließend wurden sie durch direkte Entnahme aus dem

heißen Ofen auf Raumtemperatur abgeschreckt und unter Sauerstoff erneut auf 650°C aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von zwei Stunden wurden die Proben langsam mit einer Rate von 100°C/h abgekühlt. Dieser Probensatz wird als Dy(O) bezeichnet.

Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte analog zu den schon oben beschriebenen Untersuchungen im Gd-Ba-Sr-Cu-O System. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Proben wurde in einer computergesteuerten Anlage nach der 4-Punkt Methode im Temperaturbereich von 30 bis 300 K bestimmt. Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes wurde die Methode der iodometrischen Titration angewendet in welcher der Cu^{3+} -Gehalt indirekt über I_2 bestimmt wird [27][28]. Zusätzlich wurden noch Magnetisierungsmessungen mit Hilfe eines DC-Magnetometers im Temperaturbereich von 1.8 bis 270 K und magnetischen Feldern von bis zu 6.7 T vorgenommen.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugung zeigten deutlich, daß der Probensatz Dy(O) eine orthorhombische Struktur aufwies, während der Probensatz Dy(T) bereits tetragonal war. Am deutlichsten kann man dies an den (006), (020) und (200) Reflexen erkennen (Figur 2.9)

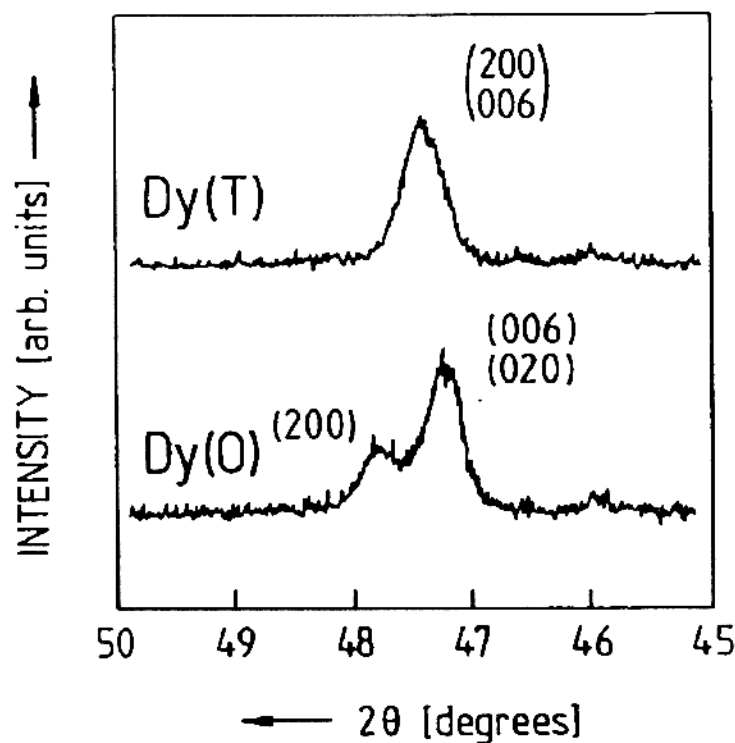


Fig. 2.9: Pulver-Diffraktogramm der Dy(T) und Dy(O) Proben

Die deutlich sichtbare Aufspaltung der (020) und (200) Reflexe bei den Dy(O) Proben weist klar auf eine orthorhombische Elementarzelle mit einer geordneten Sauerstoffstruktur in der Basis-Ebene hin. Im Gegensatz dazu kann man die Superposition der drei Reflexe bei den Dy(T) Proben mit einer ungeordneten Sauerstoffverteilung entlang der a- und b-Achse in der

Basis-Ebene beschreiben. Die Richtigkeit dieser Interpretation konnte durch Neutronendiffraktionsdaten bestätigt werden, die wiederum eine tetragonale Phase für die Dy(T) Proben aufzeigten. Durch das erneute Aufheizen auf 940°C und langsame Abkühlen im O₂-Strom der Dy(O) Proben konnte diese erfolgreich in Dy(T) umgewandelt werden.

Die Berechnung der Gitterparameter ergab die bereits bekannten Strukturen und zeigten, daß das Volumen der Elementarzellen für beide Probensätze identisch ist. Das Ergebnis der iodometrischen Sauerstoffanalyse zeigte, daß beide Probensätze nahezu identische Sauerstoffkonzentrationen aufweisen. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

Die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften der beiden Probensätze zeigten, daß das effektive supraleitende Volumen im Falle von Dy(O) etwas größer als bei Dy(T) ist. Eine exakte Bestimmung des Meissnervolumens war infolge der Tendenz einer magnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen bei beiden Proben leider nicht möglich. Diese Messungen haben auch ergeben, daß das magnetische Moment des Dy³⁺-Ion durch die beiden unterschiedlichen Strukturen nicht beeinflußt wird. Der ermittelte Wert von 9.5 μ_B weicht geringfügig von dem theoretischen Wert von 10.6 μ_B ab, was durch den Einfluß des nichtkubischen Kristallfeldes dieser Strukturen erklärt werden kann.

	Dy(O)	Dy(T)
δ	0.01	0.01
a [Å]	3.816	3.828
b [Å]	3.838	3.828
c [Å]	11.542	11.533
Vol [Å ³]	169	169

Tab. 2.2: Chemische, strukturelle und elektrische Eigenschaften der DyBaSrCu₃O_{7- δ}

Aus der auffälligen Übereinstimmung der elektrischen und chemischen Eigenschaften der beiden Probensätze kann man den Schluß ableiten, daß der orthorhombische Gittertyp keine signifikante Förderung der supraleitenden Eigenschaften bewirkt. Analoge Verhältnisse konnten wir später auch im System GdBaSrCu₃O_{7- δ} beobachten. Durch die partielle Substitution des Bariums durch das kleinere Strontium wird die Einheitszelle leicht deformiert, wodurch die Unordnung der O-Ionen in der Basisebene induziert wird. Bei einer statistischen Verteilung der O-Ionen entlang der a- und b-Achse kann es dann zum orthorhombisch-tetragonalen Phasenübergang kommen. Allerdings wird durch diese Deformation der

Einheitszelle auch die Tendenz zur Bildung von sogenannten "site-mixtures" - gegenseitige Substitutionen innerhalb der Zellen von Ba und RE Position - gefördert. Dadurch erhöht sich die Anzahl der O-Ionen rund um die Cu(1)-Position, was eine grundlegende Veränderung der Basis-Ebene nach sich zieht. Untermauert wird diese Hypothese durch die höhere Tendenz zur tetragonalen Symmetrie mit steigendem Radius der RE-Ionen, was einen solchen Positionsaustausch erleichtert [24]. Systematische Untersuchungen im System $\text{REBaSrCu}_3\text{O}_x$ ($\text{RE} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Tm und Lu}$) ergaben, daß sich die Struktur dieser supraleitenden Verbindungen mit steigendem Ionenradius von orthorhombisch nach tetragonal verschiebt [25]. Die Sprungtemperaturen veränderten sich hierbei stark, wobei die maximalen Werte genau an der Grenze zwischen den orthorhombischen und tetragonalen Basisstrukturen bei Dy und Gd auftraten (Figur 2.9). Hierbei zeigte sich auch eine deutliche Erniedrigung der Sprungtemperaturen bei Verbindungen, welche zwar eine orthorhombische Struktur aber kleinere Ionenradien hatten (Lu, Tm).

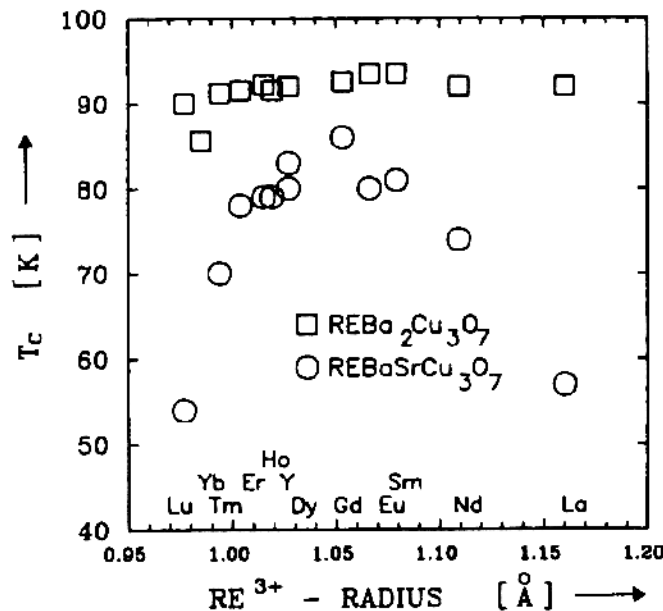


Fig. 2.10: Sprungtemperaturen als Funktion des Ionenradius der seltenen Erde (RE) in den Systemen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{REBaSrCu}_3\text{O}_7$, nach [25].

Zieht man in diese Überlegungen das Modell von Tokura und Arima [23] mit ein, so erkennt man, daß die Ausrichtung der planaren Cu-O Quadrate in den als Ladungsreservoirs dienenden Ketten (C_1 Block in Figur 2.11) keinen signifikanten Einfluß auf den Effekt der Ladungsdotierung von ihnen in die supraleitenden CuO_2 -Ebenen haben sollte. Entscheidend ist die Kopplung zwischen beiden Strukturelementen, welche über das an der Spitze der quadratischen O-Pyramide sitzende O-Ion erfolgt. Über dieses O-Ion wird Ladung von den

3-wertigen Cu(1) Positionen hin zu den 2-wertigen Cu(2) Positionen dotiert (p- oder auch Lochdotation genannt).

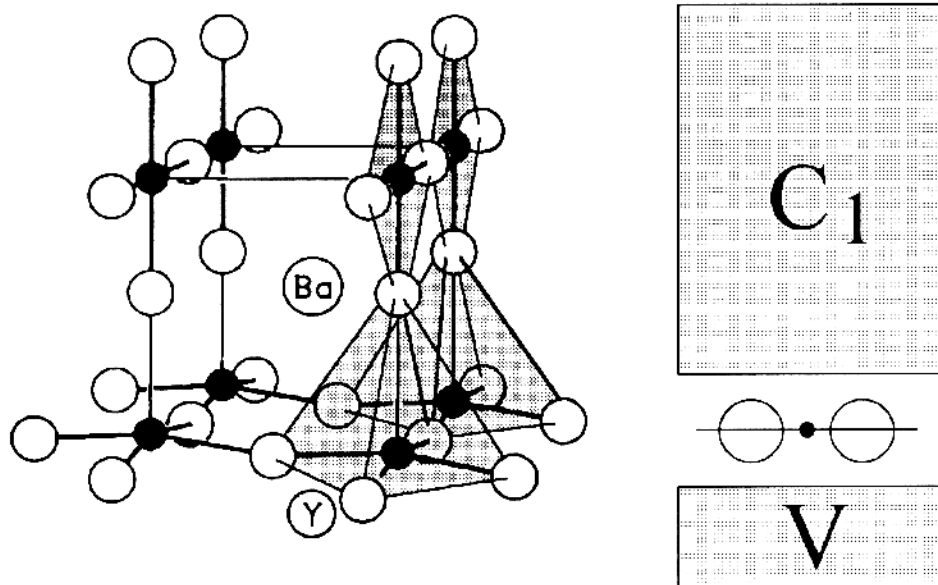


Fig. 2.11: Ladungsdotierung von den Ketten (= C_1 Block) in die supraleitenden CuO-Ebenen.
Die Bezeichnung der beiden Ladungsreservoirblöcke (C_1 und V) erfolgte nach [23].

Tokura und Arima gehen in ihrem Modell davon aus, daß alle bekannten Hochtemperatursupraleiter einen schichtförmigen Aufbau besitzen, in welchem die supraleitenden CuO-Ebenen durch isolierenden Zwischenschichten - den sogenannten Block-Layers - voneinander getrennt sind. Diese Block-Layers dienen als Ladungsreservoirs und steuern die Ladungsdotierung in die supraleitenden Ebenen. Veränderungen innerhalb des Block-Layers, die sich nicht direkt auf die Verbindungsatome zwischen Block-Layer und CuO-Ebene beziehen bleiben ohne signifikante Auswirkungen auf die supraleitenden Eigenschaften der CuO-Ebene. Eine räumliche Umordnung des O(1) von der b-Achse auf die a-Achse ändert zwar die Struktur, die Koordinationssphäre und die Ladungsverteilung rund um die Cu(1)-Position bleiben jedoch intakt.

Erst wenn sich die Koordinationssphäre rund um die Cu(1)-Position grundlegend ändert, wie dies im Falle der "site-mixtures" oder einer Reduktion des O-Gehaltes der Fall ist, beginnt sich dies auf den Mechanismus der Ladungsdotierung und somit auf die supraleitenden Eigenschaften auszuwirken. Geringfügige Variationen der elektrischen Eigenschaften kann man dadurch erklären, daß sich die Abstände zwischen den einzelnen Ionen der Ketten im orthorhombischen Gitter stärker unterscheiden als im tetragonalen. Allerdings sind diese Veränderungen so gering, daß es die elektronische Gesamtstruktur der Ketten nicht signifikant

verändert. Substituiert man dagegen gleichzeitig die Ba und Y-Position, so kann es zu einer starken Verzerrung der gesamten Einheitszelle, und in der Folge zu einer Störung im Ladungstransfer von den Ketten in die Ebenen kommen, was sich dann deutlich auf die Supraleitung auswirkt. Analog gilt im System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, wenn δ größer als 0.5 wird, daß keine Löcher mehr transferiert werden können, weil es sie infolge der Reduktion des Cu^{III} zum Cu^{II} gar nicht mehr gibt.

2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein kurzer Überblick über die strukturellen Eigenschaften des Y-123 Systemes gegeben. Es wurde auf die in der Literatur beschriebenen Zusammenhänge zwischen Struktur, Sauerstoffgehalt und supraleitenden Eigenschaften eingegangen. An Hand der Untersuchungen in den Systemen $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sowie $\text{DyBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ wurde die Signifikanz einer orthorhombischen Struktur für das Auftreten von Supraleitung untersucht. In letzterem System konnten Proben synthetisiert werden, die vergleichbare elektrische und chemische Eigenschaften sowohl in der orthorhombischen als auch tetragonalen Struktur zeigen. Aus der Analogie der Eigenschaften kann geschlossen werden, daß eine orthorhombische Struktur kein grundsätzlicher Bestandteil von HT_c -Supraleitern ist. Entscheidend ist vielmehr die Kopplung zwischen den als Ladungsreservoirs dienenden Ketten und den supraleitenden Ebenen.

3. Verfahren zur Herstellung von keramischen Supraleitern

3.1 Die Festkörperreaktion

Das nach wie vor das am häufigsten angewendete Verfahren zur Herstellung von Hochtemperatursupraleitern ist die Festkörperreaktion ("solid state reaction" - SSR). Die Ursache dafür liegt sicher in der einfachen Handhabung dieses Verfahrens und den geringen Anlagekosten für die benötigten Geräte wie Mischer und Mühlen.

Ausgangsstoffe für die Herstellung der Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sind in aller Regel Y_2O_3 , BaCO_3 und CuO , jeweils in einer möglichst reinen Form (mind. 99.9%). Diese werden in einer geeigneten Mühle oder einem einfachen Handmörser vermahlen und vermischt. Anschließend wird das erhaltene Pulver meist zu scheibenförmigen Formkörpern, den sogenannten Pellets verpreßt und schließlich einer thermischen Behandlung, dem sogenannten Kalzinieren unterzogen. In diesem Schritt sollen alle noch nicht in der oxidischen Form vorliegenden Ausgangsstoffe in die entsprechenden Oxide umgewandelt werden, um dann mit den anderen Reaktanden in einer chemischen Reaktion die gewünschten Phasen zu bilden. Da dieser Schritt sehr viel Zeit erfordert, wird er durch mehrere Zwischenmahlschritte mit anschließendem Verpressen unterbrochen. Hierbei werden die gebildeten Kornagglomerate sowie eventuell gewachsene Körner erneut gebrochen und ihre Oberflächenenergie infolge der auftretenden Spannungen erhöht. Dies bewirkt eine Steigerung der Reaktivität und somit eine Verkürzung der gesamt notwendigen Reaktionszeit zur Bildung der erwünschten Phasen.

Ist die Phasenbildung und damit die Kalzination abgeschlossen wird, noch einmal aufgemahlen und das erhaltene Pulver - eventuell nach Zugabe von Preßhilfsmitteln - bei möglichst hohem Druck in die gewünschte Form gepreßt. Die nachfolgende thermische Behandlung dient nur mehr der Verdichtung des Materials und wird als Sintern bezeichnet. Treibende Kraft hierfür ist die Verringerung der spezifischen Oberflächen infolge von Diffusionsprozessen, was zum Zusammenwachsen von einzelnen Kristallen und zum Auffüllen von Poren führt. Infolge des bereits im Kapitel 1 beschriebenen Sauerstoffausbaues ab 400°C muß die optimale Sauerstoffkonzentration nach dem Sintern durch eine eigene thermische Nachbehandlung unter Sauerstoff (= Annealen) eingestellt werden.

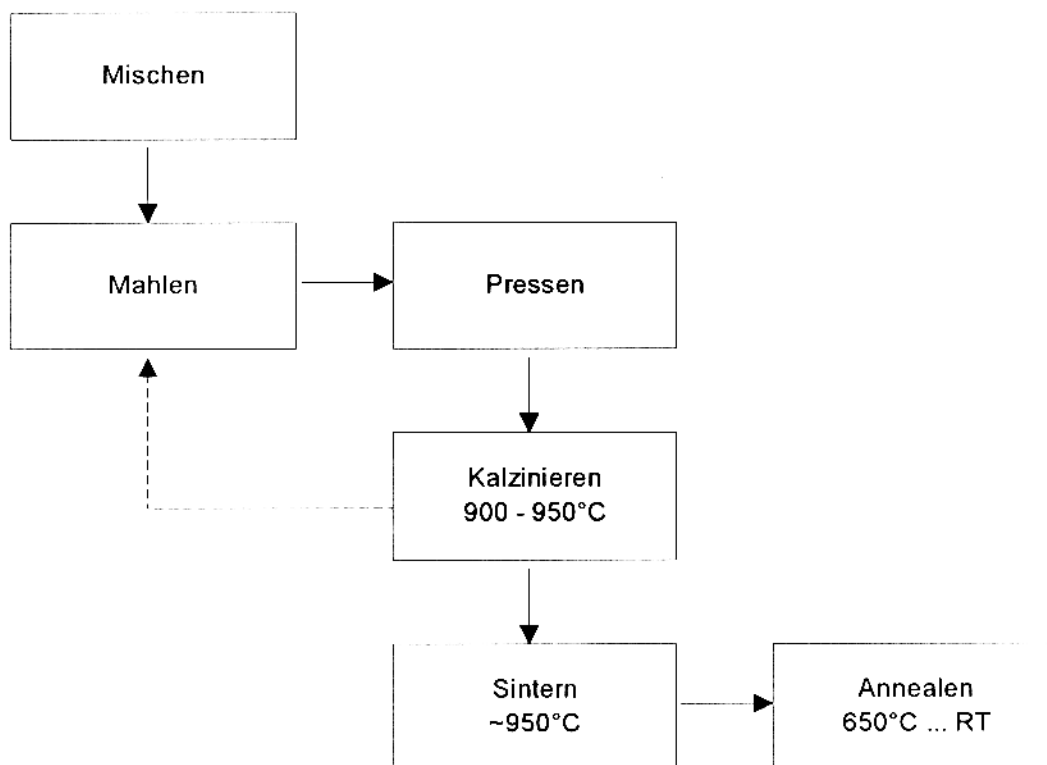


Fig. 3.1: Flußdiagramm der Festkörperreaktion

Nach dem Fick'schen Gesetz, gilt für den diffusionslimitierten Kalzinations und Sinterprozeß [29]:

$$\Phi_A = -D_A(T, X_A) \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (3.1)$$

Hierbei gibt Φ_A den Massefluß von Molekeln A durch eine Ebene an der Stelle x infolge des Konzentrationsgradienten $\partial C_A / \partial x$ an. D_A ist hierbei der Diffusionskoeffizient [cm^2s^{-1}] für das Molekel A in einer homogenen Matrix mit dem Molenbruch X_A . Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß Gleichung (3.1) in der hier beschriebenen Form lediglich eine starke Vereinfachung darstellt. Insbesondere zeigt der Diffusionskoeffizient starke Abhängigkeiten von der Temperatur, der Art und Struktur des umgebenden Mediums sowie der diffundierenden Spezies. Zur Beschreibung der grundsätzlichen Abhängigkeiten kann auf eine detaillierte Beschreibung der exakten Verhältnisse jedoch verzichtet werden. Zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der Temperatur T gilt in erster Näherung folgender Zusammenhang [30]:

$$D = \alpha \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

$\alpha \approx$ Konstante, welche die Wahrscheinlichkeit der Überwindung einer Potentialbarriere mit der Energie E , welche das Atom am Diffundieren hindert beschreibt. Berücksichtigt man zusätzlich noch die Oberfläche, durch welche der Massefluß erfolgt, so erhält man drei wesentliche Parameter für die Kontrolle des Masseflusses und somit der Kalzinations- und Sintergeschwindigkeit:

- * Reaktionstemperatur
- * Konzentrationsgradient
- * Teilchengröße - spezifische Oberfläche

Eine Steigerung der Reaktionstemperatur ist im System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ durch eine peritektische Reaktion bei $\sim 1015^\circ\text{C}$ und verschiedenen eutektischen Schmelzpunkten binärer und ternärer Gemische der einzelnen Komponenten ab 890°C begrenzt (Figur 3.2) [33][34]. Um eine Phasenseparation infolge von Schmelzbildungen zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Reaktionstemperatur beim Kalzinationsprozeß schrittweise anzuheben. Zur Ermittlung und Optimierung der notwendigen Prozeßparameter kann man auf die Methode der Thermoanalyse zurückgreifen, auf die weiter unten noch näher eingegangen werden soll.

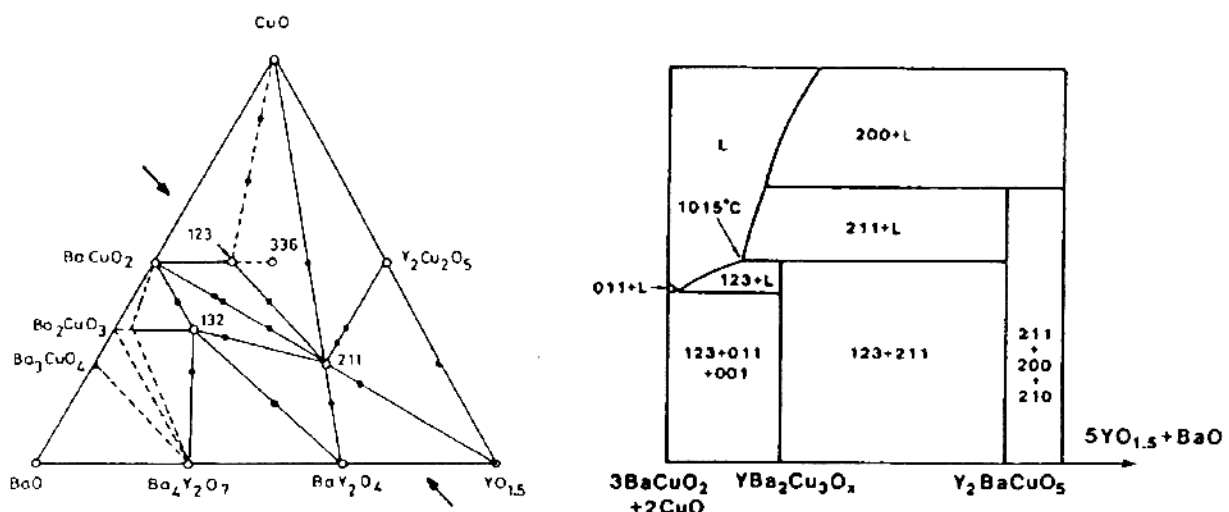


Fig. 3.2: Phasendiagramme des Y-Ba-Cu-O Systemes (in Luft) nach [33][34]. Das rechte Diagramm stellt einen Vertikalschnitt durch das Dreistoffsystem BaO- Y_2O_3 -CuO dar (Position der beiden Pfeile im linken Diagramm). Das linke Diagramm gilt für 1220 K.

Mit fortschreitender Kalzinationsdauer kommt es infolge des Materialflusses zwischen den einzelnen Körnern, welche ursprünglich aus den reinen Ausgangssubstanzen bestanden haben, zu einer Abflachung des Konzentrationsgradienten und in der Folge zu einer stetigen Verlangsamung des Materialflusses. Zwischengeschaltene Mahlschritte führen zum Abbrechen dieser äußeren Reaktionszonen und somit wieder zu einer Steigerung des Konzentrationsgradienten.

Eine Steigerung der spezifischen Oberfläche, durch welche der Massefluß erfolgt, kann man durch die Verwendung von möglichst feinen Pulvern mit einem engen Korngrößenintervall erreichen. Leider liegt die minimal erreichbare Korngröße, auch durch Verwendung von aufwendigen und langwierigen Mahlverfahren, im Bereich von 5 - 15 µm [31]. In besonders günstigen Fällen kann man durch Anwendung von Naßmahltechniken, wie dem Attritieren, auch Kornfeinheiten von bis zu 0.5 µm erreichen. Es muß hierbei jedoch bedacht werden, daß bei jeder Mahltechnik auch mit dem Abrieb der Mahlkörper und dadurch mit einer Kontaminierung der verarbeiteten Pulver zu rechnen ist. Dies trifft insbesondere auf die teilweise sehr spröden aber harten Zwischenphasen im Y_2O_3 -BaO-CuO System zu. Infolge der komplizierten Phasenverhältnisse in diesem ternären System führen solche Abriebe zur verstärkten Bildung von Sekundär- und Fremdphasen und somit zu einer drastischen Reduktion der gewünschten Eigenschaften.

Die zwischengeschalteten Mahlschritte führen neben einer Kornverfeinerung und einer sehr effizienten Vermischung der einzelnen Ausgangsmaterialien auch zum Trennen von Kornbereichen unterschiedlicher Zusammensetzung. Dies betrifft insbesondere die äußeren Reaktionsschichten der gewachsenen Körner. Durch diese Abtrennung kommt es wieder zu einer Steigerung des lokalen Konzentrationsgradienten und somit zu einem erhöhten Materialfluß. Aus Gleichung (3.1) folgt somit, daß ein mehrfaches Zwischenmahlen nach kürzeren Kalzinationsschritten einem einzigen, in Summe gleichlangen Kalzinationsschritt vorzuziehen ist. Dies deckt sich auch mit den experimentellen Erfahrungen.

Während des Sinterns bildet sich nach Coble [32] aus den ursprünglich kugelförmigen Ausgangskörnern eine Zwischenstufe, in welcher die Körner als Tetrakaidecaeder vorliegen und über gemeinsame Flächen miteinander verbunden sind. An den Kontaktschnittflächen bilden sich zylindrische Porenkanäle aus, welche die in den einzelnen Zwickeln befindlichen kugelförmigen Poren miteinander verbinden. Für die Geschwindigkeit der Porositätsabnahme (= Verdichtung infolge des Materialflusses durch Volumendiffusion) gilt nach [32]:

$$\dot{G} \approx - \frac{10 D_V \gamma \Omega}{l^3 k T} \quad (3.3)$$

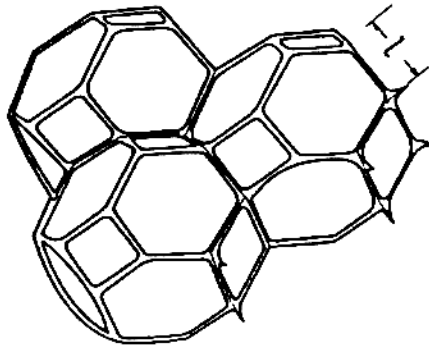


Fig. 3.3: Tetrakaidecaeder, nach Coble [32]

Hierbei bezeichnen D_V den Volumendiffusionskoeffizienten, γ die Oberflächenspannung des sinternden Materials, Ω das Volumen der transportierten Spezies (Atom, Molekül, etc.) und T die Temperatur. l gibt die Kantenlänge eines Tetrakaidecaeder wieder (Figur 3.3). Auch aus dieser Beziehung geht deutlich hervor, daß die Kornfeinheit einen ganz entscheidenden Einfluß auf die Diffusion und somit die Sinterfähigkeit ausübt, was wiederum für die Verwendung von möglichst feinen Ausgangsmaterialien spricht.

Ein einfacher Größenvergleich zwischen der erwünschten Elementarzelle des Y-123 (siehe Kapitel 1.1) und der erreichbaren Korngröße von ca. $3\text{ }\mu\text{m}$ zeigt, daß zur Phasenbildung Diffusionswege zurückgelegt werden müssen, welche mehr als dem 2500-fachen der Elementarzellenhöhe von ca. $12\text{ }\text{\AA}$ entsprechen. Um diese Distanzen zu verkürzen, sind ebenfalls feinere Korngrößen notwendig. Um jedoch eine wirklich signifikante Verkürzung zu erreichen, müssen Techniken angewandt werden, welche eine möglichst homogene Verteilung der gewünschten Kationen bereits in den anfallenden Pulvern ermöglichen. Solche Verfahren werden in den folgenden Unterkapiteln besprochen.

3.2 Die Methode der Kofällung

Ausgangspunkt ist die perfekte Verteilung von Ionen in einer echten Lösung und deren Überführung in einen Feststoff, welcher alle gewünschten Ionen homogen verteilt enthält. Diese Überführung erfolgt am einfachsten durch das Ausfällen der gewünschten Kationen als im verwendeten Lösungsmittel unlösliche Salze, indem man eine zweite Lösung mit den entsprechenden Anionen zugibt. Das größte Problem hierbei ist jedoch die Bildung von Phasenseparationen infolge unterschiedlicher Löslichkeiten, welche sich in einem zeitlich abgestuften Auskristallisieren von relativ reinen Salzen äußert, die wiederum nicht alle Kationen enthalten. Man benötigt somit idealerweise ein Fällungsreagenz, welches alle Kationen in Form eines ternären Salzes binden kann. Eine zweite, etwas einfachere Variante ist die möglichst gleichzeitige Fällung von Mischsalzen, welche zwei oder auch mehrere der gewünschten Kationen enthalten. Angelehnt an Erkenntnisse der Analytischen Chemie begann man bereits früh mit der Verwendung von Oxalsäure als Fällungsreagenz, welche sich auch in der Herstellung von Hochleistungskeramiken auf der Basis von ZrO_2 bewährt hat [35-40]. Hierbei erfolgt eine weitgehende Angleichung der Löslichkeitsprodukte der Einzeloxalate durch die geeignete Wahl des Lösungsmittels, wodurch ein praktisch gleichzeitiges Ausfällen der Mischoxalate erreicht wird.

Im konkreten Verfahrensablauf werden die stöchiometrischen Mengen löslicher Salze der gewünschten Kationen (meist Nitrate), sowie die reine Oxalsäure, getrennt in Wasser aufgelöst. Durch Zugabe von Ethanol (30 - 60 %) werden die spezifischen Eigenschaften des Lösungsmittels so eingestellt, daß es auch zu einer quantitativen ($> 99\%$) Fällung von Ba-Oxalat kommt. Umfangreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß es vorteilhafter ist, das benötigte Ethanol größtenteils zusammen mit einem auf die Fällung bezogenen ca. 10%-igem Oxalsäureüberschuß vorzulegen und die Kationen- sowie die Oxalsäurelösung langsam und äquimolekular zuzutropfen. Dadurch kann ein übermäßiger Oxalsäureverbrauch infolge von Komplexbildungen unterbunden und eine deutlich höhere Kornfeinheit erzielt werden. Je nach verwendeten Ausgangssalzen muß die Menge des Ethanoles variiert werden, da es sonst zur Fällung einzelner Salze infolge ihrer geringeren Löslichkeit kommt. Besonders deutlich tritt dieser Effekt bei Cu-Acetat auf. Nach dem Abschluß des Zutropfens wird die erhaltene hellblaue Suspension noch einige Stunden weiter gerührt und der gebildete Niederschlag anschließend mehrere Stunden sedimentiert, bevor das überstehende Lösungsmittel vorsichtig durch Dekandieren größtenteils abgezogen werden kann. Eine vollständige Trennung erfolgt dann durch Filtration. Der erhaltene Filterkuchen wird mehrfach mit einem Wasser-Ethanol Gemisch (reines Lösungsmittel) gewaschen und anschließend getrocknet. Die dabei gebildeten Agglomerate werden in einer Mühle oder in einem Handmörser zu einem feinen Pulver

gebrochen. Im nachfolgenden Kalzinationsprozeß erfolgt die Umwandlung der Oxalate in Carbonate und schließlich in die gewünschten Oxide.

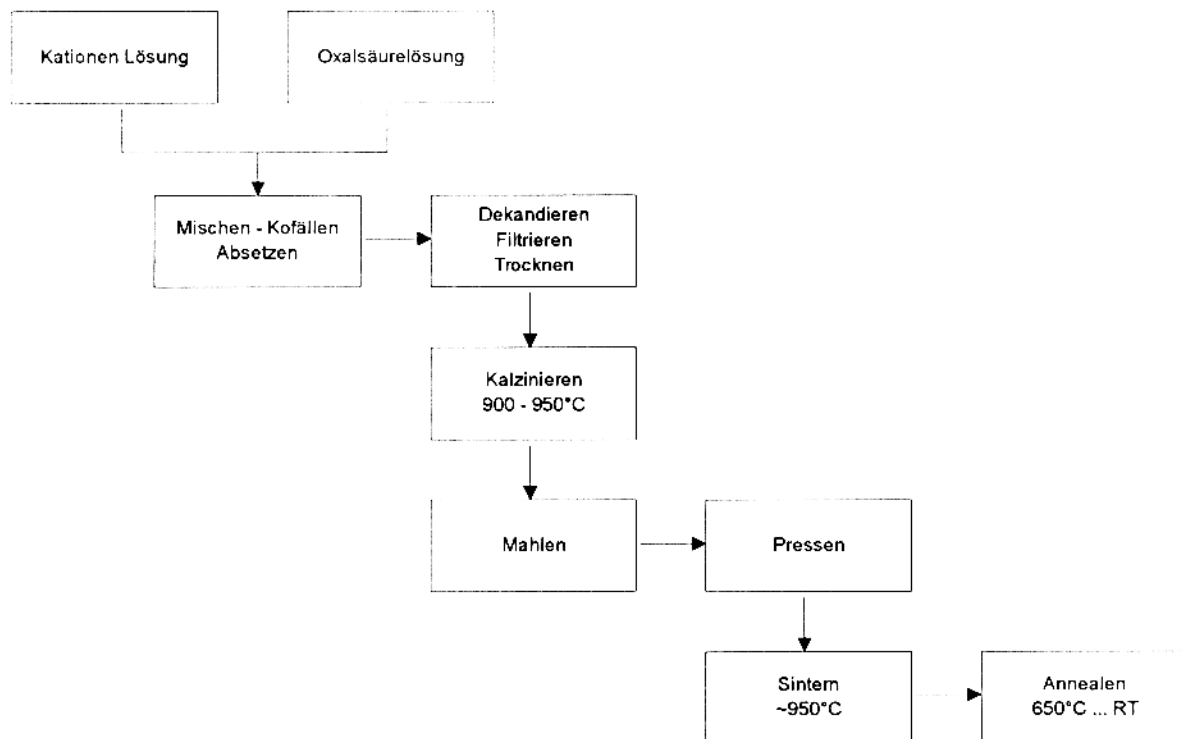


Fig. 3.4: Flußdiagramm der Kofällung als Oxalate

Infolge der perfekten Mischung der Ionen in der Lösung, welche bei geeigneter Prozeßführung auch bei der Kofällung beibehalten wird, liegt nun ein homogenes Gemisch mit korrekter Kationen-Stöchiometrie bereits in den gebildeten Körner vor. Besondere Bedeutung in diesem Kalzinationsschritt kommt der richtigen Wahl der einzelnen Temperaturrampen zu, da die Umwandlung in die Oxide über den Zwischenschritt der entsprechenden Carbonate erfolgt. Besondere Probleme bereitet hierbei das BaCO_3 , da es in mehreren Modifikationen auftritt. Eine dieser Modifikationen bildet sich durch Phasenumwandlung beim Abkühlen und läßt sich dann später nur mehr sehr schwer bei deutlich höheren Temperaturen wieder zersetzen. Es ist somit darauf zu achten, daß die Bildung dieser Modifikation durch entsprechende Wahl der Kalzinationstemperatur und -zeit verhindert wird. Eine Verlängerung des Kalzinationsprozesses führt dann ohne Zwischenmahlschritte bereits zur Bildung der gewünschten Y-123 Phase. Der anschließende Mahlschritt dient der Homogenisierung der Kornverteilung und somit der Erhöhung der Sinterfähigkeit. Der Sinter- und nachfolgende Annealschritt entspricht dann wieder vollständig dem bereits im ersten Teil bei der Festkörperreaktion beschriebenen. Figur 3.4 gibt einen Überblick über die Herstellung von HTSL mittels Kofällung als Oxalate.

Trotz des erhöhten experimentellen Aufwandes dieses Verfahrens gegenüber der Festkörperreaktion wird es insbesondere dann, wenn man unnötige Zwischenmahlschritte vermeiden will oder muß, gerne eingesetzt. Auf diese kann verzichtet werden, da die homogene Verteilung der Einzelionen nach der Kofällung bereits auf molekularer Ebene vorliegt und die daraus resultierenden Diffusionslängen zur Bildung der gewünschten Y-123 Phase deutlich kürzer sind als bei der Festkörperreaktion.

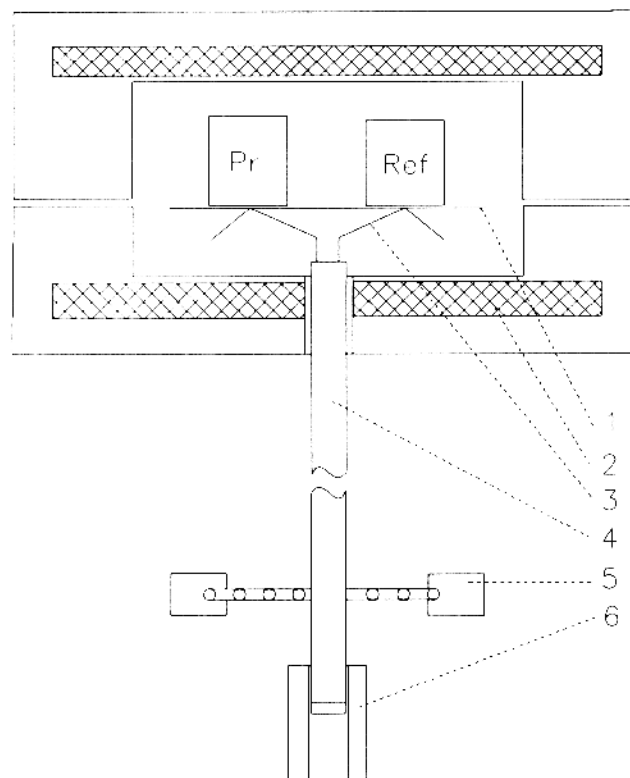


Fig. 3.5: schematischer Aufbau der Probenanordnung in der Thermoanalyse

- 1 Probenplattform aus Pt = DTA Sensor
- 2 Heizscheiben (obere und untere)
- 3 Pt/Rh Drähte für DTA Sensor
- 4 Thermoelementschutzrohr
- 5 Quarzfeder
- 6 Wegaufnehmer

Zur Ermittlung der optimalen Kalzinations- und Sinterbedingungen wurde das erhaltene Mischoxalat mit Hilfe der Methode der simultanen Thermoanalyse auf sein Zersetzungsverhalten hin untersucht. Hierzu wurden jeweils ca. 150 mg Probenmaterial in einem Al_2O_3 -Tiegel in der in Figur 3.5 dargestellten Versuchsanordnung langsam aufgeheizt. Die Gewichtsveränderung der Probe wird durch eine spezielle Federwaagenkonstruktion hoher Empfindlichkeit aufgezeichnet. Infolge der speziellen Ausführung des Probenhalters, welcher

aus einem reinen Platinblech besteht auf welches zwei PtRh20-Drähte angeschweißt sind, ist es möglich simultan ein DTA-Signal aufzuzeichnen. Diese Anordnung entspricht einem differentiellen Thermoelement wodurch an den Enden dieser beiden Drähte nur dann eine Spannung abgegriffen werden kann, wenn sich die beiden Schweißstellen auf unterschiedlicher Temperatur befinden. Exakt über diesen Schweißstellen befinden sich die Probe bzw. die Referenz. Geht man von einer homogenen Temperaturverteilung innerhalb des Ofens aus, so repräsentiert eine gemessene Spannung ein unterschiedliches Verhalten der Proben und Referenz. Man kann somit die bei chemischen Reaktionen auftretenden Enthalpien und auch die latenten Wärmen bei Phasenübergängen aufzeichnen.

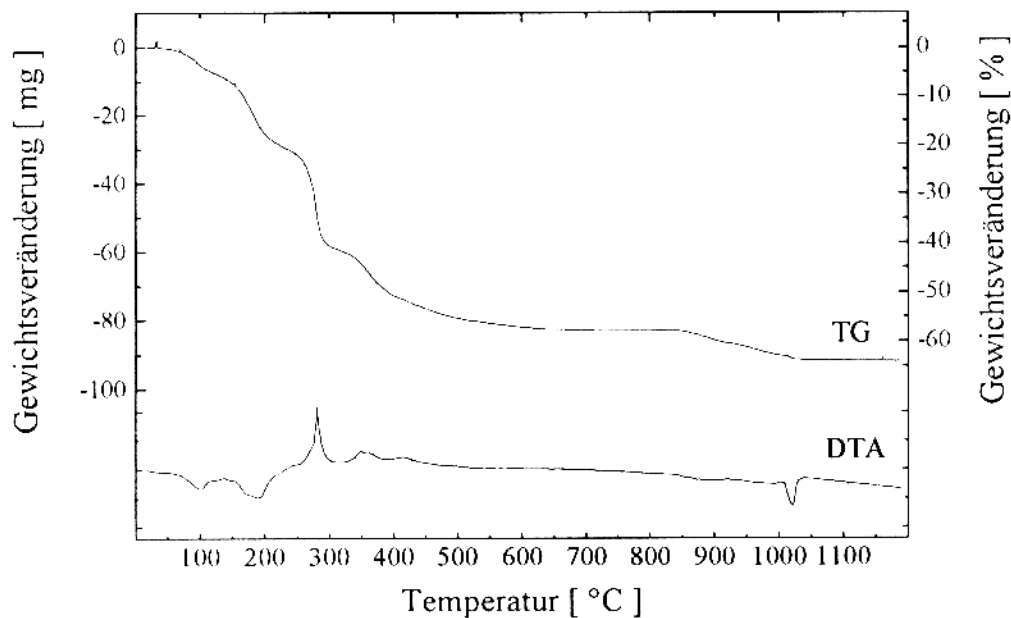
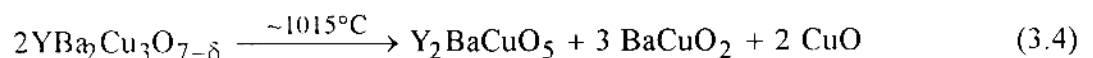


Fig. 3.6: Simultane Thermoanalyse eines Y-Ba-Cu-Mischoxalates.

Ein typisches Ergebnis ist in Figur 3.6 dargestellt. Hierbei gibt die obere Kurve den Verlauf der Gewichtsveränderung und die untere das gemessene DTA-Signal wieder. Die ersten beiden negativen Peaks im DTA-Signal (~ 100 und $\sim 190^\circ\text{C}$) entsprechen der endothermen Abspaltung von noch in der Probe vorhandenem Wasser. Der deutlich sichtbare positive Peak bei $\sim 280^\circ\text{C}$ repräsentiert die stark exotherme Zersetzung der Oxalate in die entsprechenden Carbonate, welche in der Folge in die entsprechenden Oxide umgewandelt werden (~ 350 und $\sim 410^\circ\text{C}$). Die vorletzte Stufe im TG-Signal zwischen 840 und 1000°C entspricht der Zersetzung des gebildeten BaCO_3 und somit der Bildung des Y-123, welcher sich dann kurz danach bei 1013°C nach Gleichung (3.4) zersetzt.



Aus dem Phasendiagramm (Figur 3.2) erkennt man, daß es sich bei dieser Zersetzung um eine peritektische Reaktion unter Bildung einer Ba-Cu-O Schmelze handelt. Diese Schmelzbildung spiegelt sich auch deutlich in einem endothermen Peak im DTA-Signal bei 1013°C wieder. Die im TG-Signal auftretende Stufe deutet auf die Zersetzung des CuO in Cu₂O unter Abspaltung von Sauerstoff hin.

Man erkennt deutlich, daß die Zersetzung des BaCO₃ erst ab ~840°C einsetzt und sich bis zur Zersetzungstemperatur hinzieht. Daraus resultiert, daß die Kalzination des Mischoxalates bei Temperaturen zwischen diesen beiden Extremwerten liegen muß. Liegt die Kalzinationstemperatur zu niedrig, kann es zu einer unvollständigen BaCO₃ Zersetzung und somit zu störenden Fremdphasen kommen.

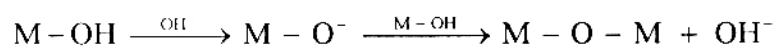
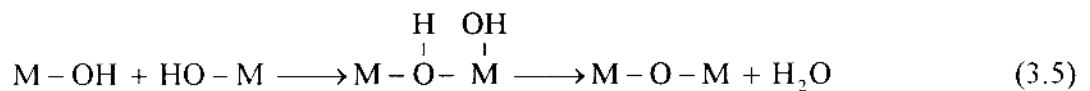
Das wesentliche Problem im Verfahren der Kofällung ist in der Vollständigkeit der Fällung und der Abtrennung des Niederschlages vom Lösungsmittel zu sehen. Erfolgt dieser Schritt nicht vollständig, resultiert daraus ein grober Fehler in der Stöchiometrie infolge des Ausschleppens einer oder sogar mehrerer Komponenten. Dies betrifft insbesondere das Barium. Aus diesem Grund wurde nach einer anderen Möglichkeit der Herstellung von Hochtemperatursupraleiter gesucht, ohne jedoch die Vorteile der perfekten Mischung der einzelnen Elemente in der flüssigen Phase zu verlieren.

3.3 Sol-Gel Prozesse

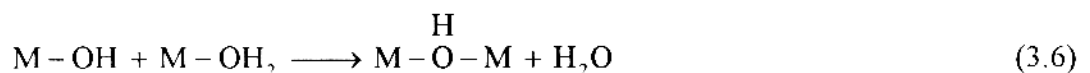
Ausgehend von einer Lösung der gewünschten Kationen werden diese durch Zugabe von Reagenzien in eine kolloidale Suspension von feinsten Teilchen überführt, welche dann durch geeignete Prozeßbedingungen miteinander zu einem dreidimensionalen Netzwerk reagieren. Im Zwischenschritt der kolloidalen Lösung sind die bereits gebildeten Teilchen so klein (unter 1000 nm), sodaß eine Sedimentation infolge von Gravitation durch die Brown'sche Bewegung unterbunden wird. Wenn es sich bei diesen Teilchen um Festkörper handelt wird diese kolloidale Suspension als Sol bezeichnet. Das besondere an dem gebildeten dreidimensionalen Netzwerk ist die Tatsache, daß es zu keiner Ausbildung von in sich geschlossenen Phasengrenzflächen kommt. Es liegt somit eine vollständige offene Porosität vor, durch welche das Lösungsmittel später leicht entfernt werden kann. Im Gegensatz dazu sind bei einem Schaum die Poren geschlossen und es liegt einer Trennung der beiden Medien in Luftblasen und Gerüst (Festkörper oder Flüssigkeit) vor.

Die entscheidenden Fortschritte in der Sol-Gel Technologie wurden in den späten Fünzigerjahren im Bereich der Kernforschung entwickelt, wo man an der Herstellung von möglichst feinen sphärolitischen Pulvern ohne staubentwickelnde Mahlprozesse interessiert war. Dort untersuchte man speziell die Herstellungs- und Verknüpfungsmöglichkeiten von komplexen Metallhydroxiden und erkannte zwei prinzipielle Möglichkeiten:

a) die direkte Metall - Sauerstoff - Metall Kopplung (Oxolation):



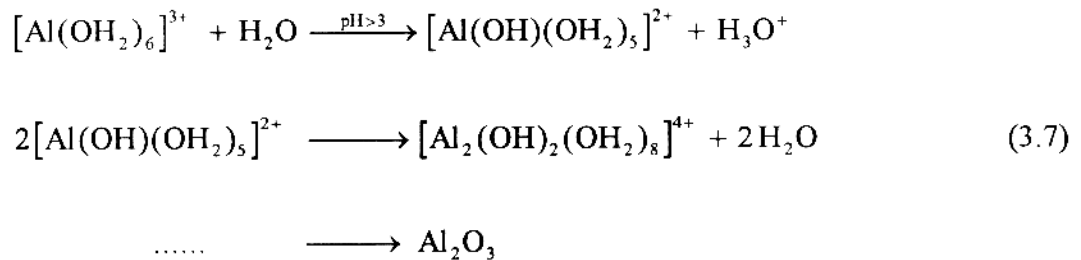
b) die Kopplung über eine Hydroxidgruppe (Olation):



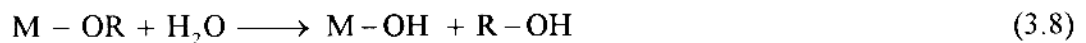
Beide Reaktionsmöglichkeiten stellen nukleophile Substitutionen am Metallion (M) dar, wobei die Olation bei hydratisierten Hydroxiden mit guten Abgangsgruppen (hier Wasser) bevorzugt wird.

Auch im Bereich der Glasindustrie entstand großes Interesse an der Herstellung von Gläsern auf der Basis von Aluminium- und Siliziumoxid mit Hilfe von Sol-Gel Techniken ohne den sonst üblichen, aufwendigen Schmelzprozeß. Hier sind dann auch die größten Erfolge erzielt

und in konkrete Anwendungen umgesetzt worden. Man profitierte hierbei insbesondere von der hohen Polymerisationsrate des Al^{3+} (bzw. des Si^{4+}) in ihren Hydroxikomplexen:



Zur Herstellung der Ausgangssubstanzen für diese Sol-Gel Technik wird in der Regel die Hydrolyse von Metall-Alkoholverbindungen, den sogenannten Alkoholaten ausgegangen, welche bereits mit geringen Spuren von Wasser in folgender Weise reagieren:

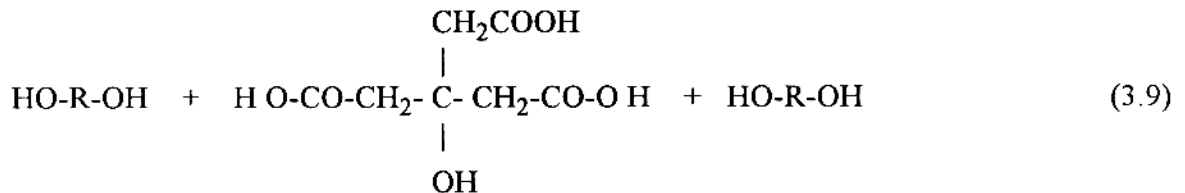


R bezeichnet hierbei den organischen Rest des ursprünglich verwendeten Alkoholes (meist sekundäre oder tertiäre Alkohole wie t-Butanol, etc.). Die Weiterreaktion und somit die eigentliche Gelbildung erfolgt dann analog zu der bereits oben beschriebenen Polymerisation infolge Oxolation bzw. Olation. Leider ist der erreichbare Polymerisationsgrad für die Kationen der Hochtemperatursupraleiter bei weitem nicht so hoch wie im Falle des Siliziums und Aluminiums, sodaß es zu keiner vollständigen Oxydbildung in der flüssigen Phase kommt. Dennoch konnten mit dieser Technik auch im Bereich der Hochtemperatursupraleiter große Erfolge erzielt werden, insbesondere in der Herstellung von dünnen Filmen mit Hilfe von Tauchtechniken.

Infolge der hohen Feuchtigkeitsanfälligkeit der Alkoholate benötigt man für diese Technologie spezielle Arbeitsmethoden, welche eine Kontamination mit der immer feuchten Umgebungsluft ausschließen. Da diese Techniken in unseren Labors nicht zur Verfügung standen, wurde nach einer anderen Variante der homogenen Gel-Bildung, welche nicht feuchtigkeitsempfindlich war, gesucht. Analoges gilt in diesem Zusammenhang auch für jene Methoden, die mit Lösungen auf Basis von metallischen Seifen (Naphthenate, Oleate, Octanoate) arbeiten. Da diese kommerziell fast nicht erhältlich sind und ihre Präparation ebenfalls absolut wasserfreies Arbeiten erfordert, wurden sie nicht weiter untersucht.

Inspiziert durch verschiedenste Techniken der Polymerchemie suchten wir nach der Möglichkeit, das dreidimensionale Netzwerk auf Basis organischer Gerüste aufzubauen, welche die gewünschten Kationen binden können. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß das netzbildende organische Gerüst in einem späteren Verfahrensschritt vollständig und einfach

entfernbar sein muß. Bereits 1988 beschrieben Blank und Mitarbeiter im System Y-Ba-Cu-O und 1989 Wang und Mitarbeiter im Bi-Sr-Ca-Cu-O System die Herstellung eines Geles auf der Basis Zitronensäure - Ethylenglykol [42][43]. Hierbei erfolgt die Verknüpfung durch die Veresterung des Ethylenglykols mit der Zitronensäure nach folgendem Schema [44]:



Die Zitronensäure als dreibasige Säure und des bifunktionale Ethylenglykol können somit ein dreidimensionales Netzwerk bilden, in welchem die verbleibenden Carboxylgruppen (-C=O) die Bindung zu den Metallkationen ermöglichen. Mehrere Gruppen wenden dieses und leicht abgewandelte Verfahren erfolgreich zur Herstellung von Hochtemperatursupraleitern an. Probleme bereitet dieses Verfahren jedoch bei der Herstellung dicker Filme, da das große C-Gerüst einen starken Materialschwund während des Kalzinierens verursacht. Für die Herstellung von supraleitenden Pulvern, welche dann zur Keramikpräparation oder auch der Herstellung dicker Filme mittels Siebdrucktechniken verwendet werden, eignet sich das Zitronensäure-Ethylenglykol Verfahren infolge der hohen Homogenität und Kornfeinheit der anfallenden Pulver sehr gut.

3.4 Herstellung von Gelen auf der Basis von Acetaten

Bereits 1990 untersuchten Pierre und Mitarbeiter mehrere Carbonsäuren auf ihre Fähigkeit, mit Kupfer stabile Gele zu bilden [45]. Ausgehend von dieser Arbeit wurde nach einer stabilen Gelbildung mit Hilfe von Weinsäure ohne die Verwendung von Ethylenglykol als Brückenbildner - um somit den Kohlenstoffanteil möglichst gering zu halten - gesucht. Dies erscheint als sinnvoll, da somit auch der Abbrand im Kalzinationsprozeß und der Materialschwund gering gehalten werden kann. Erste Vorversuche zeigten, daß die Homogenität der hergestellten Pulver sowie deren Kornfeinheit sehr gut war. So wurde versucht, dieses Verfahren gleich in einem bis dahin nur schwer zugänglichen supraleitenden System anzuwenden, wo diese Vorteile eine wichtige Voraussetzung zur Phasenbildung darstellen. Besonders interessant war hierbei das $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -System (Y-124), welches in ausreichender Phasenreinheit fast nur durch Hochdrucktechniken synthetisierbar war [46]. Als besonderes Problem galt hierbei die rasche thermische Zersetzung der Y-124 Phase, wenn man die Temperatur bei 1 bar Sauerstoff über $850\text{--}880^\circ\text{C}$ steigert [47, 54]. Neben einer starken Behinderung des Diffusionsprozesses durch diese relativ niedrige Zersetzungstemperatur wird die Phasenbildung zusätzlich noch durch die langsame und unvollständige Zersetzung des als Ausgangssubstanz verwendeten BaCO_3 , welches sich erst ab ca. 900°C unter Reaktion mit Cu-Oxid und Y-Oxid zersetzt, behindert.

Zur Herstellung der benötigten Proben wurden stöchiometrische Mengen von $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ und $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Wasser gelöst. Diese Lösung wurde anschließend mit 0.5 ml Eisessig und 0.94 mmol Weinsäure pro mmol Y^{3+} versetzt. Durch Zugabe von verdünnter NH_3 -Lösung wurde der pH auf 6.2 eingestellt, worauf sich die anfänglich hellblaue Lösung infolge der Komplexbildung des Cu^{2+} tief blau verfärbte. Nun wurde das Lösungsmittel langsam, unter ständigem Rühren auf einem geheizten Magnetrührer, abgedampft. Nach Abzug von ca. 80% des Lösungsmittels setzte die Gelierung ein. Wurde der pH-Wert nicht korrekt eingestellt so kam es in dieser Phase zur Bildung von Niederschlägen. Bei zu niedrigen pH-Werten kam es zur Kristallisation der reinen Acetate, welche durch die sofortige Zugabe von Ammoniak unterbunden werden konnte. Bei zu hohen pH-Werten kam es zur Bildung der Hydroxide von Yttrium und Barium. Der letzte Rest des Lösungsmittels wurde dann in einem Vakuumtrockenschrank bei 150°C abgezogen. Hierbei schäumt das Gel infolge der Zersetzung von Ammoniacetat und der Verdampfung des restlichen Lösungsmittels stark auf. Der gebildete Schaum kann nun in einem Handmörser leicht zu einem sehr feinen Pulver gebrochen werden. Umfangreiche Versuchsserien haben gezeigt, daß das Aufschäumen durch Steigerung des pH-Wertes sehr effektiv unterbunden werden kann. Dies führte zur Bildung von harten, glasartigen Krusten, die sich jedoch beim Kalzinieren wieder in feine Pulver zersetzten.

Umfangreiche Untersuchungen unter Verwendung verschiedener Fruchtsäuren (Hydroxidicarbonsäuren) und mit unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen zeigten, daß die eigentliche Gelbildung durch das Vernetzen der Acetate entsteht. Die für die optimale Gelbildung unbedingt notwendige Fruchtsäure dient hierbei lediglich als Katalysator. Eine detaillierte Wiedergabe dieser Ergebnisse findet sich in [49][50].

Zur Ermittlung der optimalen Kalzinations- und Sinterbedingungen wurde das erhaltene Gel mit Hilfe der Methode der simultanen Thermoanalyse auf sein Zersetzungsverhalten hin untersucht. Ein typisches Ergebnis ist in Figur 3.8 dargestellt. Kombiniert man die TG- und DTA-Signale miteinander, so kann man daraus auf den Reaktionsverlauf rückschließen.

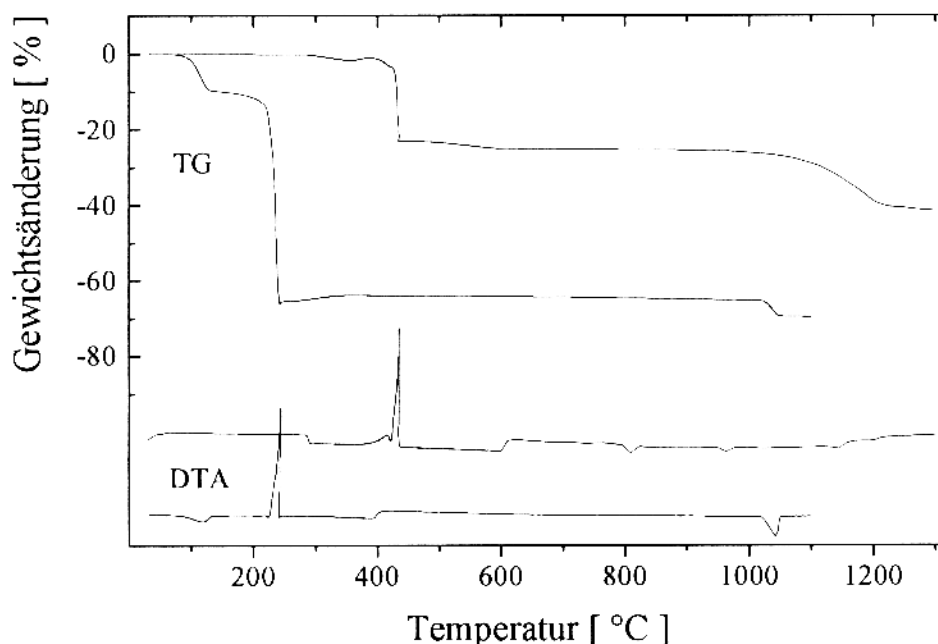


Fig. 3.7: Simultane Thermoanalyse von Ba-Acetat (obere Kurven) und Cu-Acetat

Die exakte Zuordnung der einzelnen Ereignisse erfolgte mit Hilfe von Vergleichsmessungen an den reinen Acetaten von Cu und Ba (Figur 3.7). Hierbei ist jedoch zu beachten, daß sich die exakten Reaktionstemperaturen infolge der Reaktion mit den anderen Elementen teilweise deutlich verschieben können. Am deutlichsten tritt dies im Falle der Zersetzung des Ba-Acetates auf. Wie die oberste Linie zeigt, beginnt die Zersetzung langsam bei ~300°C und geht bei ~390°C in die spontane Verbrennung über. Im Gegensatz zu Cu-Acetat liegt nach dieser heftigen Reaktion kein Oxid sondern das BaCO_3 vor, was sich aus den Gewichtsverhältnissen leicht ablesen läßt. Die Zersetzung des Carbonates setzt dann erst ab ~960°C ein und ist selbst bei 1300°C noch nicht vollständig abgeschlossen. Dies deckt sich exakt mit der in der Literatur

angegebenen Temperatur für den Zersetzungsbeginn des BaCO_3 welche bei 1420°C abgeschlossen ist [51].

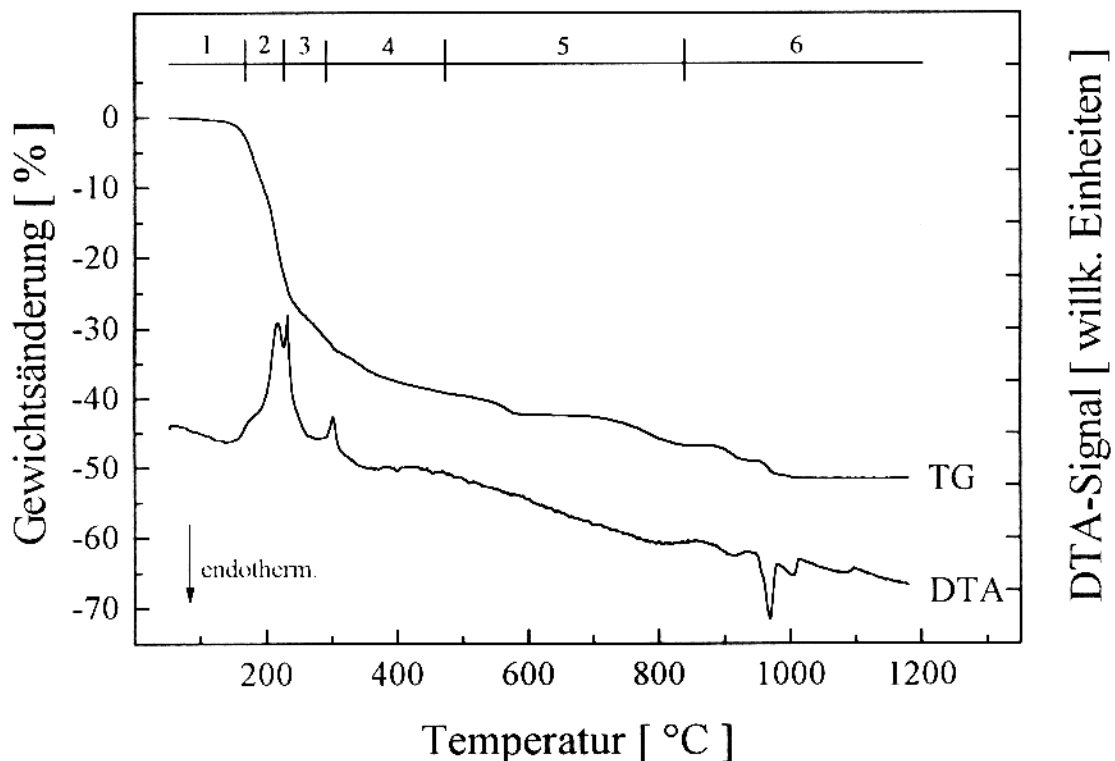


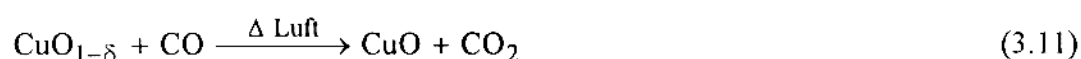
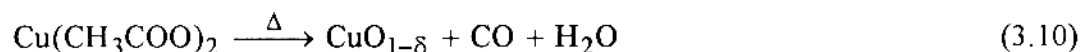
Fig. 3.8: Simultane Thermoanalyse eines Y-124 Weinsäuregeles nach [46]. Zifferangaben beziehen sich auf den im Text beschriebenen Zersetzungsablauf.

Im vorliegenden Fall konnte somit die Zersetzung des Weinsäuregeles wie folgt skizziert werden: (siehe auch Zahlenangaben in Figur 3.8).

- 1 ... Abspaltung von H_2O und freiem NH_3
- 2 ... Acetatzersetzung unter Bildung von Cu-Oxid
- 3 ... Acetatzersetzung unter Bildung von Y-Oxid
- 4... Acetatzersetzung unter Bildung von BaCO_3 als Zwischenstufe
- 5... Zersetzung des BaCO_3 unter Bildung des Y-124
- 6 ... Zersetzung des Y-123 nach Gleichung (3.4)

Die Zersetzung der in der Probe enthaltenen Weinsäure erfolgt im Bereich von $160\text{--}210^\circ\text{C}$ und wird von der Cu-Oxid-Bildung überlagert. Die Gewichtszunahme nach der Umwandlung des Cu-Acetates in Cu-Oxid resultiert aus der Aufnahme von Sauerstoff infolge des reduzierenden

Charakters der vorangegangenen Reaktion (formale Reaktionsgleichung ohne exakte Stöchiometrie):



Man erkennt, daß es bei der Zersetzung des Kupferacetates zur Bildung eines unterstöchiometrischen Kupferoxides kommt, welches dann unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft wieder zu CuO aufoxidiert wird. Untersuchungen unter Argon ergaben, daß für Gleichung (3.10) $\delta \approx 0.7$ gilt. Unter Luft wird das Cu bis auf $\delta \approx 0.15$ aufoxidiert, um dann bei $\sim 1020^\circ\text{C}$ erneut zu Cu_2O reduziert zu werden (Stufe im TG- und endothermer Peak im DTA-Signal). Die erste Stufe in der Cu-Acetat Zersetzung, welche von einem leichten endothermen Peak im DTA-Signal begleitet wird, spiegelt die Abspaltung des vorhandenen Kristallwassers wider. Aus den Daten der Thermoanalyse ergeben sich somit folgende Randbedingungen für den Kalzinations- und Sinterprozeß der eigentlichen Probenpräparation:

- * langsames Aufheizen während der Acetatzersetzung
- * untere Grenztemperatur (Y-124 Bildung) liegt bei 700°C
- * obere Grenztemperatur (Y-124 Zersetzung) liegt bei 890°C
- * Ofenatmosphäre muß ausreichend Sauerstoff enthalten

Daraus wurde folgendes Kalzinations- und Sinterprogramm abgeleitet, nach welchem die eigentliche Probenpräparation erfolgte:

Kalzination	Sintern
5 K/min $\rightarrow 150^\circ\text{C}$	5 K/min $\rightarrow 700-900^\circ\text{C}$
1 K/min $\rightarrow 400^\circ\text{C}$	10-30h halten
5 K/min $\rightarrow 700-900^\circ\text{C}$	5 K/min \rightarrow Raumtemp.
10-60h halten	
5 K/min \rightarrow Raumtemp.	

Tab. 3.1: Kalzinations- und Sinterprogramm für die Y-124 Probenpräparation aus Weinsäuregelen.

Alle Schritte wurde in einem Röhrenofen mit einem Sauerstofffluß von 5 l/h ausgeführt. Während der Acetatzersetzung kam es infolge der CO/CO_2 Entwicklung zu einem weiteren

Aufschäumen des Geles, was sich jedoch positiv auf die erreichbare effektive Korngröße des Y-124 Pulver auswirkte. Diese wurde mit Hilfe von Elektronenmikroskopuntersuchungen, sowohl an den Pulvern als auch an den gesinterten Proben, bestimmt und lag in beiden Fällen deutlich unter einem μm (Figur 3.8).

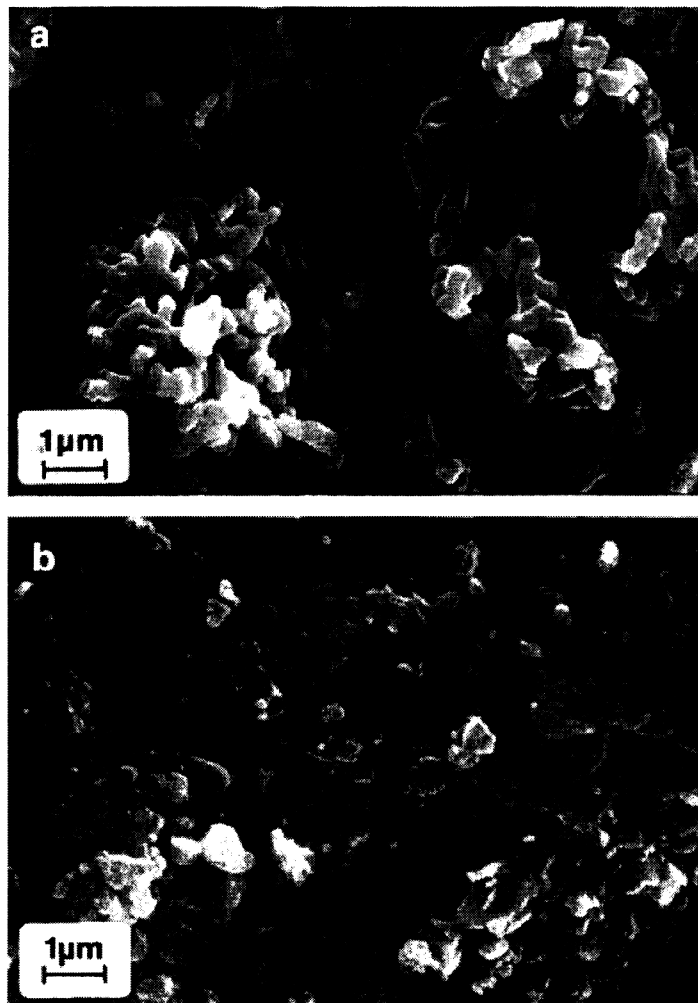


Fig. 3.9: SEM Aufnahmen eines bei 810°C kalzinierten Y-124 Pulvers (a) und eines bei 810°C gesinterten Y-124 Pellets (b)

In diesen Bildern erkennt man deutlich die stark aufgeblähte Struktur der Pulver, welche aus vielen kleinen Körner zusammengesetzt ist. Untersuchungen mit der Mikrosonde haben gezeigt, daß es keine signifikanten Konzentrationsunterschiede der einzelnen Elemente in diesen Körnern gibt, was auf eine hohe Homogenität und die gleichmäßige Verteilung der Elemente schließen läßt. Dies bestätigt den Vorteil dieses Sol-Gel Verfahrens gegenüber der Festkörperreaktion, durch welche eine solche Kornfeinheit sowie eine derart homogene Verteilung ohne viele Zwischenmahlschritte nicht erreichbar ist. Nach der Kalzination wurden

die erhaltenen Oxide, welche in stark aufgeblähten Agglomeraten vorlagen, in einem Handmörser kurz gebrochen und in einer uniaxialen Presse bei ~ 700 MPa zu Pellets mit ca 5 mm Durchmesser verpreßt. Diese wurden dann wie in Tabelle 3.1 angegeben gesintert.

Die Existenz der gewünschten Y-124 Phase konnte mit Hilfe von Röntgendiffraktionsmessungen und dem Vergleich mit Daten aus der Literatur sowie einer speziellen Datenbank für röntgenographische Daten überprüft werden [52]. Die in Figur 3.10 dargestellten Ergebnisse belegen deutlich, daß sich die Y-124 Phase bereits ab 710°C entwickelt und als Hauptphase im Synthesebereich von 720 bis 865°C vorliegt.

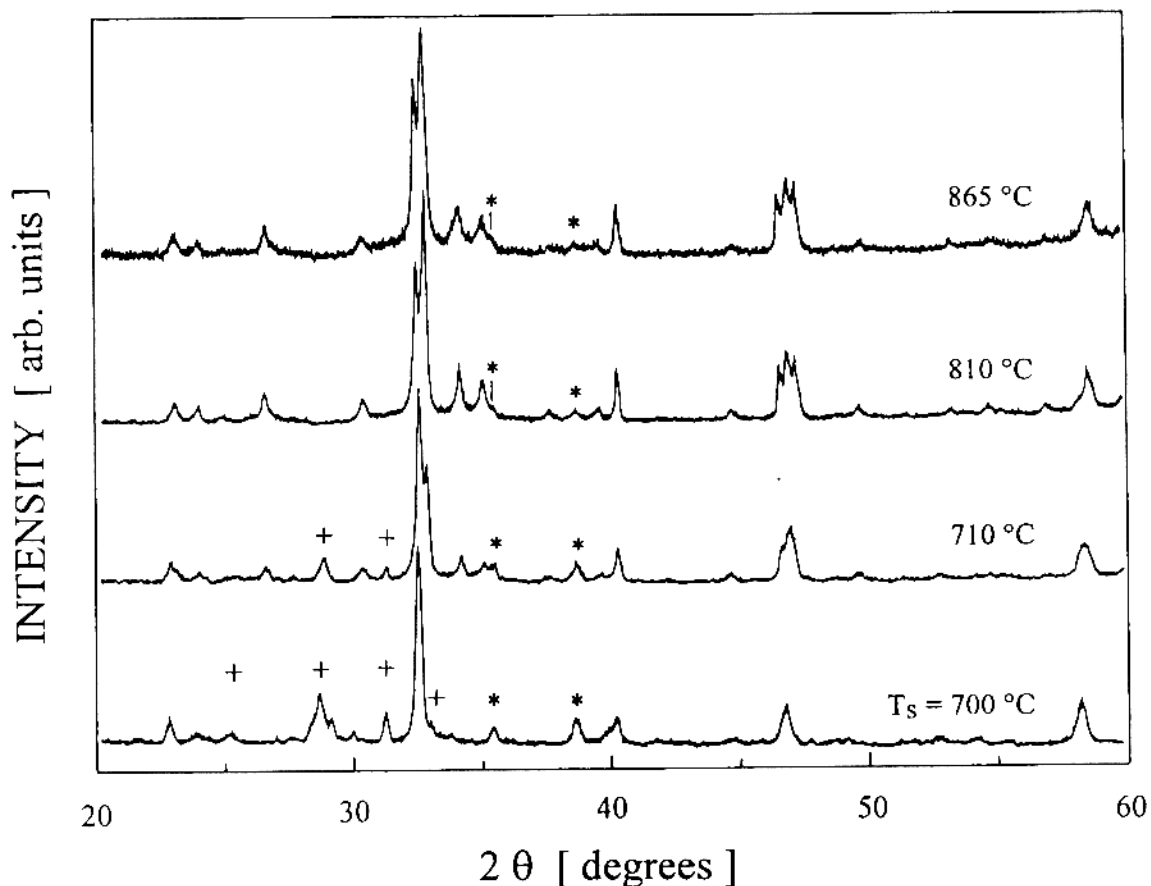
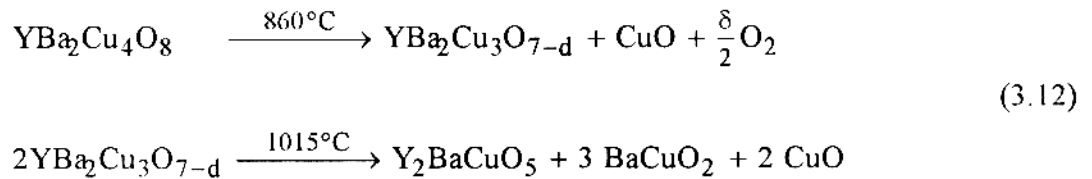


Fig. 3.10: Röntgendiffraktionsspektren von Y-124 Proben mit unterschiedlicher Synthesetemperatur. Noch nicht vollständig abreagierte Ausgangsmaterialien wie CuO (*) sowie Zwischenphasen (+) sind gekennzeichnet.

Über 865°C zeigt ein starkes Anwachsen der CuO Reflexe sowie das Auftreten weiterer Reflexe die Zersetzung des Y-124 nach der Reaktion [53, 33] :



Interessant erscheint hierbei die Differenz in der Zersetzungstemperatur des gebildeten Y-123, welche in unseren Experimenten schon bei 947°C eingesetzt hat. Die starke Abweichung zum Literaturwert (1015°C) kann man durch die Bildung von eutektoiden Schmelzphasen infolge des erhöhten CuO Anteils erklären. Diese Absenkung der Zersetzungstemperatur wurde auch von anderen Gruppen beobachtet [54, 55].

Bis auf CuO konnten alle Verunreinigungen durch eine 60-stündige Kalzination bei bereits 730°C beseitigt werden. Durch Aufmahlen und erneutes Sintern der Proben kann man die CuO-Verunreinigung weiter zurückdrängen. Eine vollständig CuO-freie Synthese des Y-124 ist, unserer Kenntnis nach, auch durch Hochdrucksynthesen nicht erreichbar.

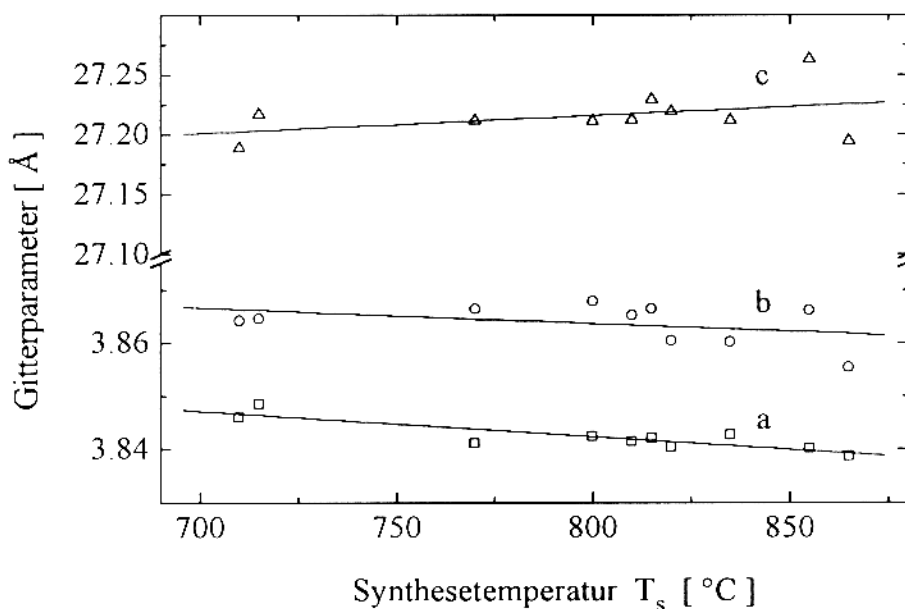


Fig. 3.11: Gitterparameter der Y-124 Proben als Funktion der Synthesetemperatur. Die eingezeichneten Linien stellen Ausgleichsgeraden dar.

Die Berechnung der Gitterparameter nach der Methode des "least-square fit refinement" mit Hilfe eines speziellen Computerprogrammes zeigte, daß es nur eine geringe Abhängigkeit zwischen den Synthesebedingungen und den Gitterparametern gibt (siehe Figur 3.11 und Tabelle 3.2). Die stärker werdende Streuung der Meßwerte mit steigender Synthesetemperatur

kann auf die beginnende Zersetzung der Y-124 Phase und der damit beginnenden Fremdphasenbildung zurückgeführt werden.

An den gesinterten Proben wurden Messungen zur Bestimmung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften vorgenommen. Die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur wurde mittels Transportmessungen nach der 4-Punkt Methode bestimmt und ist in Figur 3.12 sowie Tabelle 3.2 dargestellt. Alle untersuchten Proben zeigten metallisches Verhalten und einen supraleitenden Übergang. Der Anfang dieses Überganges für jene Proben, die zwischen 710 und 814°C hergestellt wurden, lag bei ~ 83 K. Dieser Wert stimmt mit der Literatur gut überein [47, 54, 56]. Ab einer Synthesetemperatur T_s von 820°C trat plötzlich ein Knick im supraleitenden Übergang auf und die "Onset"-Temperatur (T_{on}) sprang auf ~ 93 K, einen Wert wie er für Y-123 typisch ist. Erklärbar wäre diese T_{on} -Verschiebung durch die lokale Bildung des Y-123 nach Gleichung (3.12) während des Sinterprozesses. Allerdings ist die Bildung von Fremdphasen in den Röntgendiffraktogrammen der betreffenden Proben nicht erkennbar. Eine weitere Möglichkeit wäre die Ausbildung von kristallographischen Defekten in Form von CuO-Einfachketten, welche dieselbe lokale Struktur wie Y-123 oder auch Y-247 hätten [57, 58]. Leider wurden diese bisher nur mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt und sind mittels Röntgendiffraktion nicht nachweisbar.

Um nachzuweisen, daß es sich bei der sprunghaften Erhöhung der T_{on} um lokale Defekte und nicht um die Bildung von Y-123 Phasenanteile handelt, wurde eine dieser Proben unter Argon auf 650°C aufgeheizt und dort für eine Stunde gehalten. Diese Temperatur sollte ausreichen, um lokale Defekte nicht aber ganze Phasenbereiche zu zerstören (siehe auch Figur 3.14). Tatsächlich zeigte die Probe nach dieser Behandlung den normalen T_{on} von ~ 82 K.

Vereinzelt publizierte Sprungtemperaturen (T_{co}) von teilweise deutlich über 80 K dürften somit auf die Existenz von solchen lokalen Defekten und/oder Fremdphasenanteilen wie Y-123 oder auch Y-247 (beide $T_{co} \approx 92$ K) zurückzuführen sein [42, 60]. In der Arbeit von Fujihara und Mitarbeitern [42] kann man aus den deutlich sichtbaren Knickpunkten in der Widerstandskurve sowie den Suszeptibilitätsmessungen die Existenz solcher Defekte bzw. Fremdphasen deutlich erkennen, wenn gleich die Röntgenspektren diese nicht zeigen.

Auch die in Figur 3.13 wiedergegebenen Suszeptibilitätsmessungen zeigen einen leichten Knick bei jener Probe, welche bei 865°C gesintert wurde. Wesentlich deutlicher ist dieser Knick in Figur 3.11 zu erkennen. Es ist hierbei zu bemerken, daß sich diese Steigerung der T_{on} ab einer Sintertemperatur von $T_s = 870^\circ\text{C}$ nicht mehr rückgängig machen läßt, was dann auf die Existenz echter Fremdphasen schließen läßt, welche jedoch erst ab $T_s \approx 900^\circ\text{C}$ im Röntgenspektrum sichtbar werden.

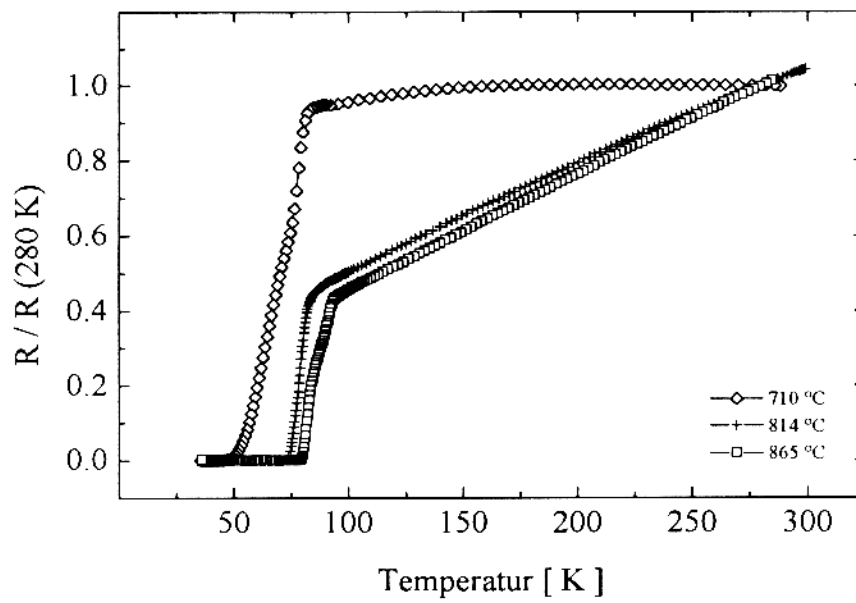


Fig. 3.12: Elektrischer Widerstand als Funktion der Temperatur von Proben mit unterschiedlicher Synthesetemperatur.

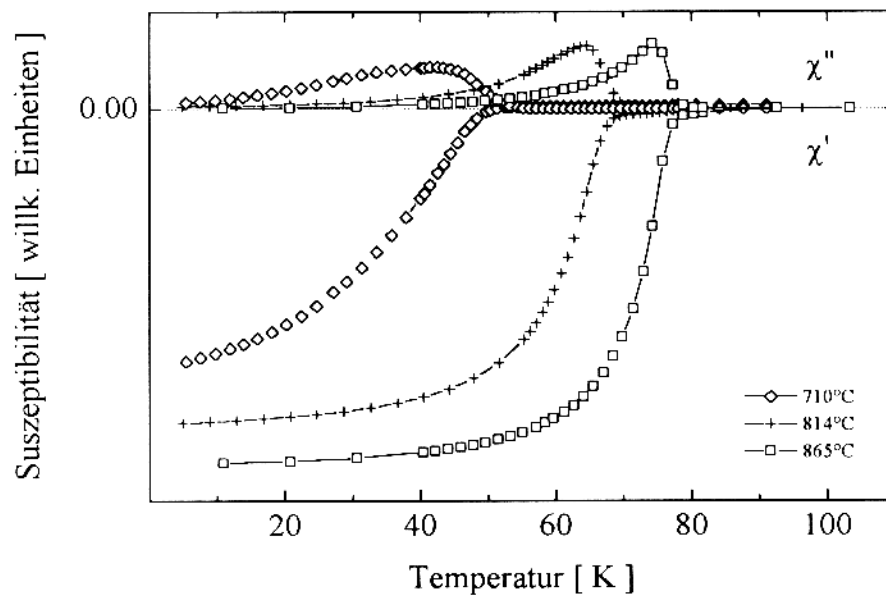


Fig. 3.13: Suszeptibilitätsmessungen als Funktion der Synthesetemperatur

Im Gegensatz zu den "Onset"-Temperaturen zeigte jene Temperatur, bei der die Proben ihren ohmschen Widerstand vollständig verloren (T_{co}), eine klare Abhängigkeit von der Synthesetemperatur und variierten von 46 bis 72 K (Tabelle 3.2). Diese Werte wurden auch durch die magnetischen Messungen mit Hilfe eines AC-Suszeptometers in einem Feld von 1 Oe und einer Frequenz von 74.1 MHz bestätigt (Figur 3.13). Eine Zusammenfassung der strukturellen und elektrischen Eigenschaften der einzelnen Proben ist in Tabelle 3.2 wiedergegeben.

T_s [°C]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	T_{co} [K]	T_{on} [K]
710	3.846	3.864	27.189	47	83
715	3.849	3.865	27.217	48	82
770	3.841	3.866	27.212	69	84
800	3.842	3.868	27.211	71	83
810	3.841	3.865	27.212	71	82
814	3.842	3.865	27.238	72	82
820	3.845	3.867	27.185	75	92
835	3.813	3.860	27.211	76	93
855	3.841	3.871	27.253	77	93
865	3.839	3.855	27.194	79	93
983	3.812	3.877	11.677	90	95

Tab. 3.2: Strukturelle und elektrische Eigenschaften der Y-124 Proben. Die bei 983°C hergestellte Probe besteht bereits zum Großteil aus Y-123

Die starke Abhängigkeit der T_{co} von T_s wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die spezifische Oberfläche der Proben infolge des geringen Kornwachstums nach wie vor sehr groß sein muß. Hervorgerufen wird dieser Effekt durch die extreme Kornfeinheit der Ausgangspulver nach dem Kalzinieren ($< 0.5 \mu m$) und die niedrige Sintertemperatur, welche ein Kornwachstum infolge der niedrigen Diffusionskoeffizienten stark behindert. Es ist leicht verständlich, daß infolge der hohen spezifischen Oberfläche der Proben alle Effekte, welche mit den Korngrenzen zusammenhängen, deutlich zum Tragen kommen. Dies betrifft insbesondere die Bildung von Fremdphasen (incl. Fluktuationen der Sauerstoffstöchiometrie), welche sich an den Korngrenzen sammeln und dann dort den Korn-Korn Kontakt schwächen ("weak links").

Dies dürfte dann auch der Grund für die Absenkung der T_{∞} und der daraus resultierenden relativ großen Übergangsbreite sein [59]. Es soll hierbei jedoch angemerkt werden, daß eine Übergangsbreite von $\Delta T_c < 5$ K nur mit Hochdrucksynthesen erzielt werden konnte.

Trotz der niedrigeren Übergangstemperatur ist die Y-124 Phase von wirtschaftlichem Interesse, da sie eine deutlich höhere Temperaturbeständigkeit infolge der geringeren Sauerstoffdesorption beim Aufheizen in Luft bzw. Inertgasen zeigt (Figur 3.14). Dies bewirkt technologische Vorteile beim Verarbeiten, da ein kurzzeitiges Aufheizen auf bis zu 700°C zu keiner drastischen Degradation der supraleitenden Eigenschaften führt, wie dies beim Y-123 bereits ab 400°C der Fall ist. Nebenbei bemerkt ist die Y-124 Phase thermodynamisch auch stabil, was für die Y-123 Phase nicht gilt [61].

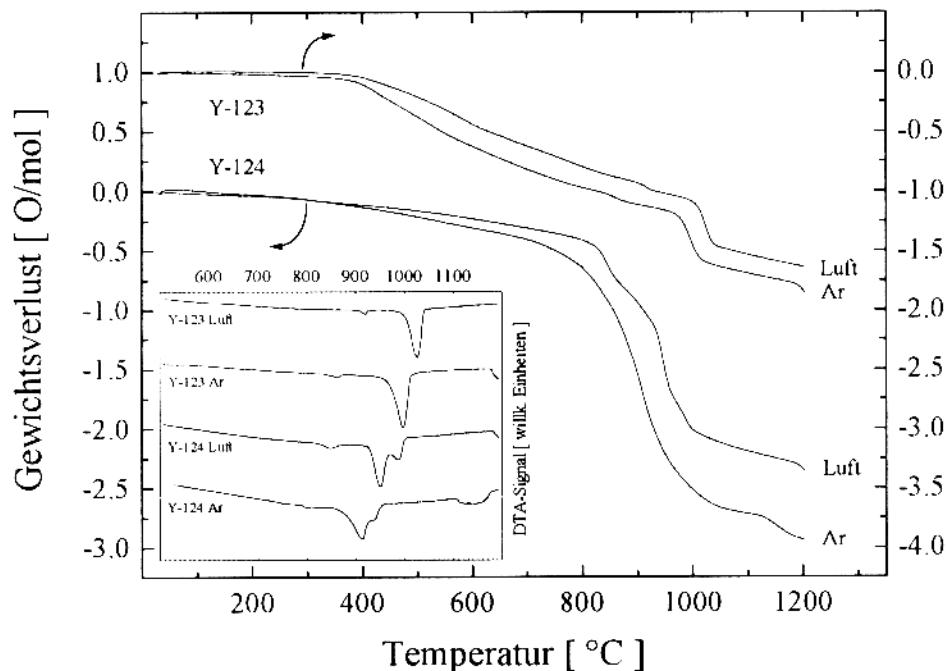


Fig. 3.14: Thermoanalytische Untersuchungen zur Sauerstoffabgabe in Y-123 und Y-124. Im Inlet sind die zugehörigen DTA-Signale angegeben.

Das Inlet in Figur 3.14 zeigt die zugehörigen DTA-Signale für die Sauerstoffabgabexperimente an Y-123 und Y-124 Proben. Man erkennt deutlich eine starke Verschiebung der jeweiligen peritektischen Zersetzungstemperaturen hin zu niedrigeren Werten bei Verwendung von Inertatmosphäre. Hervorgerufen wird diese Verschiebung ebenfalls durch den schnelleren Ausbau des Sauerstoffes aus dem perowskitartigen Gitter, welches dann schneller kollabiert und somit die Zersetzung einleitet. Auf diese Absenkung der Zersetzungstemperatur muß beim Kalzinieren oder Sintern in Inertatmosphäre Rücksicht genommen werden. Die Verwendung von Argon als Atmosphäre zeigte in den meisten Fällen eine deutliche Verbesserung der

Sintereigenschaften und führte zu dichteren Proben, was insbesondere bei einer erwünschten Absenkung der Prozeßtemperaturen von Bedeutung ist.

3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde auf die unterschiedlichen Herstelltechniken für Hochtemperatur-supraleiter sowie ihrer Vor- und Nachteilen kurz eingegangen. Es wurde gezeigt, daß das Idealbild einer homogenen Verteilung durch Verwendung von naßchemischen Präparationsmethoden deutlich besser erreicht werden kann als dies für die konventionelle Festkörperreaktion der Fall ist. Insbesondere die Verwendung von organischen Gelen auf der Basis von Acetaten liefert sehr feine und homogene Pulver, welche eine hohe Sinteraktivität zeigen. Am Beispiel des Y-124 konnte gezeigt werden, daß infolge ihrer hohen Homogenität eine deutliche Senkung der Synthesetemperaturen einzelner Supraleiter möglich ist. Die ermittelte Synthesetemperatur von 710°C gilt nach wie vor als die tiefste bisher publizierte Synthesetemperatur für supraleitende Y-124 Proben. Eine Erniedrigung der Synthesetemperatur ist besonders bei der Herstellung von Filmen von Interesse, wenn Reaktionen mit dem Substratmaterial zu befürchten sind, die zu einer Degradation der Filmeigenschaften führen können.

4. Herstellung dicker Filme

4.1 Übersicht über supraleitende Filme

Um das gesamte Anwendungsgebiet für Hochtemperatursupraleiter abdecken zu können, ist die Verfügbarkeit der entsprechenden Materialien in verschiedensten Formen, wie massive Formkörper, dünne und dicke Filme sowie Bänder bzw. Drähte wünschenswert. Ausgehend von den massiven Formkörpern, welche im Englischen als "bulks" bezeichnet werden, konzentriert sich der weitaus größte Teil der Forscher auf die Herstellung von dünnen Filmen, da diese auf einkristallinen Substraten in sehr guter epitaktischer Qualität hergestellt werden können. Insbesondere im Bereich der Materialwissenschaft, welche sich mit der Synthese neuer Verbindungen beschäftigt, hat sich das Verfahren der "Abscheidung mittels gepulster Laserstrahlung" (Pulsed Laser Deposition - PLD) bewährt [64-68]. Hierbei wird ein gepulster Laserstrahl hoher Intensität auf eine HTSL-Keramik - das Target - fokussiert, welches bei genügend hoher Energiedichte ablatiert wird [69]. Das HTSL-Material wird dabei jedoch nicht im herkömmlichen Sinne verdampft, sondern stöchiometrisch abgetragen. Aus der dabei entstehenden birnenförmigen Plasma-Dampfwolke kondensiert ein großer Teil des ablatierten Materials wieder auf einem in ihrer Ausbreitungsrichtung angebrachten Substrat.

Im Gegensatz zur Laserablation erfolgt beim Sputtern der Materialabtrag durch beschleunigte Teilchen, die im allgemeinen durch eine Gasentladung erzeugt werden [70-72]. Die Gasentladung wird durch Anlegen einer Gleich- (DC-) oder Wechselspannung (RF-Sputtern) gezündet. Zusätzlich kann ein permanentes Magnetfeld das Ionisationsvermögen der von der Kathode austretenden Elektronen erhöhen, da diese längere spiralförmige Wege zurücklegen müssen (Magnetronsputtern). Der Hauptvorteil dieses Verfahrens gegenüber der PLD ist die Möglichkeit, mit relativ geringem Aufwand unter Einsatz mehrerer Sputterkanonen auch Flächen von deutlich über 5 cm Durchmesser homogen beschichten zu können.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von dünnen Filmen stellt die chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD) dar [73, 74]. Hierbei werden leichtflüchtige, organometallische Verbindungen der gewünschten Kationen (meist β -Diketone und ihre Derivate) verdampft. Der Film entsteht dann in situ durch chemische Reaktion der gasförmigen Ausgangsstoffe. Dem großen Vorteil, daß mit diesem Verfahren nahezu beliebig große und geformte Oberflächen mit hoher Depositionsrate beschichtet werden können, steht die hohe Giftigkeit und Korrosivität der Ausgangsmaterialien und Reaktionsprodukte gegenüber.

Zur Herstellung von dicken Filmen (Dicke $>5 \mu\text{m}$) können diese Verfahren jedoch nicht angewendet werden. Hier haben sich vor allem jene Verfahren durchgesetzt, welche auf die Aufbringung von feinem Pulver aufbauen. Hierbei werden bereits in einem vorangehenden Verfahrensschritt einphasige Pulver der entsprechenden Supraleiter hergestellt. Diese werden dann in einem geeigneten Lösungsmittel dispergiert oder mit einem organischen Binder versehen. Die erhaltene Suspension bzw. Paste wird durch Eintauchen, Sprühen, Pinseln, mittels Siebdrucktechnik oder ähnlichen Verfahren auf die gewünschte Substratoberfläche aufgebracht [75-83]. Im nachfolgenden Sinterschritt erfolgt die eigentliche Filmbildung. Zur Steigerung der Dichte sowie zur Erreichung von speziellen Orientierungen, welche die elektrischen und magnetischen Eigenschaften deutlich steigern können, werden diese Filme oft noch aufgeschmolzen [76, 79, 81-84].

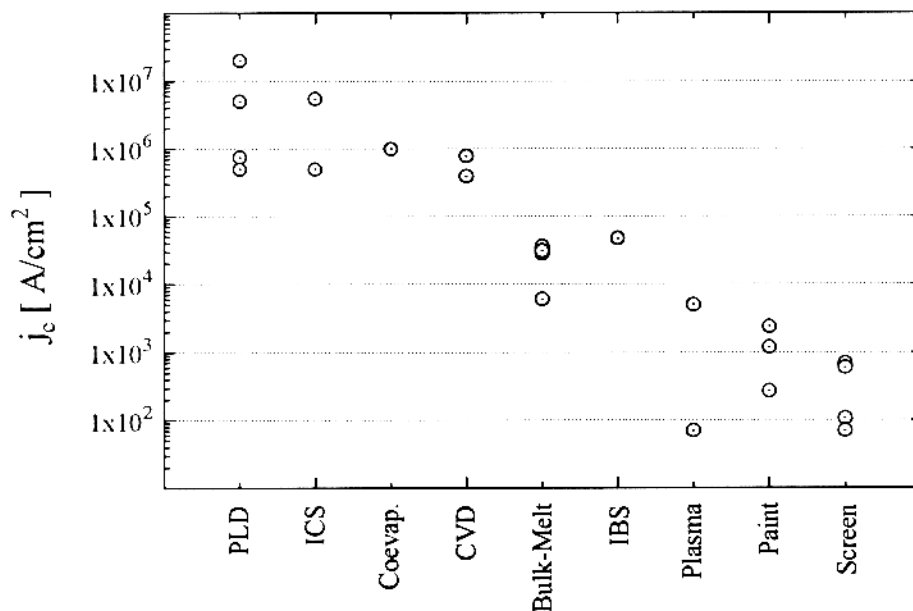


Fig. 4.1: Vergleich publizierter kritischen Stromstärken (bei 77 K und Nullfeld)

PLD ...	Pulsed Laser Deposition [85-89]
ICS ...	Inverted Cylindrical Sputtering [90]
Coevap. ...	Co-Verdampfung [91]
CVD...	Chem. Abscheidung aus Gasphase [92, 93]
Bulk-Melt...	schmelztexturierte Keramiken [94-97]
IBS...	Ionenstahl Sputtern [98]
Plasma...	Plasmasprühtechniken [99, 100]
Paint...	Aufmaltechniken [117, 81, 101]
Screen...	Siebdrucktechniken [102-105]

Neben diesen hier kurz beschriebenen Verfahren zur Herstellung von dicken und dünnen Schichten auf verschiedensten Substratmaterialien gibt es noch eine ganze Reihe weiterer (weniger gebräuchlichere) Verfahren sowie diverse Variationen einzelner Verfahren, die jedoch nicht weiter beschrieben werden sollen. Um einen Vergleich der einzelnen Verfahren zu erleichtern sind in Figur 4.1 eine Auswahl der publizierten kritischen Stromstärken sowie die zugehörigen Referenzen wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß die besten supraleitenden Filme mit Hilfe der Methode der "Pulsed Laser Deposition" hergestellt wurden. Das ICS (Inverted Cylindrical Symetrie) Verfahren stellt eine Abart des Sputtern mit Ar Ionen dar und kann direkt mit dem IBS-Verfahren verglichen werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß diese Figur keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt und lediglich einige repräsentative Werte wiedergibt.

4.2 Dicke supraleitende Filme auf der Basis von Acetatgelen

Auf Grund der positiven Erfahrungen bei der Herstellung des Y-124 Supraleiters mittels Sol-Gel Techniken auf der Basis von Weinsäuregelen lag es nahe, diese Erkenntnisse auf die Herstellung dicker Filme anzuwenden. Wesentliche Kriterien, welche die Erfolgsaussichten günstig erscheinen ließen, waren die hohe Sinteraktivität der erzielten Pulver, ihre geringe Korngröße sowie hohe Homogenität. Demgegenüber standen jedoch die hohen Schrumpfraten infolge des Abbrandes der organischen Bestandteile sowie das beobachtete Aufquellen während der Trocknungsphase.

Ziel war es, eine Technik zu erarbeiten, welche die Herstellung supraleitender, dicker Schichten auf möglichst beliebig geformte Körper einfach und kostengünstig ermöglicht. Die hergestellten Schichten wären dann mittels Röntgendiffraktion und elektrischen Messungen unter besonderer Berücksichtigung ihrer Phasenreinheit, Sprungtemperatur und kritische Stromstärke zu charakterisieren. Als Substratmaterialien sollten Al_2O_3 , MgO (Einkristalle) sowie polykristallines Y-stabilisiertes ZrO_2 (Y-PSZ) untersucht werden. Die Schichten sollten mittels Sprühtechniken, Rotationsbeschichtung oder dem Eintauchen in das Gel hergestellt werden. Als geeignetes supraleitendes System wurde Y-123 ausgewählt.

Bereits im Zuge der Vorversuche zeigte sich, daß das Eintauchen in das Gel sowie das Rotationsbeschichtungsverfahren für Acetatgele nicht anwendbar sind. Grund dafür ist die hohe Oberflächenspannung, welche zwischen dem Substratmaterial und dem wäßrigen Gel auftritt. Diese führt sehr rasch zur Ausbildung von großen Tropfen, zu welchen sich der anfänglich dünne und gleichmäßig verteilte Flüssigkeitsfilm zusammenzieht. Besondere Bedeutung kommt hierbei dem Randwinkel zwischen dem Gel und der Substratoberfläche zu. Er ergibt sich als Funktion von drei Grenzflächenspannungen: σ (Gel - Substrat), σ (Gel - Luft) und σ (Substrat - Luft). Um dieses Spannungsfeld zu beeinflussen wurde nun die Zusammensetzung des Geles (soweit es dessen Stabilität zuließ) verändert. Dies betrifft insbesondere die Konzentration, den pH-Wert sowie das verwendete Lösungsmittel. Hierbei zeigte sich, daß das Benetzungsverhalten durch Zugabe von kleinen Mengen Aceton geringfügig verbessert werden konnte. Eine reine Verdünnung des Geles mit Wasser führte zwar in der Anfangsphase zur Ausbildung eines homogenen, dünnen Filmes, der sich jedoch im Laufe des Trocknungsvorganges zu feinen aber deutlich isolierten Tröpfchen zusammenzog. Die besten, aber immer noch nicht verwertbaren Ergebnisse konnten mit einem Weinsäuregel, welches noch mit Ethanol und Wasser unter Zugabe von einigen Tropfen verdünnter Ammoniaklösung im Verhältnis 2 : 2 : 1 (Gel : Ethanol : Wasser) hergestellt wurde, erzielt werden. Diese Lösung wurde auf ein mit ca. 8000 U/min rotierendes Substrat getropft, welches von oben mit Hilfe einer Halogenlampe beheizt wurde. Hierbei bildete sich ein stabiler gleichmäßiger Film aus, der ohne Tröpfchenbildung getrocknet werden konnte. Infolge des bereits beschriebenen Aufquellens während der Kalzination kam es jedoch zur Bildung großer

Blasen, die sich dann infolge fehlender Haftung vom Substrat abhoben. Trotz unterschiedlicher Heizraten und die Einführung von diversen Halterampen konnte dieser Effekt nicht unterbunden werden.

Aus diesen Vorversuchen folgte, daß ein Aufquellen des Geles, welches für die feine Korngröße verantwortlich ist und zu einem Verlust des Kontaktes zwischen Film und Substratmaterial führt, nicht vermieden werden kann. Um ein Abheben größerer Teile des Filmes zu verhindern, muß somit die Kalzination des Geles auf der Substratoberfläche bereits während des Auftragsprozesses erfolgen.

In der Folge wurden Versuche unternommen, das Gel mit Hilfe eines "Air-Brush" aufzutragen, wobei das Substrat auf einen Heizblock aufgespannt bzw. mit Leitsilber aufgeklebt wurde. Die Temperatur des Heizblockes wurde mit Hilfe eines an seiner Oberfläche angebrachten Thermoelementes sowie eines speziellen PI-Reglers geregelt (Figur 4.2). Der Heizblock selbst bestand aus einer Messingplatte, in welche zwei Heizpatronen eingepaßt wurden.

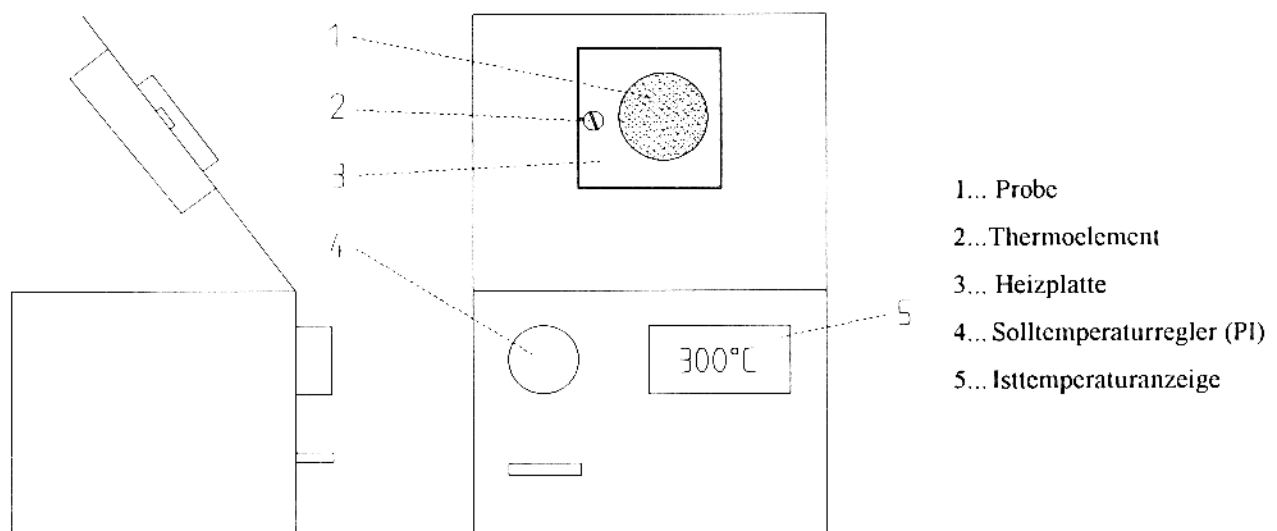


Fig. 4.2: Versuchsanordnung für die Sprühversuche.

Diese Versuchsanordnung gestattete es die Substrattemperatur reproduzierbar auf einen exakt definierten Wert einzustellen und gleichzeitig ein einfaches Hantieren mit den Proben sicherzustellen. Kontrollmessungen mit Hilfe eines separaten Thermoelementes direkt auf der Probenoberfläche ergaben, daß die eingestellte Solltemperatur (150 bis 500°C) bereits nach ca. 30 bis 90 Sekunden stabil erreicht wurde. Während des Aufsprühvorganges sank die Temperatur dann stark ab, was jedoch vom Regler schnell wieder kompensiert wurde. Die Trägheit der Heizplatte führte hierbei jedoch zu einem Überschwingen von ca. 10 bis 25°C. Diese für ~30 Sekunden überhöhte Temperatur zeigte jedoch keinerlei negative Einflüsse auf die Filmbildung. Da die Deposition bei der eingestellten Temperatur bzw. am Ende des

Sprühvorganges bereits darunter erfolgte, kam es zu einer deutlichen Unterdrückung störender Effekte bei zu hohen Temperaturen, die weiter unten noch detailliert beschrieben werden.

Als Mutterlösung für das Aufsprühen diente ein Gel, welches kurz nach dem Gelieren 1:2 mit Wasser versetzt wurde. Diese wurden in der Folge in unterschiedlichen Verhältnissen verdünnt (ca. 0.2 - 0.005 molar bezüglich Y) und auch mit unterschiedlichen Additiven versetzt. Das eigentliche Aufsprühen erfolgte mit 1.5 bar Hinterdruck (N_2 aus 200 bar Stahlflasche) aus einer Entfernung von ca. 5 bis 15 cm zum Substrat. Um eine gleichmäßige Schicht zu erhalten, wurde der "Air-Brush" hierbei meanderförmig über das Substrat hinweg bewegt. Hierbei mußte darauf geachtet werden, daß nicht zuviel auf einmal aufgesprüht wurde, da es sonst zu einer zu starken Absenkung der Substrattemperatur und in der Folge zu einem deutlich sichtbaren und störenden Aufschäumen der Gelschicht kam. Bei Temperaturen unter 150°C wird das auf der Substratoberfläche noch flüssige Gel in die schwammartigen Strukturen der vorangehenden Schichten eingesaugt und trocknet somit dort auf. Dies führt in der Folge zur Ausbildung von turmartigen Inseln und nicht beschichteten Zwischenräumen. Als untere Grenztemperatur wurde $\sim 200^\circ\text{C}$ ermittelt.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Thermoanalyse, zeigt sich, daß eine gleichmäßige homogene Schicht am Ende der Acetatzersetzung bei $\sim 300^\circ\text{C}$ erhalten werden kann. Wählt man die Heizblocktemperatur zu niedrig, kommt es beim anschließenden Tempern erneut zu einem Aufschäumen des Filmes. Die dabei erhaltene Schicht hebt sich zwar nicht mehr vom Substrat ab - wie dies bei den beiden vorangegangenen Verfahren der Fall war - man erhält jedoch nur eine relativ lose pulvrige Schicht, welche unter dem Elektronenmikroskop eine schwammartige Struktur aufweist. Bereits in diesem Stadium zeigte sich, daß eine dichte Filmbildung (nach dem Kalzinieren) nicht in einem einzigen Durchgang erreicht werden kann. Umfangreiche Tests ergaben, daß das Auftragen von 5 bis 15 Einzelschichten und ein daran anschließendes Zwischenkalzinieren die besten Ergebnisse lieferte. Geringere Einzelschichtanzahlen lieferten zwar eine etwas feinere Kornverteilung, erhöhen den verfahrenstechnischen Aufwand jedoch überproportional. Bei den höheren Konzentrationen neigte der aufgetragene Film bereits auf der heißen Substratoberfläche - unter leichtem Aufschäumen - zur Bildung von rostbraunem Cu-Oxid. Als optimaler Kompromiß ergab sich das Aufsprühen von ~ 5 Einzelschichten bei Lösungskonzentrationen ab ~ 0.08 molar, ~ 10 Einzelschichten bei ~ 0.025 bis 0.08 molar sowie ~ 15 Einzelschichten bei Konzentrationen unter ~ 0.025 molar. In einem nachfolgenden Kalzinationsprozeß wurde der erhaltene Film, welcher vorwiegend aus den Oxiden von Cu und Y sowie BaCO_3 bestand, in die entsprechenden Oxide überführt. Hierzu wurde das Substrat auf Temperaturen zwischen 800 und 1200°C aufgeheizt und wieder abgekühlt. Es zeigt sich hierbei, daß ein Einführen der Proben in den bereits heißen Ofen neben einem Geschwindigkeitsgewinn auch bezüglich der Filmbildung bessere Ergebnisse lieferte. Dieser Zyklus wurde mehrfach wiederholt bis ein optisch dichter Y-Ba-Cu-O Film vorlag, was normalerweise bereits nach 8 bis 12

Wiederholungen der Fall war. Die optische Dichte wurde hierbei mittels einer 50 W Halogenlampe getestet, mit welcher das Substrate von hinten beleuchtet wurde. Infolge der hohen Transparenz der verwendeten Substrate, konnten noch nicht vollständig beschichtete Substratteile auf Grund des durchscheinenden Lichtes deutlich erkannt werden. Erst ab einer effektiven Schichtstärke von $\sim 2 \mu\text{m}$ konnte kein Licht mehr durch den Y-123 Film hindurch beobachtet werden. Im Gegensatz dazu stellte sich heraus, daß die auftretende Y-211 Phase nach wie vor transparent war und somit ebenfalls als "undichte" Stellen identifiziert werden konnten. Im normalen Auflicht bzw. bei Betrachtung im optischen Mikroskop unter polarisiertem Licht, zeigte sich die markant grüne Färbung dieser Phase.

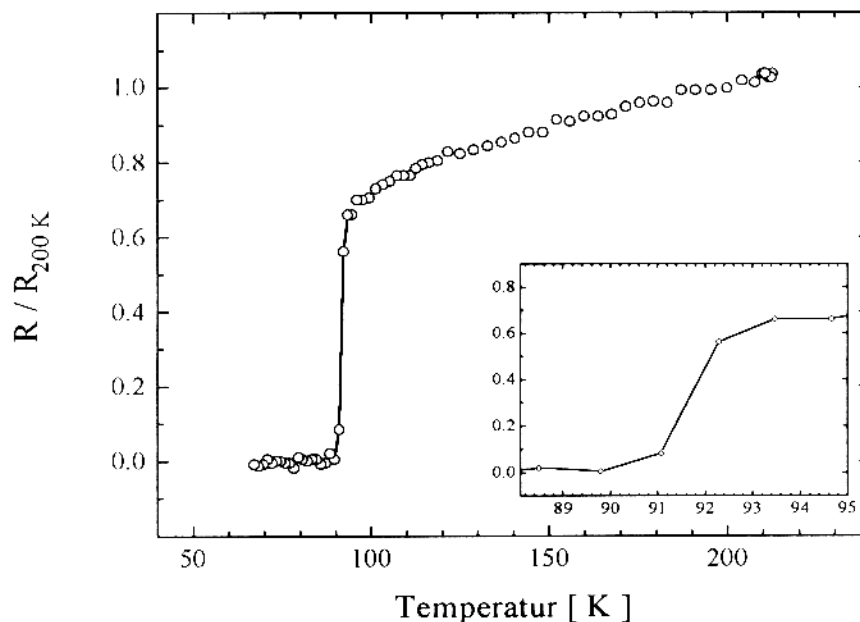


Fig. 4.3: elektrischer Widerstand als Funktion der Temperatur eines Y-123 Filmes auf Y-PSZ

$$T_{\text{co}} = 90 \text{ K}, T_{\text{on}} = 93 \text{ K}, \Delta T_{\text{c}} = 3 \text{ K}, T_{\text{mid}} = 92 \text{ K}$$

Nach dem Aufbringen und Kalzinieren der letzten Schicht wurden die Filme unter Luft noch gesintert (950°C , 8 Stunden) und zur Einstellung der gewünschten Sauerstoffstöchiometrie abschließend noch einmal unter Sauerstoffatmosphäre bei 650°C (2 Stunden) geglüht. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte mit 1 K pro Minute. Die so erhaltenen Filme bestanden vorwiegend aus Y-123 mit einem geringen Anteil an Y-211 und anderen Sekundärphasen. Die bereits im Kapitel 3 beschriebene thermisch besonders stabile BaCO_3 Modifikation trat bei all jenen Proben, die über 950°C kalziniert wurden, nicht mehr auf.

Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften wurden die Filme mittels Leitsilber und Silberdrähten kontaktiert und nach der 4-Punkt-Methode der elektrische Widerstand als Funktion der Temperatur (30 bis 300 K) bestimmt. Eines der ersten Ergebnisse ist in Figur 4.3 wiedergegeben.

Als Nullwiderstandstemperatur T_{co} wurde jene Temperatur bezeichnet, bei der der gemessene Spannungsabfall an der Probe in den Bereich des Meßsignalrauschens ($\sim 1 \mu V$) eintrat. Zur Bestimmung des Übergangsbeginnes T_{on} , der Übergangsbreite ΔT_c sowie jener Temperatur, bei der die stärkste Änderung des elektrischen Widerstandes auftritt, wurden die gemessenen Kurven differenziert. Die betreffenden Werte wurden nun mit einer Hilfslinie bei 10% der Höhe des Maximums des in der Ableitung auftretenden Peaks bestimmt. T_{on} ergibt sich somit als jene Temperatur, bei welcher diese Hilfslinie die differenzierte Kurve zum erstenmal schneidet, während sich ΔT_c als Temperaturdifferenz der beiden Schnittpunkte ergibt. Der Mittelpunkt des Überganges T_{mid} kann nun direkt als die dem Maximum zugeordnete Temperatur ermittelt werden (Figur 4.4).

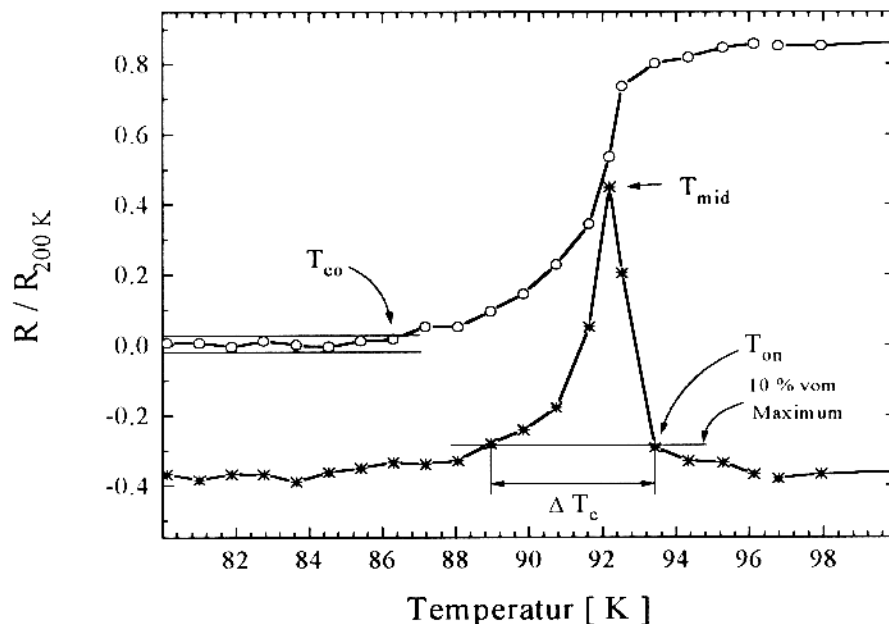


Fig. 4.4: Ermittlung der kritischen Temperaturen aus der temperaturabhängigen Widerstandskurve (Y-123 Film auf Y-PSZ)

Diese Vorgangsweise entspricht zwar nicht dem in der Literatur am häufigsten angewandten Verfahren, hat jedoch den großen Vorteil, daß die angegebenen Temperaturen zweifelsfrei bestimmt werden können. Das in der Literatur bevorzugte Verfahren hingegen baut auf der Ermittlung einer Ausgleichsgeraden im metallischen Bereich der Widerstandskurve auf. Da dieser jedoch häufig - besonders bei Annäherung an die Sprungtemperatur - nicht sehr linear ist, stellt die Onsettemperatur T_{on} nicht selten einen sehr individuellen und oft nur schwer nachzuvollziehbaren Wert dar. Bei dem hier beschriebenen Verfahren sind solche Interpretationsprobleme weitgehend ausgeschlossen. Grundvoraussetzung ist jedoch eine genügend hohe Meßpunktdichte, speziell im Bereich des Überganges. Als weiterer Vorteil dieses Verfahrens

ist die hohe Empfindlichkeit der zu bildenden ersten Ableitung bezüglich geringer Fluktuationen anzusehen. So können bereits kleinste, in der Widerstandskurve kaum sichtbare "Fuß"-Bildungen (welche meist auf die sogenannten "weak links" zurückgeführt werden) in der Ableitung als deutliche Asymetrien des Peaks erkannt werden.

Vergleiche haben jedoch gezeigt, daß die Bestimmung der Übergangsbreite mit Hilfe der Ableitungsmethode (unter Anwendung des 10% Kriteriums) in der Regel höhere Werte liefert, wodurch die so bestimmten Ergebnisse auf den ersten Blick als qualitativ schlechter erscheinen. Auf Grund der Eindeutigkeit der Bestimmung werden in dieser Arbeit alle kritischen Werte des temperaturabhängigen Widerstandes der Proben nach dem Ableitungsverfahren bestimmt.

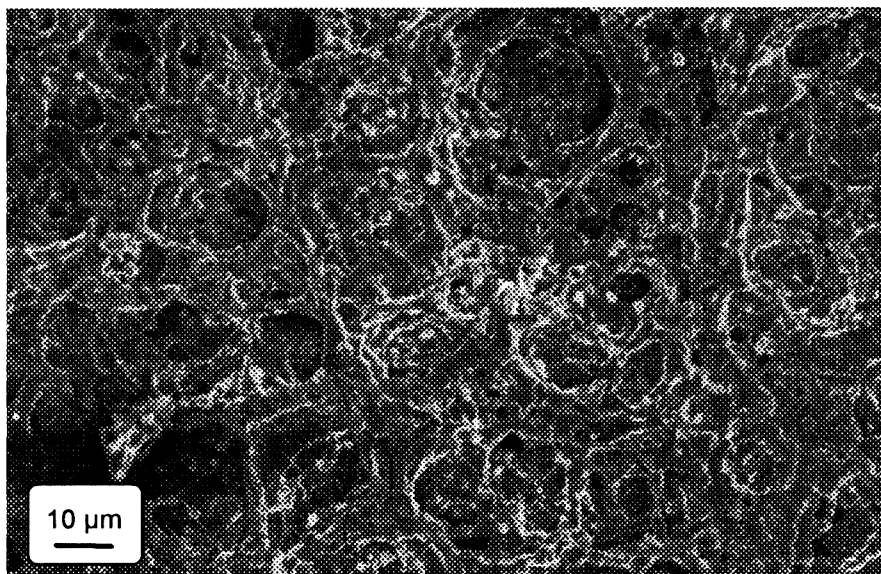


Fig. 4.5: SEM-Aufnahme der Oberfläche eines Y-123 Filmes auf Y-PSZ

Betrachtet man die Morphologie der erhaltenen Schichten unter dem Elektronenmikroskop genauer, so erkennt man feinkörnige aber schwammartige Strukturen, welche eine Vielzahl von störenden Poren aufweist (Figur 4.5). Diese senken - infolge der geringeren Materialdichte - die effektive Stromtragfähigkeit und somit auch die kritischen Stromdichte. Um diese Morphologie zu vermeiden, wurden verschiedene Konzentrationen der verwendeten Sprühlösung sowie unterschiedliche Substrattemperaturen untersucht. Es konnte jedoch keine signifikante Verbesserung erzielt werden. Es zeigte sich jedoch, daß die Substrattemperatur mit ca. 400°C limitiert ist. Überschreitet man diese Temperatur kommt es zu keiner Deposition des aufgesprühten Materials mehr. Erklärt werden kann dies durch ein dem "Leidenfrostschen Phänomen" ähnliches Verhalten der aus dem Air-Brush ausretenden Flüssigkeitströpfchen. Wenn diese auf der heißen Substratoberfläche auftreffen, beginnen sie zu verdampfen, und es kommt dabei zur Ausbildung einer Dampfwolke zwischen heißem Substrat und dem

trocknenden Gel. Erfolgt dieses Verdampfen - infolge höherer Oberflächentemperatur - zu schnell, wird das getrocknete Gel von der Substratoberfläche weggeschleudert und kann dort somit nicht deponiert werden.

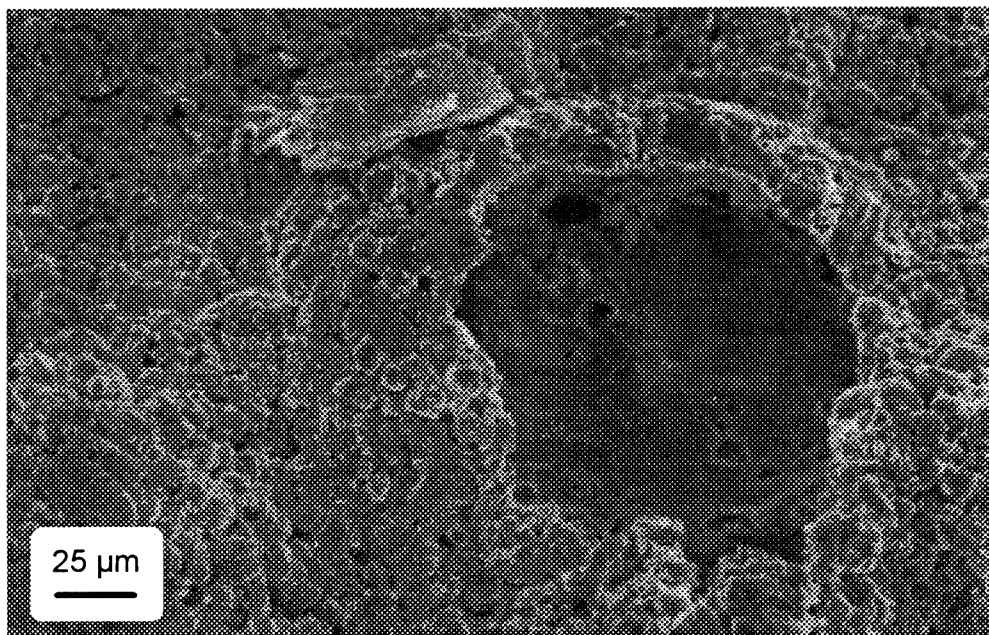


Fig. 4.6 Beispiel einer Blase in einem Y-123 Film, der mit Hilfe der Strahlungsheizung hergestellt wurde

Die beobachteten großen Poren konnten neben dem Aufschäumen während der Trocknungsphase auch dem beim Abbrennen der organischen Gelmatrix auftretenden Schrumpfungsprozeß zugeordnet werden. In der Folge wurde der Anteil der Weinsäure am Gel auf bis zu 10% der ursprünglichen Menge (siehe Kapitel 2.4) reduziert sowie das gebrauchsfertige Gel mit einer Lösung von Nitraten der Elemente Yttrium, Barium und Kupfer versetzt. Zusätzlich wurde auch der pH-Wert der Lösung variiert (innerhalb der Stabilitätsgrenzen des Geles), der jedoch keinen signifikanten Einfluß auf die Filmbildungseigenschaften zeigte. Leider konnten all diese Variationen keine nachhaltige Verbesserung der Filmmorphologie bewirken. Es zeigte sich jedoch, daß mit steigender Gelkonzentration die Häufigkeit der Bildung von bis zu 0.2 mm großen Blasen steigt. Diese Blasen sind direkt auf den Aufschäumungsprozeß während der Geltrocknung zurückzuführen und sind in ihrem Inneren meist hohl (Figur 4.6). Dieses Phänomen kann durch Absenken der Gelkonzentration bzw. durch Zugabe einer Lösung der Nitrate der einzelnen Kationen nahezu vollständig zurückgedrängt werden.

Steigert man den Anteil der Nitratlösung an der Sprühlösung auf über 35% (bezogen auf die Y-Konzentration) so erhält man - abgesehen von einigen wenigen Inseln - sehr glatte und schön aufgeschmolzene Filme mit quadratischen Strukturen (Figur 4.7). Während des Herstellprozesses dieser Filme kann man mit dem freien Auge tannenzweigartige Dendriten

schön aufgeschmolzene Filme mit quadratischen Strukturen (Figur 4.7). Während des Herstellprozesses dieser Filme kann man mit dem freien Auge tannenzweigartige Dendriten erkennen, welche auf die unterschiedliche Ausrichtung der quadratischer Strukturen zurückgeführt werden können.

Untersucht man diese Filme jedoch etwas näher so erkennt man, daß sie zwischen den Inseln deutlich höhere Ba-Cu Konzentrationen aufweisen, während das Y vorwiegend in den Inseln zu finden ist. Dies drückt sich dann auch im Röntgenspektrum aus. Dort erkennt man neben der Y-123 Phase viele weitere Reflexe, welche verschiedenen Ba-Cu-O Phasen sowie Y-211 zugeordnet werden können. Besonders auffällig ist jedoch die unerwartet niedrige Intensität der Reflexe und die Tatsache, daß es zu keinen signifikanten Intensitätserhöhungen einzelner Reflexe kommt. Infolge des optischen Erscheinungsbildes der Oberfläche mit den glatten, orientierten Strukturen wäre ein solches kristallographisch orientiertes Wachstum der Filme zu erwarten. Das Röntgenspektrum zeigt jedoch deutlich, daß dies nicht auftritt und vermittelt vielmehr den Eindruck eines hohen Glasphasenanteiles, welcher die relativ niedrigen Intensitäten erklären würde (Figur 4.8).

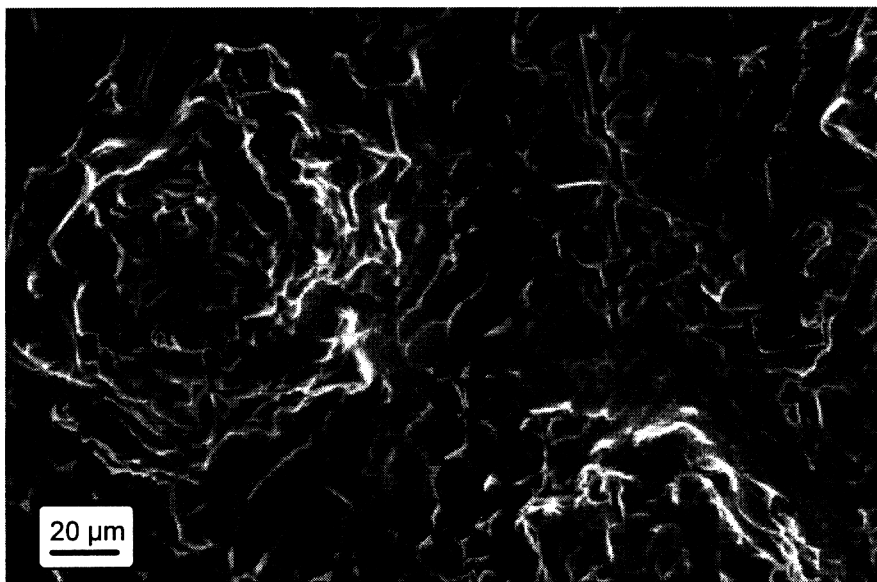


Fig. 4.7 Elektronenmikroskopaufnahme eines Y-Ba-Cu-O Filmes mit ~40% Nitratanteil.

Prinzipiell wäre ein solch hoher Glasphasenanteil infolge seines amorphen Charakters durchaus wünschenswert, da bei der nachfolgenden Phasenbildungsreaktion keine Zersetzung einer stabilen Modifikation notwendig ist. Dies bringt thermodynamische Vorteile, da die Zerstörung einer bestehenden stabilen Fernordnung bei der Bildung der gewünschten Elementarzelle wegfällt.

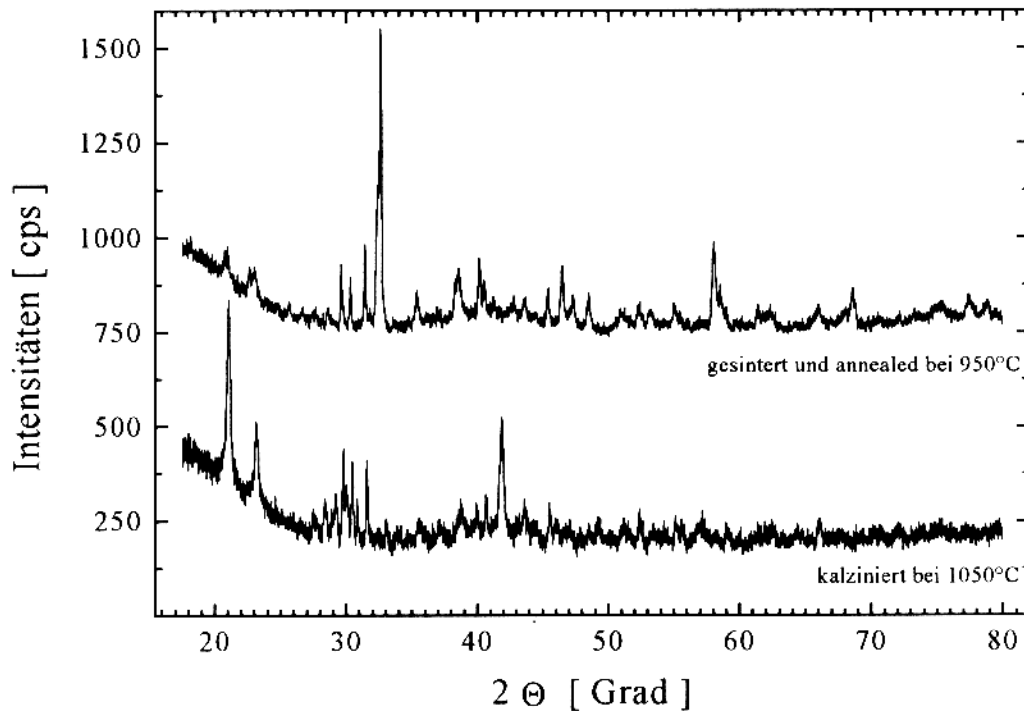


Fig. 4.8 Röntgenspektrum eines Filmes mit erhöhtem Nitratanteil vor und nach dem Sintern.

Die Ursache für diese speziellen Morphologie der Filme dürfte in der Bildung von niedrig schmelzenden Verbindungen der Nitrats zu suchen sein. Nitrats (insbesondere Kalium- und Natriumnitrats) werden bei der Herstellung von Einkristallen gerne als externes Flußmittel eingesetzt, um einen hohen Flüssigphasenanteil zu erreichen, der wiederum den Materialtransport und in der Folge die Phasenbildung erleichtert. Gute Erfolge wurden hier in der Züchtung von Einkristallen der verschiedenen Perowskite erzielt.

4.3 Filmherstellung mit partiellem Schmelzen

Eine deutliche Verbesserung der Morphologie wurde durch die Steigerung der Temperatur und somit der Bildung von partiellen Schmelzen, welche das Dichtintern der Filme unterstützen sollten, erwartet. Um die geeigneten Grenztemperaturen für diese Experimente zu ermitteln wurde die Thermoanalyse so adaptiert, daß der zu untersuchende Film direkt auf die Pt-Fläche des DTA-Sensors gelegt werden konnte (mit einer 0.025 mm dicken Pt-Folie, welche als Schutz zwischen Probe und Sensor gelegt wurde). Aus dem in Figur 4.9 wiedergegebenen Verlauf des DTA-Signales erkennt man, daß es drei Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen bei 960°C, 1017°C und 1178°C gibt, welche sehr gut mit dem Phasendiagramm ([33]) übereinstimmen.

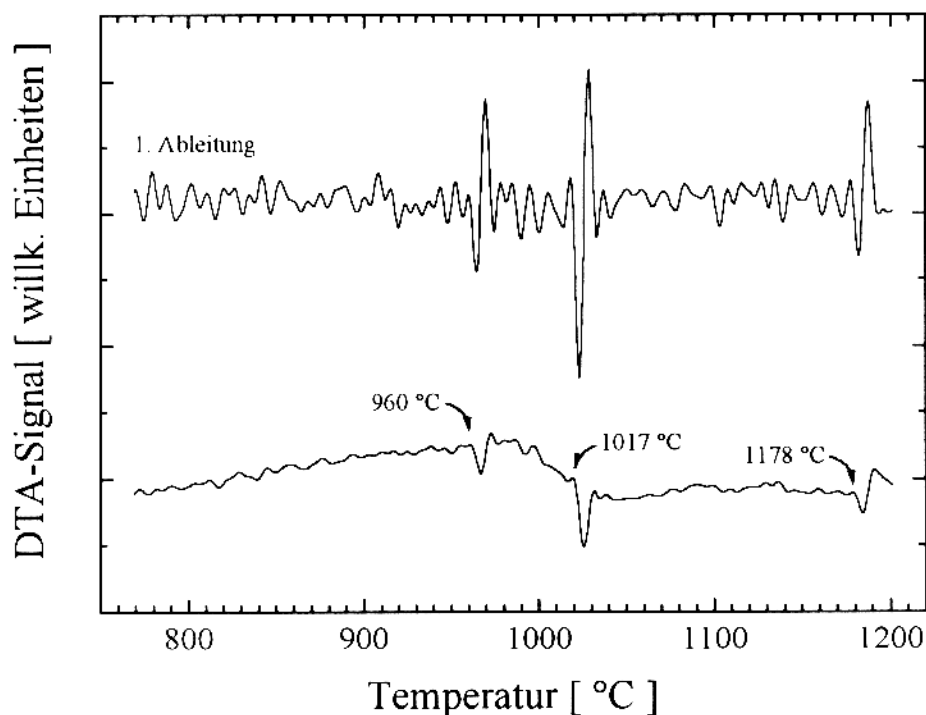


Fig. 4.9: Differentielle Thermoanalyse eines Y-123 Filmes von $\sim 5 \mu\text{m}$ Dicke und einer Masse von 8.6 mg, so wie er nach dem Kalzinieren bei 955°C vorliegt.

Die für die Filmherstellung erwünschten Schmelzphasen bilden sich somit bereits ab 960°C bzw. vermehrt ab 1017°C. Ab einer Temperatur von 1178°C bildet sich eine Schmelze aus Ba-Cu-O, in welcher sich das Yttriumoxid nur teilweise löst, während der Rest als fein verteilt Partikel darin verteilt ist. Die Schmelzbildung ab 960°C dürfte jedoch auf eine noch nicht vollständige Reaktion aller Kationen und somit auf die Ausbildung eines Eutektikums zwischen Ba-Cu-O und CuO zurückzuführen sein. Auf Basis dieser Daten wurde nun ein Ofenprogramm

entwickelt, welches in vertretbarer Zeit gute Filme lieferte. Hierzu wurden die Proben nach dem Beschichten mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in den bereits auf 1025 bis 1200°C heißen Rohrofen eingebracht, und dort für 2 bis 30 Minuten gehalten. Anschließend wurden sie mit unterschiedlicher Geschwindigkeit aus dem 70 cm langen Ofenrohr entfernt. Nach dem letzten Kalzinationsschritt wurden die Filme bei 950°C im Sauerstoffstrom 6 Stunden gesintert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

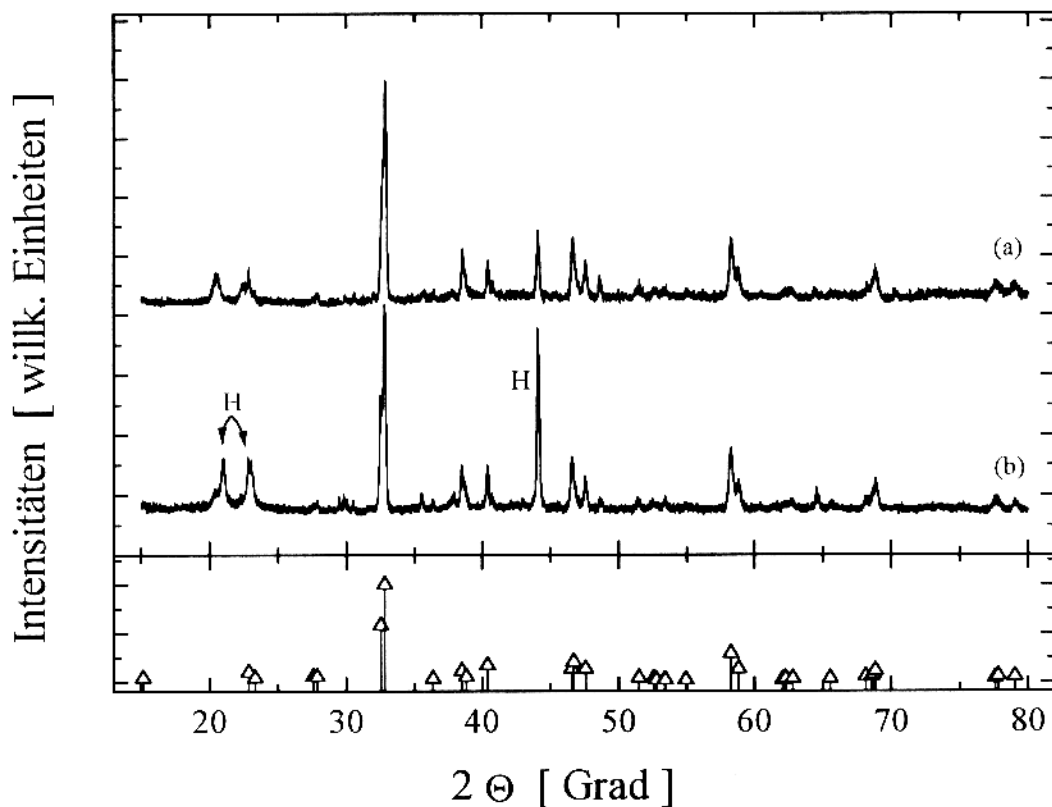


Fig. 4.10: Röntgendiffraktogramme von Y-123 Filmen auf Y-PSZ mit Referenzspektrum aus der JCPDS Datenbank. Reflexe des Probenhalters sind mit H gekennzeichnet.

Die Röntgenuntersuchungen der so hergestellten Filme zeigten nahezu einphasiges Y-123 mit nur sehr geringem Anteil an Y-211 Phase (Figur 4.10), was sich auch deutlich im Widerstandsverhalten der Filme widerspiegelte (Figur 4.11). Allerdings streuten die charakteristischen Eigenschaften der Proben sehr stark.

Auf die in diesen Figuren beschriebenen Proben wurden bei einer Substrattemperatur von 300°C jeweils 40 Schichten einer 0.06 molaren Y-123 Weinsäuregel-Lösung aufgesprüht. Nach jeweils 10 Schichten erfolgte eine Zwischenkalzination im Rohrofen bei 1075°C (a) bzw. 1175°C (b) mit einer Haltezeit von je 6 Minuten. Die Endsinterung erfolgte wie oben beschrieben bei 950°C unter Sauerstoff.

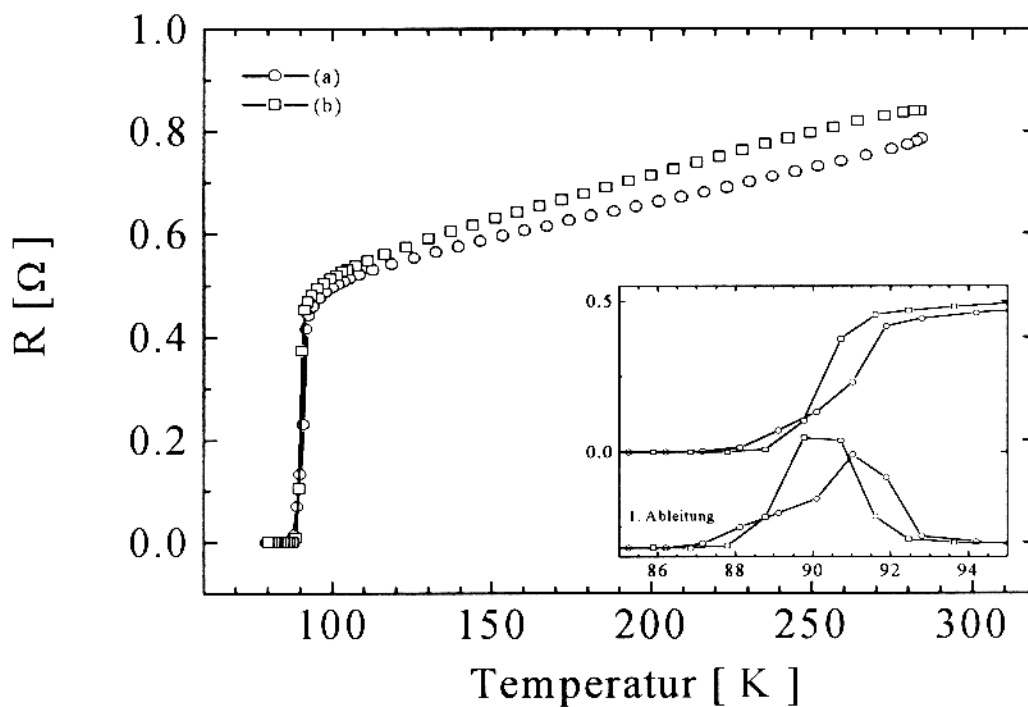


Fig. 4.11: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand der Y-123 Filme aus Figur 4.10

- (a) ... $T_{co} = 87 \text{ K}$, $\Delta T_c = 6 \text{ K}$, $T_{con} = 93 \text{ K}$, $T_{mid} = 91 \text{ K}$
 (b) ... $T_{co} = 88 \text{ K}$, $\Delta T_c = 4 \text{ K}$, $T_{con} = 92 \text{ K}$, $T_{mid} = 90 \text{ K}$

Nach dem Sintern zeigte sich jedoch in vielen Fällen, daß die ursprünglich optisch dichten Filme plötzlich wieder feine nadelstichartige Löcher aufwiesen. Unter dem Elektronenmikroskop betrachtet konnte die Ursache hierfür sehr schnell ermittelt werden. Wie man in Figur 4.12 deutlich erkennen kann, ist es zu einem starken Kristallwachstum gekommen, wodurch zwischen den einzelnen Kristalliten Löcher entstanden sind.

Bei einer Verlängerung der Haltezeit im Ofen bei Temperaturen über 1100°C sowie bei einer niedrigen Abkühlrate (langsame Entnahme aus dem Ofen) verstärkt sich dieser Effekt teilweise dramatisch unter Ausbildung von bis zu $200 \mu\text{m}$ langen Kristalliten (Figur 4.13).

Untersuchungen mit der Mikrosonde an noch nicht gesinterten Proben haben ergeben, daß die großen Kristallite einen deutlich höheren Y-Anteil aufweisen, während ihr Ba-Gehalt deutlich niedriger liegt. Dies deckt sich auch mit den Röntgenspektren dieser Filme, welche ein Phasengemisch aus Y-211, verschiedene Ba-Cuprate (vorwiegend BaCuO_2) und nur geringe Anteile an Y-123 zeigen.

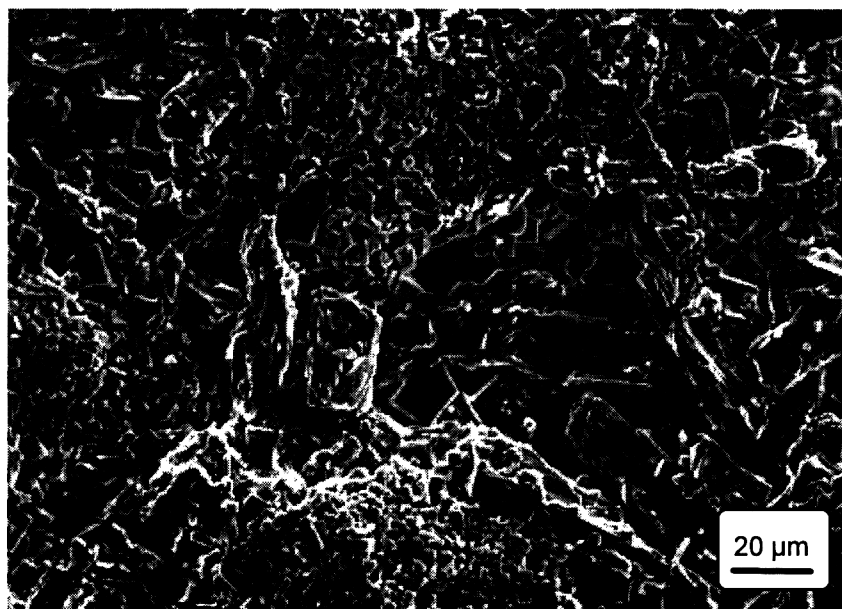


Fig. 4.12: Elektronenmikroskopaufnahme eines bei 1100°C kalzinierten und bei 950°C für eine und bei 900°C für zehn Stunden gesinterten Y-123 Filmes.

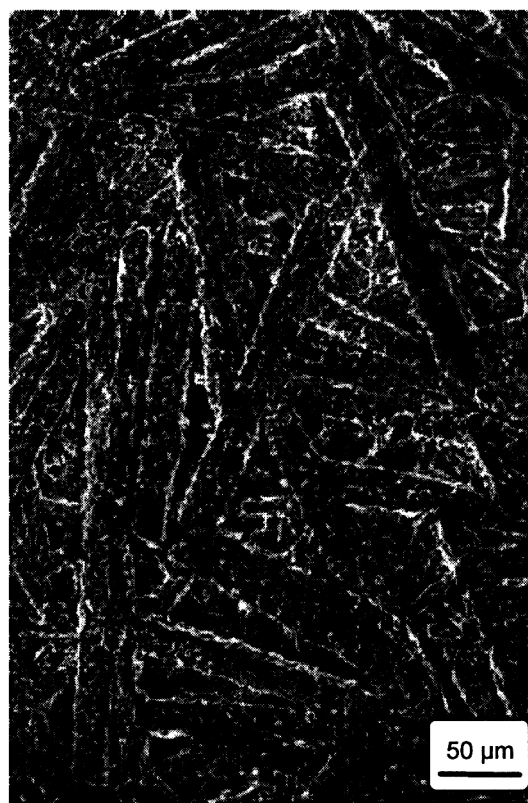
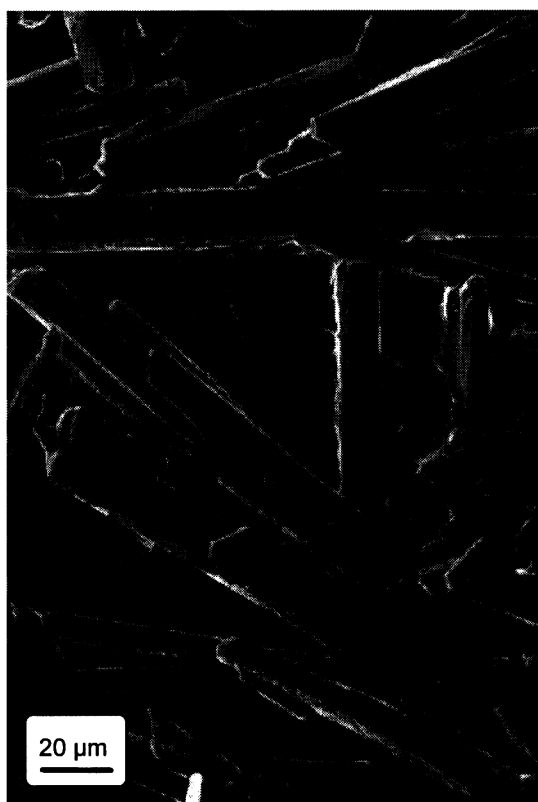


Fig. 4.13: Elektronenmikroskopaufnahmen eines bei 1100°C kalzinierten (7 min., langsam aus dem Ofen entnommen) Y-123 Filmes vor (links) und nach (rechts) dem Sintern.

Unter Berücksichtigung der Verhältnisse aus dem Phasendiagramm [33] läßt sich ableiten, daß sich bei den hohen Temperaturen aus der auftretenden Ba-Cu-O Schmelze nadelförmige Y-211 Kristalle bilden, die beim langsamen Abkühlen stark zu wachsen beginnen. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den Beschreibungen in [94] und [106]. Die erstarrte Ba-Cu-O Schmelze bedeckt zunächst die Substratoberfläche in unmittelbarer Umgebung dieser Nadeln und erweckt somit den Eindruck eines optisch dichten Filmes. Im nachfolgenden Sinterprozeß reagiert diese erstarrte Restschmelze erneut mit den Y-211 Nadeln und es bildet sich nun die gewünschte Y-123 Phase. Möglich wird dies durch den niedrigen Schmelzpunkt (laut Phasendiagramm $\geq 900^{\circ}\text{C}$) dieses Ba-Cu-O Materials, welcher knapp unterhalb der Sintertemperatur von $\sim 955^{\circ}\text{C}$ liegt. Wird die Reaktionszeit lange genug gewählt kommt es zu einem vollständigen "Aufsaugen" der Ba-Cu-O Schmelze durch die Y-211 Nadeln.

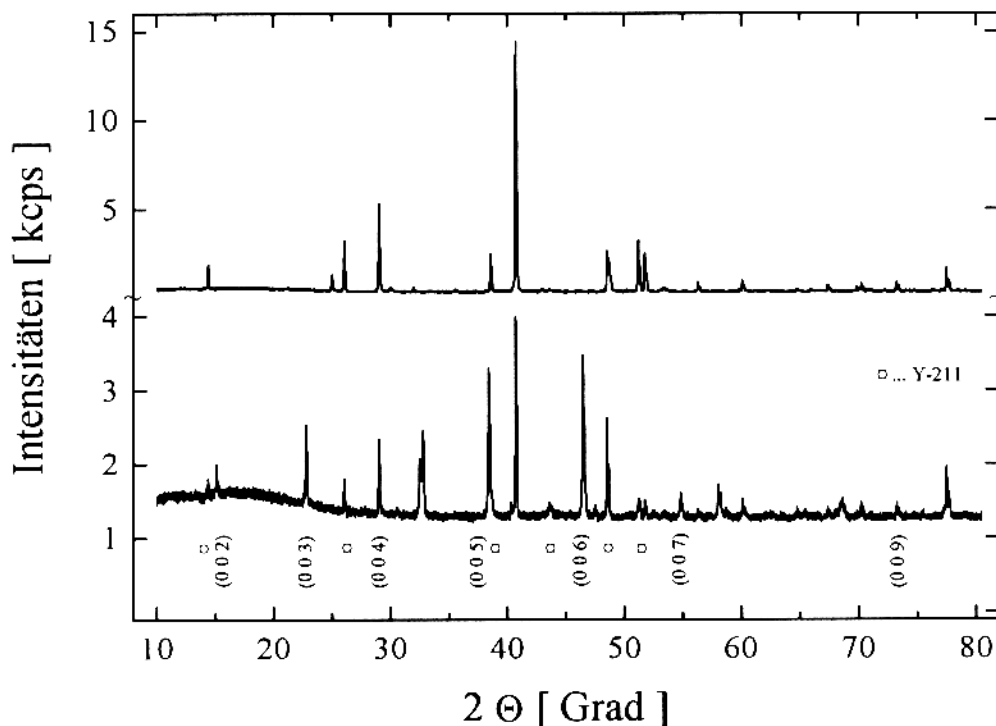


Fig. 4.14: Röntgenspektren eines Y-Ba-Cu-O Filmes nach Figur 4.13 vor (oben) und nach (unten) dem Sintern. Die Kennzeichnung der 00/-Reflexe bezieht sich auf die Y-123 Phase.

Figur 4.14 zeigt Röntgenspektren von Filmen mit der in Figur 4.13 dargestellten extremen Morphologie, ebenfalls vor (unteres Spektrum) und nach (oberes) dem Sintern. Es wurden nur die 00/-Reflexe der Y-123 Phase sowie die zur Y-211 Phase gehörigen Reflexe bezeichnet. Für beide Phasen gilt, daß bestimmte Reflexe mit deutlich erhöhter Intensität auftreten. Daraus ergibt sich, daß die Y-211 Phase eine zur Substratoberfläche parallele c-Achse aufweist, während die der Y-123 Phase senkrecht dazu steht. Daß die Orientierung der Y-123 Phase

jedoch nicht perfekt ist, erkennt man am besten an den deutlich sichtbaren (103), (013) sowie (123) Reflexen bei $2\Theta = 32.8^\circ$ bzw. 58.2° . Dies erklärt auch die deutlich veränderte Oberfläche der Nadeln nach dem Sinterprozeß, auf welche sich eine Vielzahl kleinerer Körner mit abgerundeten Kanten gebildet haben.

Ist die Schichtstärke des kalzinierten Y-Ba-Cu-O Filmes dicker als eine Y-211 Nadel, so beginnen sich diese übereinander zu stapeln. Eine dabei auftretende Ba-Cu-O Schmelze wird durch Abfließen in die unteren Zwischenräume von den oberen Nadeln vollständig getrennt und kann in der Folge mit diesen nicht mehr zum gewünschten Y-123 zurückreagieren. Steigert man die Abkühlrate durch schnellere Entnahme aus dem Ofen so kommt es zur Ausbildung von Rissen infolge der Spannungen, welche durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten induziert werden. Vermeidet man hingegen die Nadelbildung durch Absenken der Temperatur so tritt keine Schmelze mehr auf, welche den Sintervorgang unterstützt, und die erhaltenen Filme zeigen eine wesentlich geringere Dichte mit vielen feinen Poren, die auf Schrumpfungsvorgänge zurückzuführen sind. Versuche, die Separation der Schmelze durch kürzere Verweilzeiten im Ofen zu vermindern, scheiterten an den langen Zeitkonstanten der thermischen Anpassung des Substrates beim Einführen in die heiße Zone des Ofens. Messungen mit Hilfe eines auf der Substratoberfläche angebrachten Thermoelementes ergaben, daß bei einem auf 1000°C aufgeheizten Ofen das direkt eingeführte Substrat nach 5 Minuten erst 920°C heiß wurde und die gewünschten 1000°C erst nach mehr als 30 Minuten tatsächlich erreicht hat. Zusätzlich variierten die ermittelten Werte noch mit der Masse des Substrates.

4.4 Herstellung von Filmen mit Hilfe des StrahlungsOfens

Um jene Zeit, die der Film benötigt, die gewünschte Reaktionstemperatur zu erreichen, signifikant zu verringern, wurde ein Strahlungsofen entwickelt, der das extrem schnelle Aufheizen der Substratoberfläche ermöglicht.

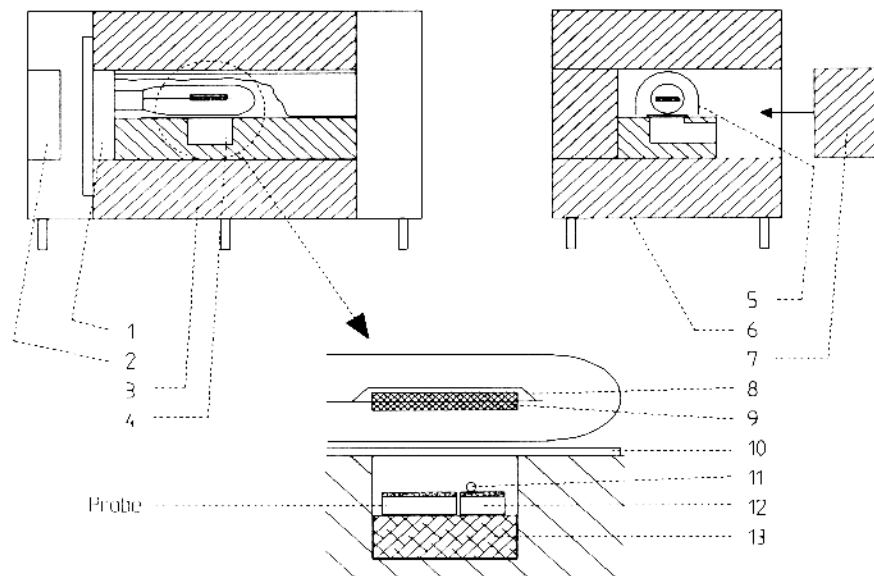


Fig. 4.15 Schnittzeichnung des Strahlungsofens mit Detailzeichnung des Probenraumes

- | | |
|--|-----------------------------------|
| 1... Lampenfassung mit 900 W Halogenlampe | 7... abnehmbarer Türblock |
| 2... Ventilator zur Lampenkühlung | 8... Reflektorblech |
| 3... Schamottziegel als Isolationsmaterial | 9... Heizwendeln |
| 4... Probenraum | 11... Thermoelement für Steuerung |
| 5... Leitblech für Lampenkühlung | 12... Referenzprobe |
| 6... Boden mit Luftauslässen | 13... Probenträger |

Kernstück dieses Ofens ist eine 900 Watt Halogenlampe mit einem direkt über den Glühwendeln angebrachten Reflektor, welcher die homogene Ausleuchtung einer Fläche von ca. 2 x 2 cm ermöglicht. Zum Schutz der Lampe wurde der Probenraum mit einem Quarzobjektträger abgedeckt. Um die thermische Zerstörung der Heizwendeln zu verhindern, wurde die Lampe mit Hilfe eines Ventilators durch einen achsial verlaufenden Luftstrom gekühlt. Mit Hilfe eines Ni-CrNi Thermoelementes konnte die Probentemperatur auf einer direkt neben der Probe angebrachten Referenzprobe gemessen werden. Dieses war mit einem PI-Regler verbunden, welcher wiederum die Lampe ansteuerte. Zur Dämpfung des Thermoelementes wurde ein 5 mm langes Stück einer Injektionsnadel (\varnothing 1 mm) über dessen

Schweißstelle geschoben. Ohne diese Maßnahme kam es zu starken Schwingungen des Regelkreises.

Da die gesamte Heizleistung nun von oben her direkt in den Film eingestrahlt wird und nicht mehr, so wie im Rohofen, vorwiegend durch direkten Kontakt des Substrates mit der heißen Ofenwand über das träge Substrat fließen muß, konnten extreme Heizraten von $\sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ erzielt werden. Der PI-Regler konnte dabei so justiert werden, daß das Einschwingen auf die eingestellte Solltemperatur mit nur einem Überschwinger (~ 5 bis 10 sec lang) von weniger als drei Prozent erfolgte. Um die Kalzination reproduzierbar zu halten wurde der PI-Regler so konzipiert, daß er die eingestellte Solltemperatur selbsttätig innerhalb einer einstellbaren Zeitrampe ansteuerte. Durch Umschaltung wurde diese Funktion auch als Abkühlrampe genutzt. Die erreichte Temperatur wurde mehrfach durch Kalibriermessungen mit einem zusätzlichen externen Thermoelement sowie durch Aufschmelzen von Silber ($F_p = 962^{\circ}\text{C}$) kontrolliert. Es zeigt sich hierbei, daß die tatsächliche Temperatur nur um $\sim 8^{\circ}\text{C}$ höher war als die vom Regler angezeigte.

Infolge dieser extremen Heizraten konnte die Bildung der großen Y-211 Kristalle tatsächlich unterbunden werden. Es bildeten sich nun eine Vielzahl von deutlich kleineren Kristallen, welche trotz der relativ kurzen Verweilzeiten von 1 bis 10 Minuten schon sehr gut miteinander verschmolzen waren (Figur 4.16). Besonderes Interesse erweckte das an der rechten Seite in Figur 4.16 auftretende, langgestreckte und deutlich dunkler gefärbte Korn. Die Untersuchung mit der Mikrosonde ergab, daß es fast nur aus Kupferoxid besteht. Diese hier erstmals beobachtete Materialeseparation kann nicht auf Inhomogenitäten der Ausgangsmaterialien zurückzuführen sein, da das Sol-Gel-Verfahren eine Mischung der Kationen auf molekularer Ebene liefert. Erklärt werden kann sie jedoch durch die Tatsache, daß nach Gleichung (3.10) zu wenig Sauerstoff in der Ausgangsverbindung vorliegt und demnach, ohne Sauerstoffaufnahme aus der umgebenden Luft, unterstöchiometrisches Kupferoxid entstehen müßte, welches dann erst später aufoxydiert wird. Die extrem hohen Heizraten der Strahlungsheizung erschweren jedoch die Sauerstoffaufnahme und begünstigen so die Bildung von unterstöchiometrischem Cu und somit einer lokalen Überkonzentration. Das Anwachsen auf eine derartige Korngröße würde jedoch einen hohen Diffusionskoeffizienten voraussetzen (dem Autor sind jedoch keine Zahlenwerte für die Diffusionskoeffizienten der betreffenden Materialien im festen Zustand und bei der betreffenden Temperatur bekannt). Eine weitere Möglichkeit wäre die Ausbildung einer Ba-Cu-O Schmelze infolge der peritektischen Zersetzung des Y-123 in BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 sowie CuO nach Gleichung (3.12). Dem gegenüber steht jedoch die Tatsache, daß das betreffende Korn nur sehr geringe Spuren von Ba aufweist. Im Falle der peritektischen Zersetzung auftretende Ba-Cu-O Schmelze besitzt jedoch einen hohen Ba-Gehalt ($3 \text{ BaCuO}_2 + \text{CuO}$), der sich dann in dem gebildeten Korn niederschlagen müßte. Da diese Körner jedoch nur relativ selten vorkommen und gleichmäßig

selten vorkommen und gleichmäßig über die gesamte Probe verteilt sind, konnten im Röntgenspektrum keine signifikanten Verunreinigungsreflexe erkannt werden.

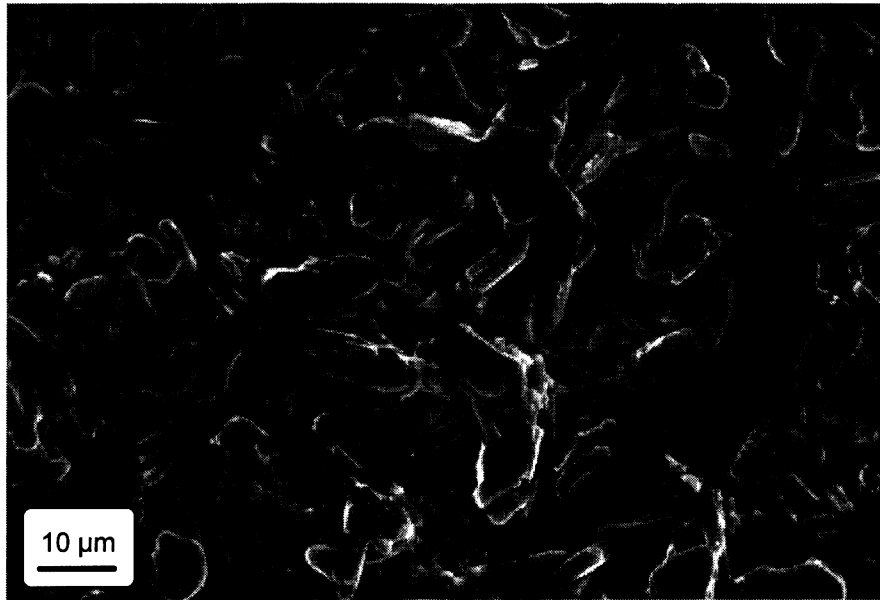


Fig. 4.16: Elektronenmikroskopaufnahme eines Y-123 Filmes, welcher mit Hilfe des Strahlungs-
ofens bei 1050°C für 2 min 30 sec. kalziniert und später im Rohofen bei 950°C
gesintert und annealed wurde.

Generell zeigte sich im Röntgenspektrum der Y-Ba-Cu-O Filme, welche mit Hilfe des Strahlungsofens hergestellt wurden, zunächst ein wildes Gemisch aus einer Vielzahl von unterschiedlichen Phasen (Figur 4.17). Aus den Intensitätsverhältnissen geht hervor, daß die vorherrschenden Phasen $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$ (Y-220), $\text{Y}_2\text{Ba}_5\text{Cu}_7$ (Y-257), sowie Cu_4O_3 sind. Erst im nachfolgenden Sinterschritt wird die eigentliche Y-123 Phase gebildet, was man im Röntgenspektrum deutlich erkennen kann (Figur 4.18). Aus diesen Röntgenspektren geht auch deutlich hervor, daß die Zersetzung des BaCO_3 bereits vollständig abgeschlossen ist (keinerlei BaCO_3 Reflexe erkennbar). Diese vollständige Zersetzung ist die Grundlage für die nachfolgende Phasenbildungsreaktion und spiegelt gleichzeitig die Effizienz des hier beschriebenen Verfahrens wider. Diese Tatsache stellt auch den großen Unterschied zu den anderen, bisher beschriebenen Verfahren dar, welche von bereits in einem separaten Verfahrensschritt hergestellten einphasigen, supraleitenden Y-123 Pulvern mit genügend feinen Korngrößen ausgehen, die dann mit verschiedensten Techniken auf die Substrate aufgebracht werden. Im hier beschriebenen Verfahren gelang es die Kalzination und die Phasenbildung direkt auf dem zu beschichtenden Substrat durchzuführen.

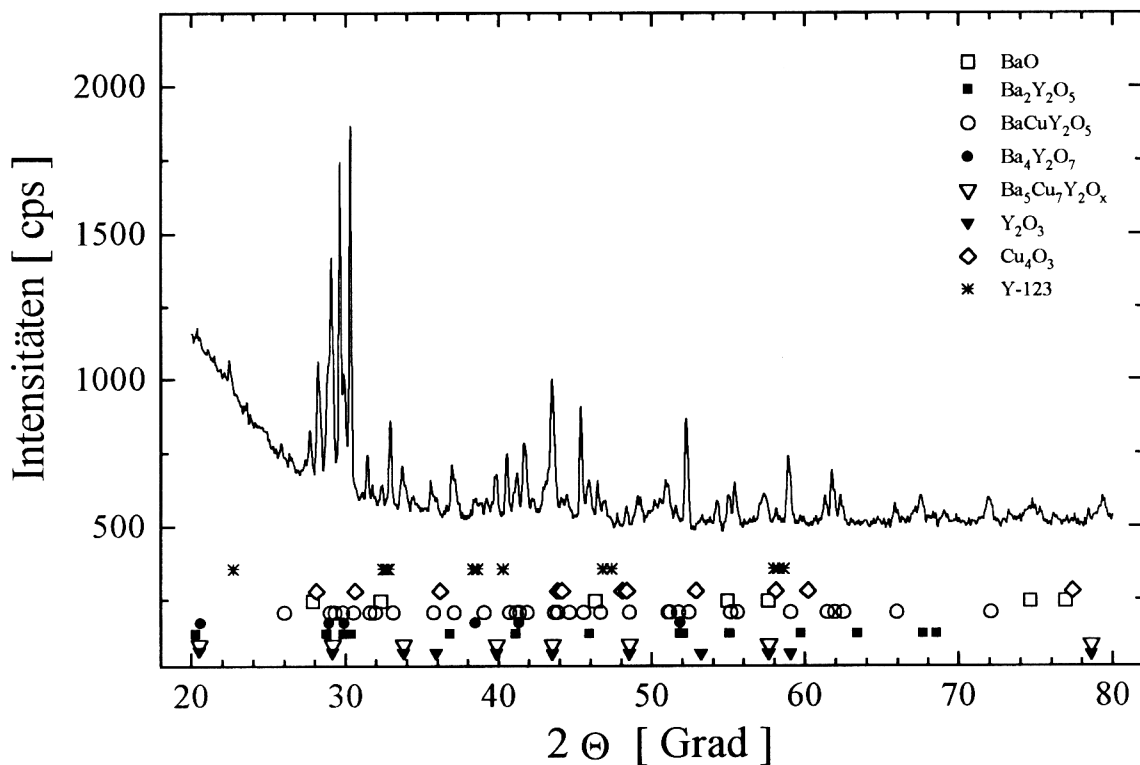


Fig. 4.17: Röntgendiffraktionsspektrum eines Y-Ba-Cu-O Filmes direkt nach der Kalzination (1025°C, 3 min) im Strahlungssofen.

In diesem Zusammenhang soll mit Nachdruck darauf hingewiesen werden, daß dieser Sinterschritt keine reine Materialverdichtung sondern vielmehr ein Phasenbildungsschritt ist. Somit entspricht der Name Sinterschritt nicht der korrekten Terminologie, wird jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit im Herstellprozeß beibehalten.

Wie man aus Figur 4.18 ersehen kann, ist eine vollständige Rückbildung der Y-211 Phase nicht möglich. Eine Verlängerung der Sinterzeit führt infolge der Reaktion mit dem Substratmaterial (ZrO_2) lediglich zur Bildung von BaZrO_3 . Versuche, die Struktur der Filme mittels Schmelztexturierung bei höheren Temperaturen zu verbessern, führten ebenfalls zur Bildung relativ großer Mengen dieser störenden Fremdphase. Dieses Problem wurde ansatzweise schon von anderen Gruppen erwähnt. Effiziente Schmelztexturierung wird üblicherweise durch die Steigerung der Temperatur auf über 1400°C erreicht. Da die auftretenden Schmelzen bei derart hohen Temperaturen schon sehr dünnflüssig sind und somit mit dem Abfließen der aufgetragenen Schichten zu rechnen war, wurde auf eine aufwendige Erweiterung des Strahlungssofens auf diesen Temperaturbereich verzichtet.

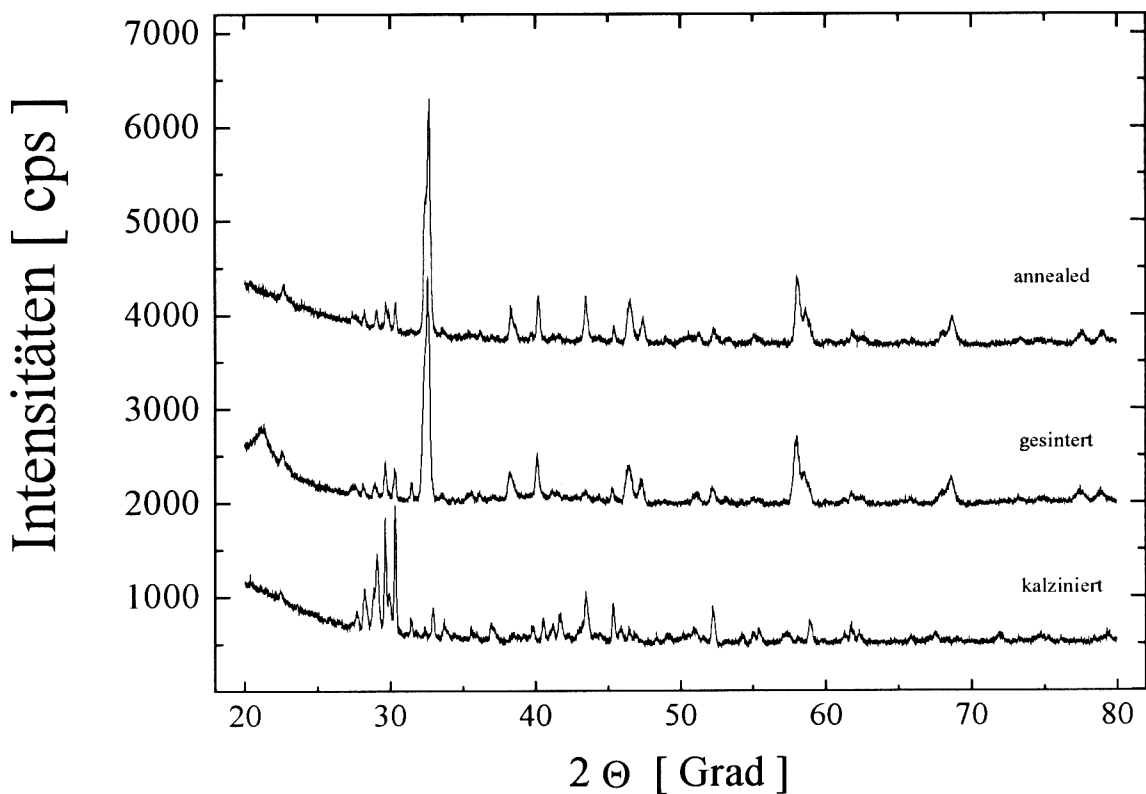


Fig. 4.18: Röntgendiffraktionsspektren eines Y-Ba-Cu-O Filmes, welcher bei 1025°C im Strahlungsofen kalziniert (je 3 min.) und anschließend bei 910°C für 15 min. gesintert und schließlich bei 550°C für 3 Stunden annealed wurde.

Wie im Kapitel 4.5 noch beschrieben wird, trat neben den Phasenverunreinigungen noch das Problem der Ausbildung von Mikrorissen auf, welches die elektrischen Eigenschaften der Filme beeinträchtigte. Durch das Einführen zusätzlicher Halterampen unter der peritektischen Zersetzungstemperatur von 1013°C, konnten beide Probleme weitgehend gelöst werden. Als beste Kombination ergab sich hierbei das Halten bei 900°C sowohl in der Aufheiz- als auch Abkühlphase. Dies führte zu deutlichen Verbesserungen der elektrischen Eigenschaften, wie man an der Steigerung der T_{c0} Werte (Figur 4.24) sowie der kritischen Stromdichte (siehe Tabelle 4.1) erkennen kann. Ein Abweichen von der optimalen Haltetemperatur von $\sim 900^\circ\text{C}$ in der Abkühlphase führt sehr schnell zu einer deutlichen Verschlechterung der Ergebnisse. Während sich über 900°C wieder die bereits beschriebenen Y-211 Nadeln entwickeln, treten bei niedrigeren Temperaturen wieder Fremdphasen und Mikrorisse auf.

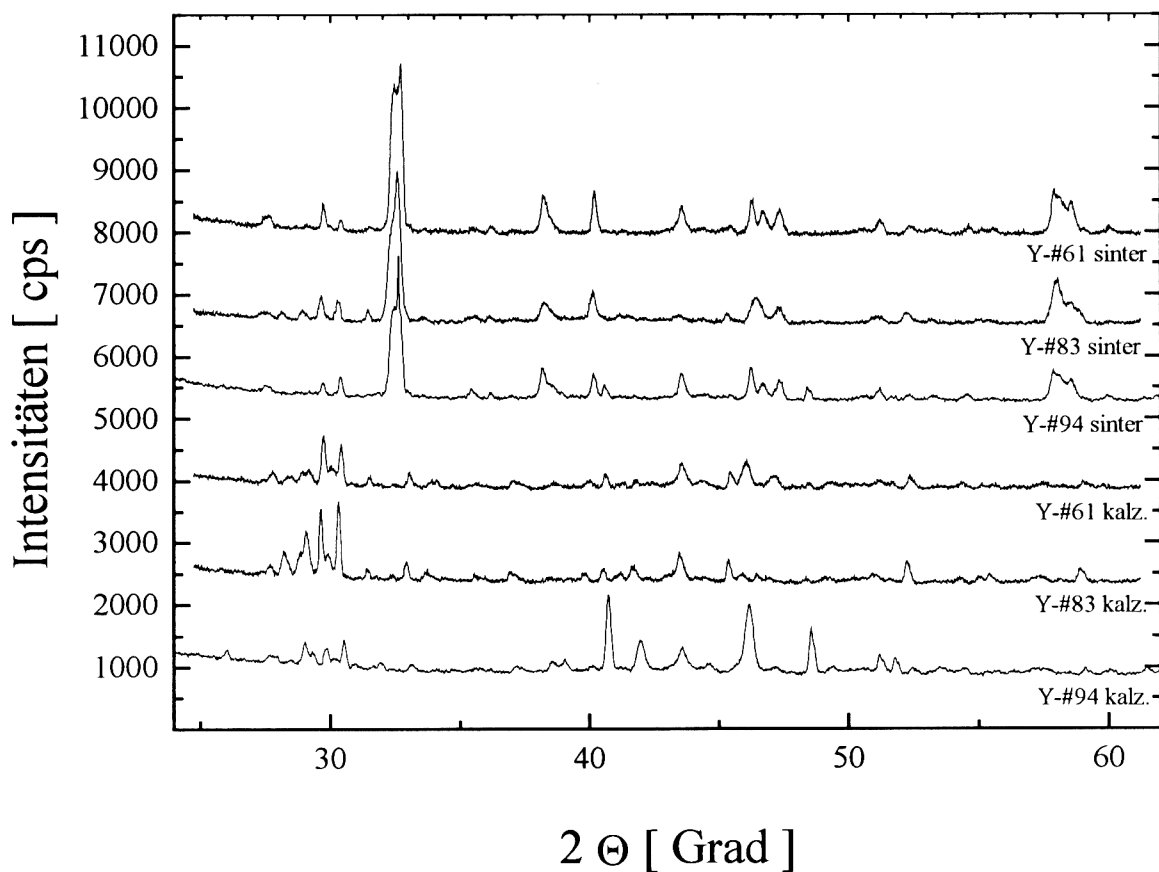


Fig. 4.19: Röntgendiffraktionsspektren der Filme aus Figur 4.24 und Tabelle 4.1. Die Probe Y-#83 entspricht in Ihrer Herstellcharakteristik der Probe Y-#61 mit dem Unterschied, daß bei ersterer zusätzliche Halterampen bei 900°C in der Aufheiz- und Abkühlphase des Kalzinationsprozesses eingeführt wurden. Die Probe Y-#94 wurde ohne Zusatz der Nitratlösung hergestellt. Die oberen drei Spektren wurden von bereits gesinterten und annealten Proben aufgenommen, während die unteren drei von den rein kalzinierten Proben aufgenommen wurden.

Die Röntgenspektren der kalzinierten Filme (Figur 4.19) zeigen deutliche Veränderungen in den Intensitätsverhältnissen zwischen den Reflexen der Y-211, BaO sowie der Cu_4O_3 Phasen, die jedoch auf keine signifikanten Konzentrationsveränderungen, sondern auf ein verändertes Kristallisationsverhalten und somit eine höhere Kristallinität schließen lassen. Deutliche Veränderungen in der Phasenzusammensetzung ergeben sich erst, wenn man der Weinsäurelösung eine Nitratlösung zugibt (Y-#94). Trotz der deutlichen Ausprägung der auftretenden Reflexe im 2Θ -Bereich von 39 bis 52°, konnten sie keiner spezifischen Phase eindeutig zugeordnet werden. Die größten Übereinstimmungen ergaben sich mit mehreren Ba-Y-O Phasen unterschiedlichster Stöchiometrie sowie Y-211. In beiden Fällen muß jedoch eine starke Intensitätsveränderung infolge von Kristallitausrichtungen mitberücksichtigt werden. Die eigentliche Y-123 Bildung während des Sinterschrittes bleibt davon jedoch unbeeinflusst.

Figur 4.20 zeigt den Querschnitt eines ~40 µm dicken Y-123 Filmes auf einem Y-PSZ Substrat. Rechts daneben sind die Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchung dargestellt. Man erkennt deutlich, daß es im Grenzbereich zwischen Substrat und Film zu Interdiffusionen kommt, welche zu einer deutlichen Konzentrationsverschiebung bezüglich Y und Ba führen.

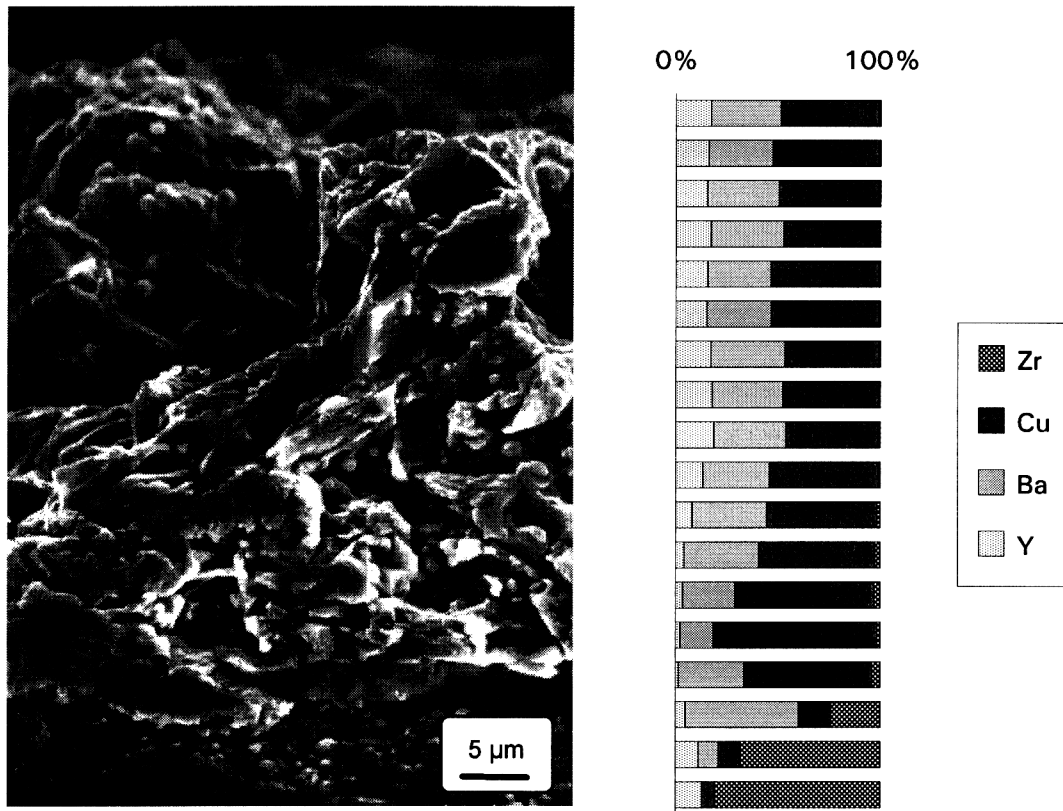
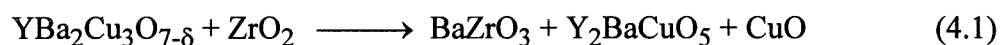


Fig. 4.20: Elektronenmikroskopaufnahme über den Querschnitt eines Y-123 Filmes (links) mit den zugehörigen Konzentrationen der einzelnen Elemente laut Analyse mit der Mikrosonde in Atomprozent (rechts).

Aus diesen Daten kann der Schluß abgeleitet werden, daß die Substratoberfläche mit dem Bariumoxid aus dem Film zu BaZrO_3 reagiert. Diese BaZrO_3 -Bildung konnte auch bereits von Przyblyski [107] beobachtet werden und wurde dort mit der hohen chemischen Stabilität dieser Phase begründet. Die Bildungsreaktion kann wie folgt beschrieben werden:



Diese Reaktionsgleichung erklärt auch den relativ hohen Cu-Gehalt direkt über der Grenzschicht Film-Substrat. Die hohe Ba Konzentration hingegen läßt sich mit der Bildung einer Ba-Cu-O Schmelze ($3 \text{ BaCuO}_2 + \text{CuO}$), welche in diesen Bereich abgesunken ist,

erklären. Eine stabile Y-123 Zusammensetzung wird erst ab einer Schichtstärke von $\sim 13 \mu\text{m}$ erreicht. Dies deckt sich mit den Beobachtungen, daß dünnere Filme in der Regel höhere Fremdphasenanteile im Röntgenspektrum aufwiesen als dickere.

Bei der Interpretation dieser Mikrosondenuntersuchungen sollte jedoch nicht vergessen werden, daß es sich um Daten aus einer semiquantitativen Untersuchung ohne Standard handelt. Dies läßt einen Absolutvergleich zwischen unterschiedlichen Proben nur bedingt zu. Innerhalb einer Probe können diese Daten jedoch gut zur Bestimmung von Konzentrationsunterschieden verwendet werden. Die in Figur 4.20 dargestellten Werte sind - zur Erleichterung der Interpretation - auf die Y-123 Konzentration normiert. Die an der Filmoberfläche gemessenen Daten decken sich mit Referenzwerten von einphasigen Y-123 Proben (Bulk und dicke Filme).

Vergleiche dieser Konzentrationsverhältnisse mit Filmen auf Al_2O_3 und MgO Substraten ergaben, daß die Interdiffusionen bei diesen beiden Materialien deutlich höher sind als im Falle des ZrO_2 . Erschwerend kommt noch hinzu, daß es dabei zur Diffusion von Al^{3+} und Mg^{2+} in den Y-123 Film und damit zu einer signifikanten Degradation seiner elektrischen Eigenschaften kommt. Diese Interdiffusionseffekte waren eine der Grundlagen für die Auswahl von Y-PSZ als Substratmaterial. Die Interdiffusionen im Falle von Al_2O_3 waren so stark, daß es nicht gelang, Filme mit ausreichender Phasenreinheit herzustellen, was sich im Verlust des supraleitenden Überganges äußerte. Im Falle von MgO waren sie zwar nicht so deutlich ausgeprägt wie bei Al_2O_3 , es fehlte jedoch an der Haftfähigkeit der Filme an der Oberfläche der polierten MgO Einkristalle. Auch die Verwendung von unpolierten MgO Substraten bzw. durch Lagerung an normaler Raumluft bereits mit einem dünnen Film von Mg(OH)_2 überzogenen Substraten konnte die Haftfähigkeit nicht signifikant verbessern. Dies führte dazu, daß sich die Filme im Zuge der Untersuchungen vom Substrat lösten und ihre Eigenschaften somit nicht mehr bestimmbar waren. Auf eine weitere Verwendung dieser Substratmaterialien wurde in der Folge verzichtet.

4.5 Strukturierung der Filme und Bestimmung der kritischen Stromdichte

Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der Filme - insbesondere der kritischen Stromstärken - mußten diese strukturiert werden. Als einfachstes und zugleich schnellstes Verfahren sollte die Methode des naßchemischen Ätzens mit Hilfe von Salz- bzw. Salpetersäure angewendet werden. Hierzu wurden die Proben mit einem Fotolack beschichtet, welcher nach dem Trocknen mit Hilfe einer geeigneten Maske belichtet und anschließend entwickelt wurde. Durch dieses Verfahren wurden alle Stellen freigelegt, welche später weggeätzt werden sollten. Leider stellte sich heraus, daß sich die Filme nicht mehr gezielt auflösen ließen. Trotz verschiedener Versuche in verschiedenen Konzentrationen von Salz- und Salpetersäure sowie diverser Gemische aus HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF sowie Essigsäure konnten die Filme nicht strukturiert werden. Sie widerstanden allen Gemischen (sogar dem konzentrierten Königswasser) soweit, daß sich die Fotoschutzlackschicht abgelöst hatte, lange bevor der Film deutliche Auflösungserscheinungen zeigte.

Als nächstes Verfahren wurde die Strukturierung mittels Excimerlaserablation untersucht. Hierbei wurde der gepulste Laserstrahl mit Hilfe einer Zylinderlinse auf die Filmoberfläche fokussiert. Anschließend konnten mit einer Energiedichte von $\sim 20 \text{ J/cm}^2$ zwei senkrecht aufeinanderstehende Streifen aus dem Film abgetragen werden. Diese grobe Vorgangsweise diente lediglich der Aufteilung des gesamten Filmes in zwei elektrisch voneinander getrennte Bereiche, um darauf die eigentlichen Meßstege herzustellen und diese in der Folge auch einzeln zu vermessen. Mit Hilfe einer Maske aus Aluminiumfolie wurden in einem der beiden Streifen zwei ca. 1 mm breite Brücken ausgeblendet, in welche in einem nachfolgenden Schritt erneut zwei Stege mit Hilfe einer Maskenprojektion im Abbildungsmaßstab 7:1 bei einer Energiedichte von $\sim 2\text{-}3 \text{ J/cm}^2$ ablatiert wurden.

Figur 4.21 zeigt die Oberfläche eines derart behandelten Filmes, welcher noch im Rohofen bei 1075°C hergestellt wurde. Die dunklen Bereiche rund um die ablatierten Stege (im linken Bild erkennbar) sind Ablagerungen von ZrO_2 aus dem Substrat. Um die Kontakteigenschaften der Filme für die Messung der kritischen Stromdichte zu verbessern, wurden auf die bereits strukturierten Filme noch Kontaktflächen aus Silber aufgedampft. Diese wurden für weitere thermische Behandlungen nach der Bestimmung der elektrischen Eigenschaften wieder mit verdünnter HNO_3 abgeätzt, was die etwas löchrigere Struktur des Steges im rechten Bild erklärt. Es sei darauf hingewiesen, daß diese Schädigungen erst nach $\sim 2 \text{ min.}$ auftraten. Eine vollständige Entfernung des Y-123 Filmes zur Herstellung von elektrisch isolierten Bereichen gelang erst nach etwa einer Stunde, während sich der Photolack bei der dabei notwendigen Säurekonzentration bereits nach $\sim 45 \text{ min.}$ abzulösen begann.

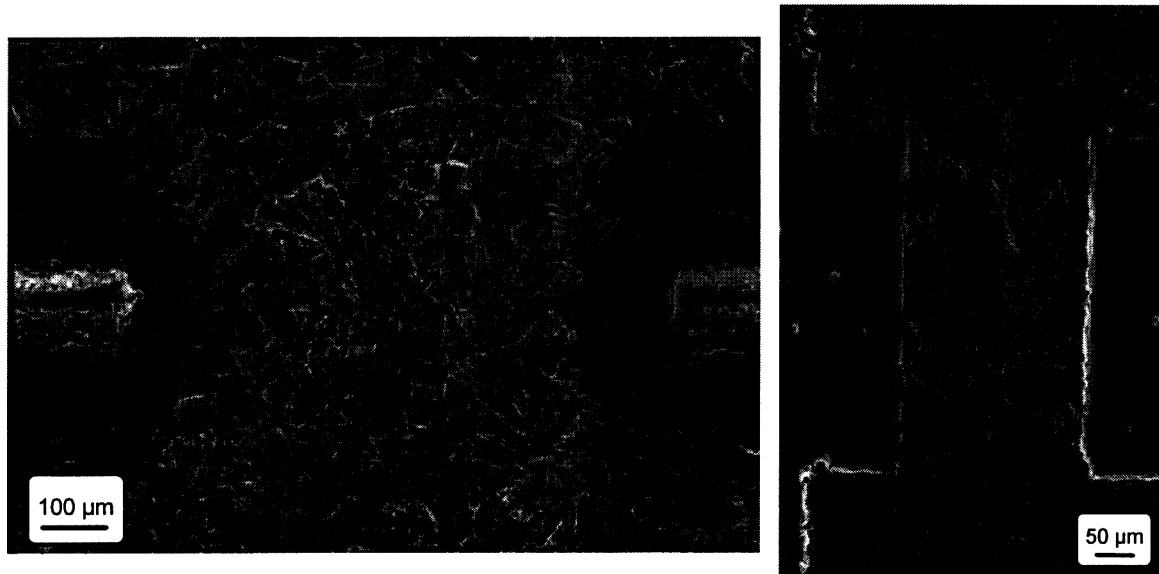


Fig. 4.21: Elektronenmikroskopaufnahme der Oberfläche eines Filmes, welcher mittels Excimerlaserstrahlung strukturiert wurde. Links nach der groben Trennung des gesamten Filmes in zwei Teile mit Aussparungen für den eigentlichen Steg. Rechts infolge Abätzversuche bereits leicht geschädigter Steg (siehe Text).

In Figur 4.22 sind die elektrischen Eigenschaften eines Y-123 Filmes vor und nach der Strukturierung mittels Excimerlaserablation dargestellt. Der untersuchte Steg hatte die Dimensionen $450 \times 250 \mu\text{m}$ mit einer Dicke von $\sim 20 \mu\text{m}$. Wie man aus dem Inlet erkennen kann, erfahren die Filme bei der Strukturierung eine geringfügige Degradation (Ausbildung eines "Fußes" in der 2. Hälfte der $R(T)$ Kurve), die auf eine Reaktion des Y-123 mit dem bei der Ablation feinst verteilten ZrO_2 (während des Annealens der Kontakte bei 650°C , 2 Stunden, O_2 -Strom) zurückgeführt wird. Die ermittelten Werte für $T_{\text{co}} = 84 \text{ K}$, $T_{\text{on}} = 91 \text{ K}$ und $\Delta T_{\text{c}} = 5 \text{ K}$ entsprechen somit auch nicht den Erwartungen. Insbesondere enttäuschte der niedrige Wert für die kritische Stromdichte von $\sim 10 \text{ A/cm}^2$ bei 77 K . Untersuchungen mit der Mikrosonde bestätigten den Verdacht der Inkorporation von Zr in den Y-123 Film. Zusätzlich zeigten sich jedoch noch eine Vielzahl von Mikrorissen quer durch die großen Körner. Diese Risse wurden bei allen Proben beobachtet und sind auf Spannungen zurückzuführen, welche aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Y-123 und ZrO_2 resultieren.

Als besonders störend äußerte sich bei dieser Strukturierungsmethode jedoch die rauhe und dunkle Oberfläche der Filme. Die Tatsache, daß es auf den Filmen keine spiegelnden Bereiche gab erschwerte die Fokussierung der Maskenabbildung, sodaß erst eine größere Anzahl von Teststrukturen in der näheren Umgebung des eigentlichen Steges gemacht werden mußten. Infolge des dadurch stark erhöhten Aufwandes wurde nach einer einfacheren und schnelleren Methode zur Herstellung von Strukturen gesucht, die eine Messung der kritischen Stromdichte zulassen.

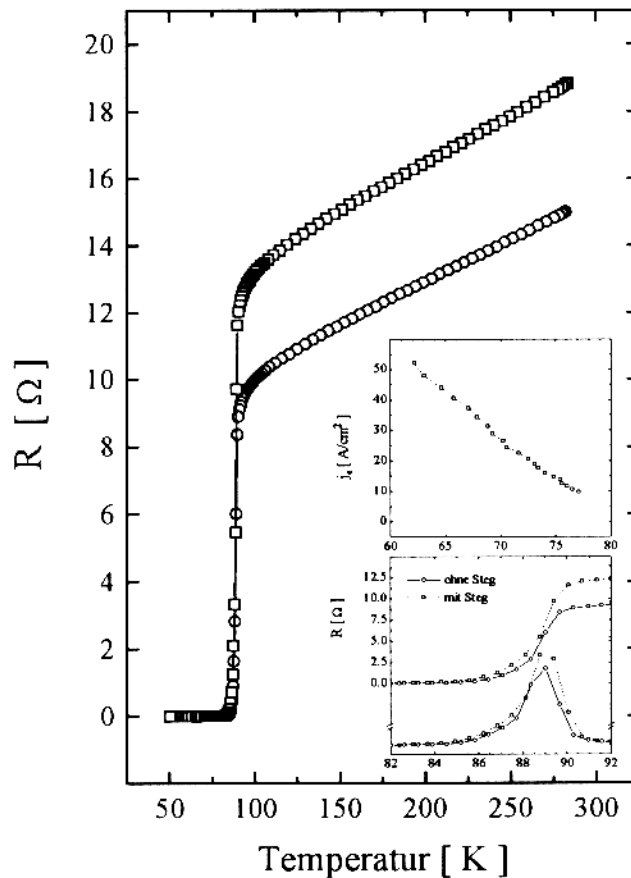


Fig. 4.22: Elektrische Eigenschaften eines mittels Excimerlaserablation hergestellten Steges (□) sowie des unstrukturierten Filmes (○).

In der Folge wurden mit Hilfe einer diamantbeschichteten Drahtsäge parallele Streifen durch den Film in die Substrate geschnitten. Vor dem Schneiden wurden noch Silberkontakte in Form von vier ca. 1 mm breiten Streifen aufgedampft. Da das Schneiden mit der Diamantdrahtsäge nicht trocken erfolgen durfte, wurden die Filme mit einer dünnen Schicht von Klarlack überzogen. Diese Beschichtung sollte den Film vor störenden Einflüssen infolge des Kontaktes mit dem Schneideölschützen bzw. das Einschwemmen von Verunreinigungen verhindern. Die Notwendigkeit dieser Schutzmaßnahme bestätigte sich anhand einer Probenserie, welche ohne Klarlackschicht geschnitten wurde und deren Übergangstemperaturen um ca. 2-3 K niedriger lagen. Diese Proben zeigten zudem deutliche Anzeichen von Fremdphasen bzw. "weak-links" in Form von ausgeprägten Füßen in der $R(T)$ -Kurve. Bevor die fertigen Proben zum Annealen der Silberkontakte bei 500°C für eine Stunden im Sauerstoffstrom in den Ofen gegeben wurden, mußte die Lackschicht wieder mit Aceton abgelöst werden. Durch das anschließende Brechen der Substratkanten konnten so auf jedem Substrat mehrere, ca. 1 mm breite und 10 mm lange, voneinander isolierte Streifen erzeugt

werden (Figur 4.23). Zur Bestimmung der Dimensionen der einzelnen Stege wurden diese unter dem Lichtmikroskop ausgemessen. Da die beobachteten Kanten nicht so exakt wie die mittels Laserablation hergestellten waren, wurden jeweils die Mittelwerte von 4 Messungen an unterschiedlichen Stellen herangezogen. Die erreichte Genauigkeit der derart ermittelten Werte liegt im Bereich von $\pm 1 \mu\text{m}$ in der Höhe und $\pm 10 \mu\text{m}$ in der Breite bei Absolutwerten von ca. $20 \times 1000 \mu\text{m}$.

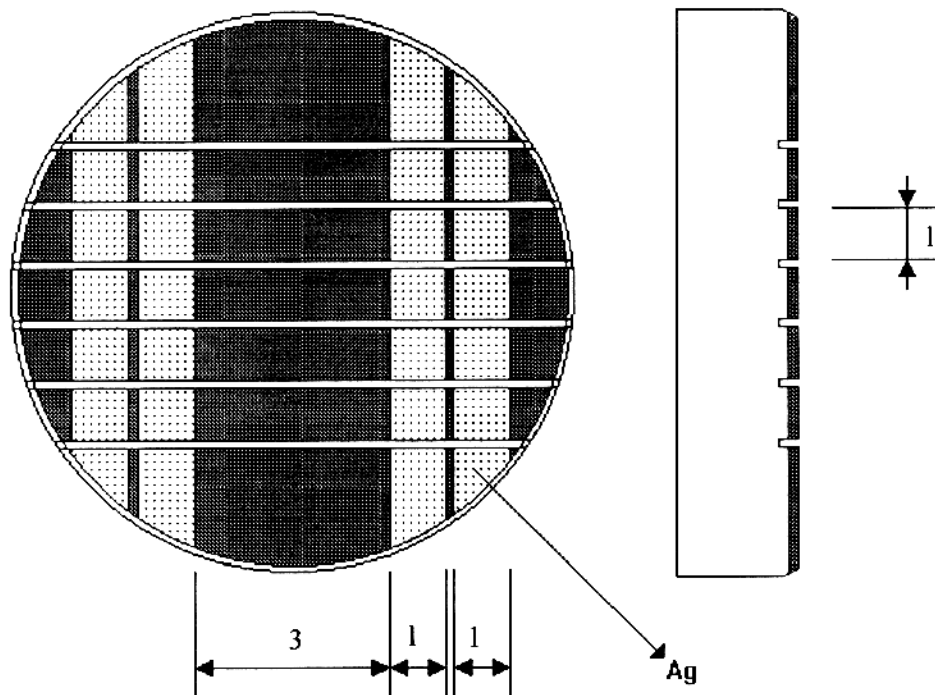


Fig. 4.23: Schematische Darstellung der geschnittenen Stege, Maße in mm.

Um die Ausbildung von Mikrorissen als Folge mechanischer Spannungen - welche durch das Bearbeiten mit der Drahtsäge induziert werden können - zu untersuchen, wurden teilweise unterschiedlich breite Streifen hergestellt. Es zeigten sich jedoch keine signifikanten Unterschiede in den elektrischen Eigenschaften, die mit der Stegbreite korreliert werden konnten. Daraus kann geschlossen werden, daß das Auftreten von Mikrorissen nicht durch das Schneiden mit der Diamantdrahtsäge induziert wird. Es wurde jedoch festgestellt, daß die Verwendung von Ultraschall beim Ablösen der Schutzlackschicht reproduzierbar zu einer Degradation der Eigenschaften der Filme führte, was wiederum auf das Induzieren von Mikrorissen zurückgeführt werden kann.

Die Kontaktierung erfolgte mit Hilfe von Kupferdrähten, welche mit Leitsilber auf den Silberkontakten befestigt wurden. Die einzelnen kritischen Temperaturen wurden nach Figur 4.4 bestimmt. Vergleichsmessungen vor und nach dem Schneiden der Stege zeigten, daß es zu keiner signifikanten Veränderung der T_c Werte gekommen ist. In Figur 4.24 ist die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur wiedergegeben.

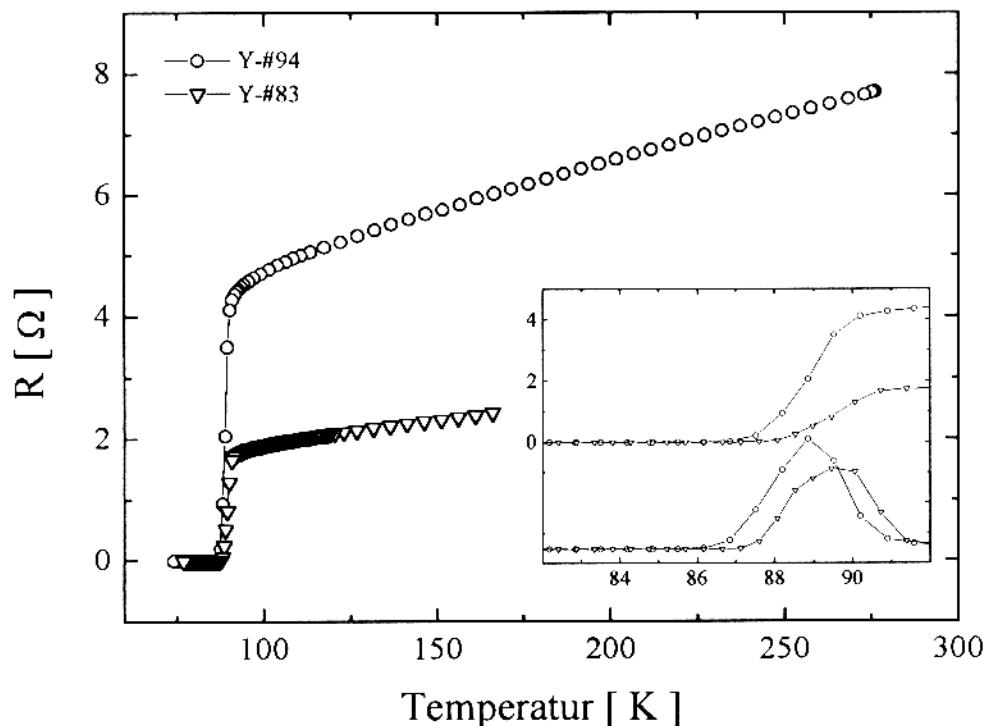


Fig. 4.24: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes zweier mit der Drahtsäge geschnittener Stege.

Im Vergleich zu Figur 4.22 fällt auf, daß der auf die Existenz von "weak-links" sowie Sekundärphasenanteile hindeutende "Fuß" in der $R(T)$ Kurve fast nicht mehr ausgeprägt ist. Daraus resultieren auch die deutlich besseren Eigenschaften wie der um 2 bis 3 K bessere Wert für T_{co} .

Figur 4.25 zeigt Querschnitte durch einen Steg der Probe Y-#83. Man erkennt deutlich, daß die erhaltenen Filme von polykristalliner Natur sind. Es treten jedoch keine großen Kristallite und sichtbare Phasenseparationen auf. Die rauhe und unebene Oberfläche ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß das Auftragen mit dem Airbrush und die nachfolgenden Volumenänderungen beim Kalzinieren nie gleichmäßig über den gesamten Film verlaufen. Verwendet man stark verdünnte Sprühlösungen so kann man den Einfluß der Volumensveränderung während der Kalzination weiter zurückdrängen, und erhält somit glattere Filme. Die Verbesserung der Übergangstemperaturen sowie der kritischen Stromstärken sind hierbei jedoch nicht so gut, daß sie den deutlich höheren Herstelleraufwand

rechtfertigen. Durch die erhöhte Anzahl von Kalzinationsschritten bei Temperaturen über 1000°C steigt auch die Gefahr der Fremdphasenbildung (insbesondere BaZrO_3) und somit auch der Degradation der Filmeigenschaften.

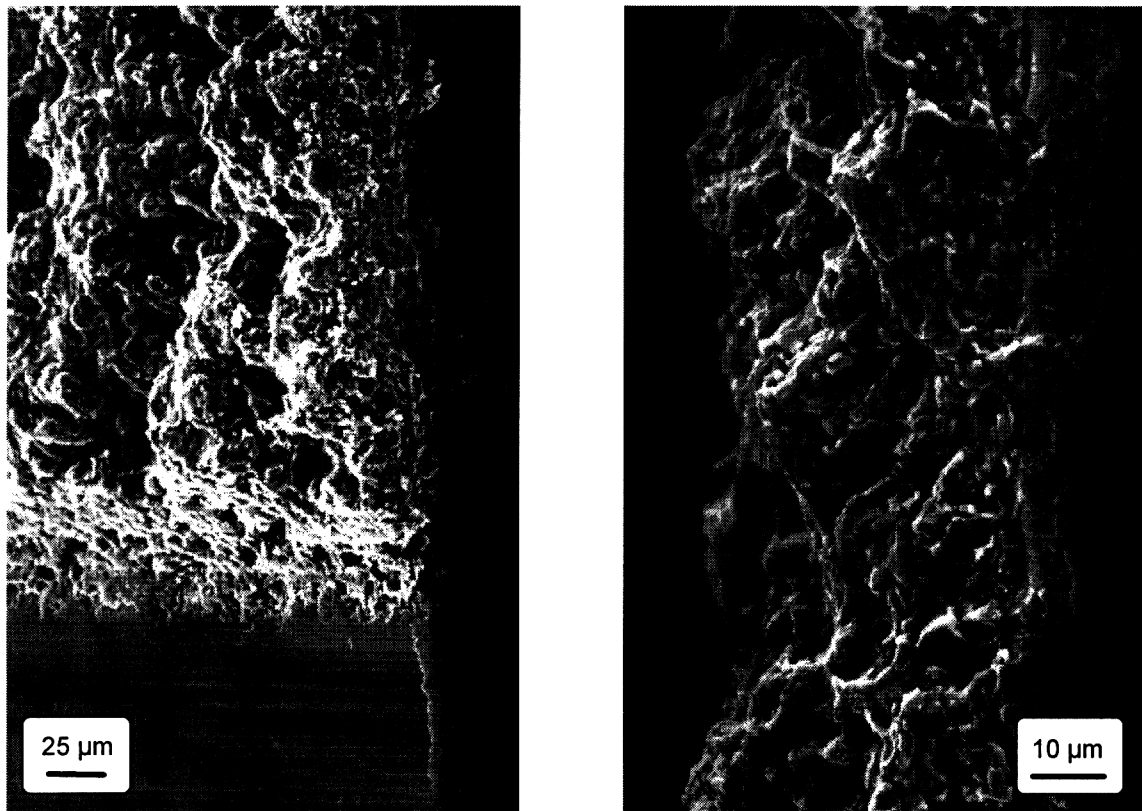


Fig. 4.25: Elektronenmikroskopaufnahmen eines mit der Drahtsäge geschnittenen Filmes.
Links Querschnitt an einer waagrecht verlaufenden Stegkante.

Figur 4.26 zeigt die kritischen Stromdichten einiger Y-123 Filme, deren Herstellparameter in Tabelle 4.1 wiedergegeben sind. Die starke Streuung der einzelnen Werte ist vorwiegend auf die unterschiedliche Ausprägung der immer vorhandenen Mikrorisse zurückzuführen. Durch das bereits oben beschriebene Einführen zusätzlicher Halterampen - unter der peritektischen Zersetzungstemperatur von 1013°C - konnte die Ausbildung dieser störenden Defekte deutlich zurückgedrängt werden, was sich in einer signifikanten Verbesserung der kritischen Stromstärke und auch der Steuerung innerhalb einer Probe äußerte (Figur 4.27). Es gelang jedoch in keinem Fall, einen vollständig rißfreien Film herzustellen.

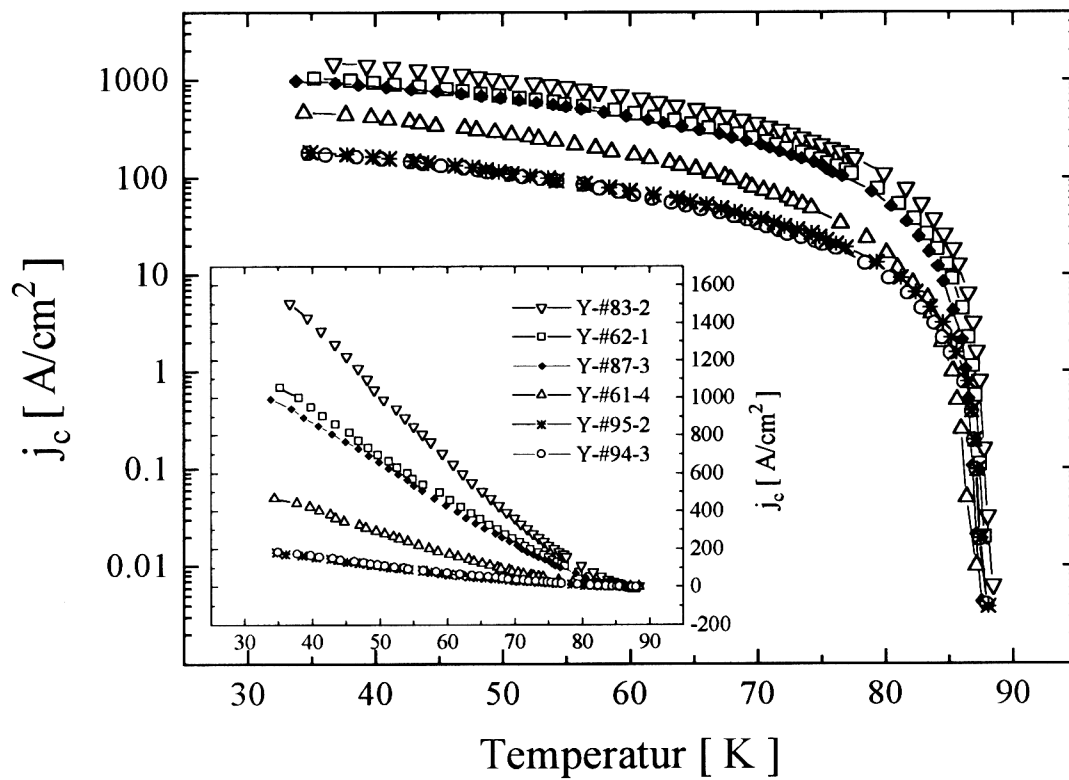


Fig. 4.26: Vergleich der kritischen Stromdichten einiger Y-123 Filme.

Film	Sprühlösung	Kalzination	Sintern	T_{co} [K]	ΔT_c [K]	j_c (50K) [A/cm ²]	j_c (77 K) [A/cm ²]
Y-#62	WS-NO ₃ 3:1 0.02 molar	900-1025-850°C 2' - 5' - 7'	910°C 15 min.	87	4	695	119
Y-#83	WS-NO ₃ 3:1 0.02 molar	900-1025-900°C 2' - 5' - 7'	910°C 15 min.	87	3	1015	175
Y-#87	WS-NO ₃ 3:1 0.02 molar	900-1025-750°C 2' - 5' - 7'	910°C 15 min.	86	4	658	100
Y-#61	WS-NO ₃ 3:1 0.02 molar	1025°C 2' 30"	915°C 40 min	85	4	285	28
Y-#94	WS 0.01 molar	1025°C 2' 30"	915°C 40 min	87	4	110	16
Y-#95	WS 0.01 molar	1025°C 2' 30"	915°C 40 min	86	4	115	19

Tab. 4.1: Herstellparameter und elektrische Kenngrößen der Y-123 Filme aus Figur 4.26.

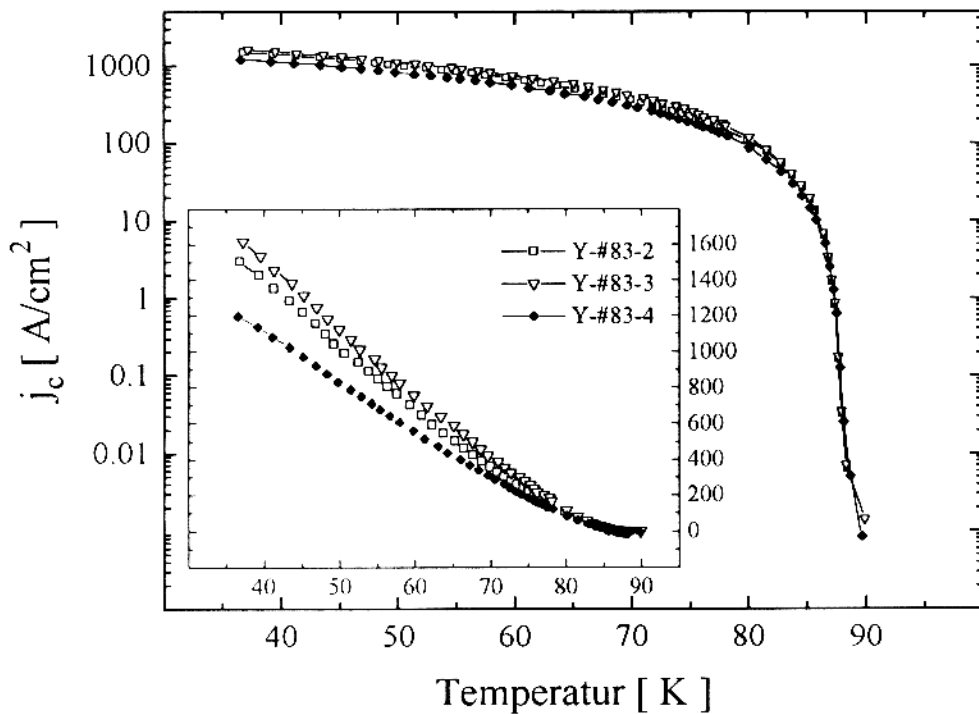


Fig. 4.27 Kritische Stromdichten dreier Stege auf einem einzelnen Y-123 Film.

Für den Vergleich der in Tabelle 4.1 angegebenen kritischen Stromstärken mit der Literatur muß angemerkt werden, daß das hier angewandte Verfahren weder epitaktische noch c-Achsen orientierte Filme liefert. Im Gegensatz zu den Siebdrucktechniken, welche von bereits fertigem Y-123 Material ausgehen, führten alle Versuche, eine Orientierung durch Schmelztexturierung zu erhalten, zu einem deutlichen Anstieg der Fremdphasenanteile und damit zu einer Degradation der elektrischen Eigenschaften. Dies kann auf die hohe Anfangsporosität der aufgespritzten Filme zurückgeführt werden, welche bei der Bildung von Schmelzphasen eine Phasenseparation infolge des Absinkens der gebildeten Ba-Cu-O Schmelze fördert. An der Oberfläche bleibt somit ein Gerüst aus Y-reichen Material zurück, während sich Ba-Cu-reiches Material an der Substratoberfläche sammelt.

Zur qualitativen Bewertung dieser kritischen Stromstärken wurde eine umfangreiche Literatursuche in einer elektronischen Datenbank [108] unternommen, welche jedoch nur sehr wenige vergleichbare Daten lieferte. Obwohl es einige Publikationen über die Herstellung von dicken Filmen mit der Methode der Spühyrolyse (vorwiegend auf der Basis von Nitraten, Oxalaten und Alkoholaten), dem Verfahren der Tauchbeschichtung oder auch dem Aufmalen mit einem Pinsel gibt, wurden nur selten kritische Stromstärkedaten veröffentlicht [109-117]. Die wenigen j_c -Daten, die in diesem Bereich publiziert wurden, beziehen sich meist auf

Verfahren, welche von bereits einphasigen Y-123 Pulvern ausgehen und oft nach dem Verfahren des Siebdruckes verarbeitet wurden [102-104]. All diese Daten zeigten, daß die erreichten kritischen Stromstärken durch eine nachfolgende Schmelztexturierung um mindestens eine Größenordnung gesteigert werden konnten (siehe Figur 4.28). Ohne diesen Verfahrensschritt lagen die maximalen Werte in der Regel bei ca. 100 A/cm² (77 K). Erklärt wird diese extreme Steigerung der kritischen Stromstärken durch die Ausrichtung der Kristallite im Film, sodaß ihre c-Achse senkrecht auf die Substratebene steht, wobei gleichzeitig die Dichte durch die Schmelzphasenbildung deutlich gesteigert wird. Noch extremer sind die Steigerungen, wenn diese Orientierung bereits beim Wachstumsprozeß der Filme auftritt. Bei solchen einkristallinen und epitaktisch gewachsenen Filmen wurden kritische Stromstärken von Y-123 Filmen auf LaAlO₃ bis zu $2 \cdot 10^7$ A/cm² bzw. von $5 \cdot 10^6$ A/cm² auf MgO und SrTiO₃ erreicht [85-121]. Diese Werte liegen bereits am theoretischen Limit für die kritische Stromstärke in Y-123, welches von Gaponov et.al. mit $\sim 6 \cdot 10^6$ A/cm² berechnet wurde [122].

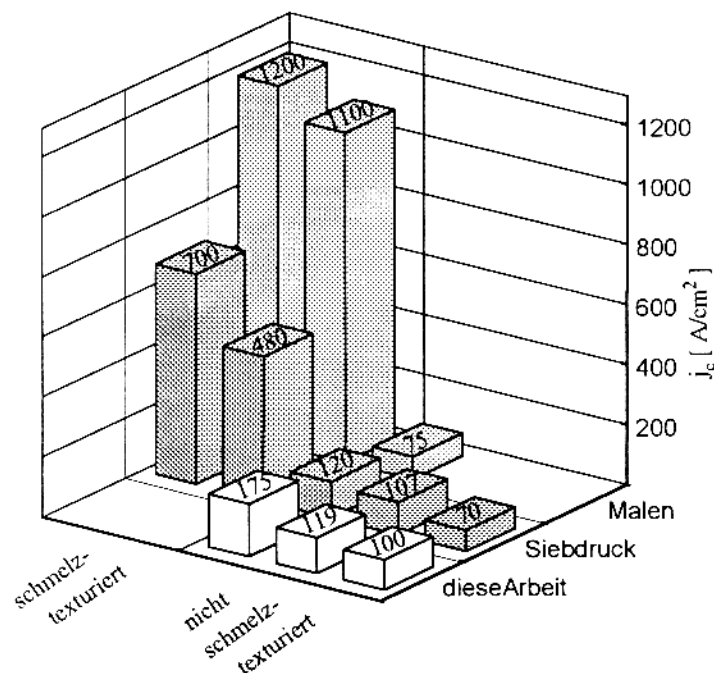


Fig. 4.28: Vergleich von kritischen Stromdichten bei 77K. Die eingezeichneten Zahlenwerte geben die kritische Stromstärke in A/cm² an. Werte nach [101-104]

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Begrenzung der kritischen Stromstärke ist die Existenz von Korngrenzen und in der Folge die Kopplung zwischen den einzelnen supraleitenden Körnern über diese Grenzen hinweg. Bereits in den frühen 60'er Jahren wurden Theorien über den Tunneleffekt in Supraleitern entwickelt, wobei die Tunneldistanz als "normalleitende" oder "isolierende" Barriere angenommen wurde [123-125]. Ausgehend von der phänomenologischen Ginzburg-Landau Theorie mit den Erweiterungen von Abrikosov und

Gorkov (zusammen GLAB-Theorie) wurden nun Beziehungen zwischen der kritischen Stromdichte einerseits und den spezifischen Eigenschaften dieser Barrieren andererseits hergeleitet, wobei für die kritische Stromstärke folgende Abhängigkeit ermittelt wurde:

$$j_c(T) \propto \left(1 - \frac{T}{T_{co}}\right)^n \quad (4.2)$$

Je nach Art der Barriere ist der Exponent n mit $n = 1$ (isolierend \Rightarrow S-I-S) bzw. $n = 2$ (normalleitend \Rightarrow S-N-S) gegeben. Da die Ginsburg-Landau Theorie streng genommen nur im Bereich der Übergangstemperatur T_{co} gilt, ist diese Abhängigkeit auch nur in diesem Bereich gültig. Bei Temperaturen deutlich unter T_{co} gilt dann:

$$j_c(T) \propto \exp\left(\frac{-c d_N}{\xi_N}\right) \quad (4.3)$$

In Gleichung (1.3) weist $c = 1$ auf eine reine S-N-S Kopplung hin, während $c = 2$ auf eine gemischte Kopplung nach dem Modell S-N-I-N-S hinweist. Die Kohärenzlänge ξ_N in der normalleitenden (metallischen) Barriere mit der Dicke d_N ist hierbei gegeben durch $\xi_N = \sqrt{\hbar v_{FM} l_N / 6\pi k_B T}$ (v_{FM} ist die Fermigeschwindigkeit im Metall und l_N ist die mittlere freie Weglänge). Leider sind die Parameter v_{FM} und l_N für die keramischen Hochtemperatursupraleiter kaum zugänglich, sodaß hier keine verlässlichen Aussagen über die Dicke der Barriere gemacht werden können. Entsprechende Veröffentlichungen beziehen sich lediglich auf Abschätzungen und sind von zweifelhafter Natur.

Probe	77K ... T_{co} ①		30K ... 77K②		
	I_0 [A/cm²]	n	I_0 [A/cm²]	c	R
Y-#83	8741	1.88	2700	-33.32	-0.998
Y-#62	5620	1.69	1829	-22.52	-0.999
Y-#87	11750	2.27	1713	-21.25	-0.999
Y-#61	3209	2.26	825	-10.68	-0.997
Y-#95	773	1.78	316	-3.96	-0.996

Tab. 4.2: Ergebnisse der Ausgleichsrechnungen für die Daten aus der kritischen Stromdichtebestimmung nach den Formeln:

①... $j_c(T) = I_0 * (1 - T/T_{co})^n$

②... $j_c(T) = I_0 + c T$

Versucht man die experimentell ermittelten Daten mit der Beziehung aus Gleichung (1.2) in Einklang zu bringen, so erhält man Anhaltspunkte für die Art der Barriere in den hergestellten Filmen. Die Ergebnisse dieser Ausgleichsrechnungen sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben. Auf Grund des stark linearen Charakters der Kurve im unteren Temperaturbereich wurden die Daten mit Hilfe einer linearen Regression ausgewertet. Der ermittelte Korrelationskoeffizient R ist ebenfalls angegeben.

Diese Ergebnisse belegen, daß die vorliegende Kopplung mit dem S-N-S Modell ($n = 2$) beschrieben werden kann. Infolge der Unzugänglichkeit der Parameter v_{FM} und I_N läßt sich nicht eindeutig nachweisen, ob dieser Kopplung noch ein -I-N- Anteil überlagert ist oder nicht. Zumindest für die Proben Y-#83, Y-#62 und Y-#95 ist dies jedoch infolge des Exponenten $n \approx 1.7$ zu vermuten, da für $n = 1.5$ eine S-I-N-S Kopplung modelliert wurde [124]. Berücksichtigt man hierbei die Tatsache, daß die Y-211 Phase ein elektrischer Isolator ist, während einige Ba-Cu-O Verbindungen sowie das CuO metallisch leitend sind, lassen sich diese S-N-I-N-S Kopplungen als Fremdphasenanteile, die sich vorwiegend an den Korngrenzen ausbilden, erklären.

Die hohe Linearität der $j_c(T)$ -Kurve im unteren Temperaturbereich deutet auf einen "Flux-Creep" Mechanismus hin. Dieser Mechanismus wird vorwiegend in einkristallinen Proben sowie dünnen epitaktischen Schichten zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte herangezogen. Hierbei kommt es zu einer langsamen, thermisch angeregten Bewegung von Bündeln der magnetischen Flußschläuche infolge der auf sie wirkenden Lorentzkraft. Auf Basis des Modells von Anderson und Kim [126, 127] ergibt sich für die Begrenzung der kritischen Stromdichte nach [128]:

$$j_c(T) \sim 1 - \alpha \left(\frac{T}{T_{co}} \right) - \beta \left(\frac{T}{T_{co}} \right)^2 \quad (4.4)$$

Dieses Modell gilt streng genommen nur bei Temperaturen deutlich unter T_{co} . Der quadratische Term basiert vorwiegend auf der Temperaturabhängigkeit von thermodynamischen Größen, während der lineare Term die Kinetik des "Flux-Creep" beschreibt. Der Parameter α , in welchen die Pinningkraft sowie die Fließgeschwindigkeit der Flußschlauchbündel eingeht, liegt für die konventionellen Supraleiter im Bereich von $\alpha \approx 0.1$ und für dünne Filme aus Y-123 im Bereich von $\alpha \approx 1$. Da dieses Modell keine ausgedehnten Grenz- bzw. Kontaktflächen (im Gegensatz zum S-N-S Modell) berücksichtigt, sollte es für granulare Supraleiter nicht anwendbar sein. Allerdings ist dieser stark lineare Charakter der Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte (bei Temperaturen deutlich unter T_{co}) bei fast allen Filmen (unabhängig von der Herstelltechnik) ausgeprägt [84, 130]. Dies würde bedeuten, daß auch bei den hier beschriebenen Filmen ein Mechanismus für die Begrenzung der kritischen Stromdichte auftritt, der mit dem "Flux-Creep" Modell hinreichend genau beschreibbar ist. Es kann demnach angenommen werden, daß die S-N-(I-N)-S Barrieren so

dünn sind, daß sie mit sinkender Temperatur von diesem Mechanismus überkompensiert werden. Innerhalb der reinen Y-123 Körner, wäre die kritische Stromdichte demnach durch das "Flux-Creep" Modell begrenzt. Die deutlich niedrigeren kritischen Stromstärken der nicht orientierten granularen Y-123 Filme können durch dieses Modell jedoch nicht zufriedenstellend erklärt werden, da die j_c ($B=0$) Begrenzung in c-Achsenrichtung mit 10^4 - 10^5 A/cm² angegeben wird [129]. Eine exakte Aufklärung des gültigen Mechanismus erfordert jedoch umfangreiche Messungen in Abhängigkeit vom Magnetfeld, die uns leider nicht zur Verfügung stehen.

4.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden kurz die verschiedenen Herstellmethoden für dünne und dicke supraleitende Filme erläutert. Die in dieser Arbeit angewendete Sprühtechnik basiert auf den erfolversprechenden Erfahrungen des Sol-Gel Prozesses aus Kapitel 2. Als geeignetes Substratmaterial wurde Y₂O₃-stabilisiertes polykristallines Zirkonoxid ermittelt. Die in der Anfangsphase aufgetretenen Schwierigkeiten mit dem Aufschäumen der Gele während der Kalzinationsphase und die daraus folgende geringe Dichte der Filme konnte durch Steigerung der Kalzinationstemperatur auf über 1000°C weitgehend gelöst werden. Die sich dabei bildenden langen Y-211 Nadeln zeigten, daß eine möglichst schnelle Aufheizung des Filmes bessere Ergebnisse liefern würde. Mit dem Aufbau eines StrahlungsOfens auf Basis einer 900W Halogenlampe konnten Heizraten von bis zu 1000 K/min erzielt werden. Die so hergestellten Filme zeigten zwar keine Schmelztexturierung und somit auch keine c-Achsenorientierung, waren jedoch von guter Qualität. Durch Zugabe einer Nitrat- zur Sprühlösung konnte die Oberflächenmorphologie deutlich verbessert werden. Trotz einer nicht zu verhindernden Restkonzentration von Y-211 Phase zeigten die Filme Sprungtemperaturen von $T_{co} \approx 87$ K. Zur Bestimmung der kritischen Stromdichte wurden ca. 1 mm breite Stege mit Hilfe einer Diamantdrahtsäge in die Filme geschnitten. Durch das Einführen zusätzlicher Halterampen bei 900°C während der Aufheiz- und Abkühlrampe konnte die kritische Stromdichte auf ~1000 A/cm² bei 50 K (175 A/cm² bei 77 K) gesteigert werden. Genauere Analysen der j_c -Daten ergaben, daß die hergestellten Filme im Bereich der Sprungtemperatur mit Hilfe des S-N-S Modells beschrieben werden können. Im Temperaturbereich deutlich unter T_{co} kann die Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromstärke mit Hilfe des "Flux-Creep" Modells beschrieben werden. Der stark lineare Charakter der j_c -Daten im unteren Temperaturbereich liefert interessante Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromstärke sowie der Modellierung von Erklärungsmodellen auf Basis des "Flux Pinnings".

5. Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit

Ausgehend von bekannten Schwierigkeiten der Festkörperreaktion (lange Reaktionszeiten, mehrfaches Zwischenmahlen und Zwischenkalzinieren, Kontamination infolge Mahlkörperabrieb, etc.) wurden Untersuchungen mit der Methode der Kofällung als Oxalate durchgeführt. Hierbei wurde das Verfahren durch die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus Wasser und Ethanol in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen optimiert. Die Anwendung im System Gd-Ba-Sr-Cu-O lieferte Hinweise auf die Existenz von tetragonalen und orthorhombischen Strukturen bei identischer stöchiometrischer Zusammensetzung. Darauf aufbauende detaillierte Untersuchungen im System Dy-Ba-Sr-Cu-O ermöglichten die Synthese von Proben mit nahezu identischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften bei unterschiedlichen Strukturen. Daraus kann geschlossen werden, daß der orthorhombisch tetragonale Phasenübergang keine Grundvoraussetzung für das Auftreten von Supraleitung in den keramischen Supraleitern der Y-123 Familie darstellt. Der entscheidende Effekt dürfte vielmehr in der Kopplung der supraleitenden Cu-O-Ebenen mit den als Ladungsreservoirs fungierenden Cu-O Ketten zu suchen sein.

Eine weitere deutliche Verbesserung der Syntheseverfahren von Hochtemperatursupraleitern auf Basis von Kupferoxiden konnte durch die Verwendung von Acetatgelen erreicht werden. In diesem Verfahren wird ein Gel durch die mittels Fruchtsäuren (im vorliegenden Fall der Weinsäure) unterstützte Vernetzung von Acetaten gebildet. Dieses dient als organische Matrix, in welcher die gewünschten Kationen homogen verteilt sind. Durch Trocknung und anschließende Kalzination erhält man extrem feine Pulver (deutlich unter 1 µm Korndurchmesser), welche sich hervorragend als Basis für die Herstellung von supraleitenden Keramiken ohne Zwischenmahlschritte eignen. Die hohe Qualität dieser Pulver konnte am Beispiel der erfolgreichen Synthese der Y-124 Phase bereits bei 710°C eindrucksvoll demonstriert werden. Dies stellt nach wie vor die tiefste (Normaldruck-) Synthesetemperatur für supraleitende Y-124 Keramiken dar.

Auf Basis dieses Sol-Gel-Prozesses wurden dicke, supraleitende Schichten auf polykristallinem Zirkonoxid mit dem Verfahren der Sprühbeschichtung hergestellt. Durch Steigerung der Kalzinationstemperatur über 1000°C konnte die anfänglich extrem poröse Struktur deutlich verbessert werden. Infolge der langen Zeitkonstante der Temperaturanpassung der Filmoberfläche mußten die Kalzinationszeiten verlängert werden, was zu einer signifikanten Steigerung der Fremdphasenanteile sowie der Ausbildung von langen Y-211 Nadeln führte.

Die Ausbildung dieser störenden Nadeln konnten durch die Steigerung der Heizrate auf bis zu 1000 K/min unterbunden werden. Hierzu wurde ein eigener Strahlungsofen konstruiert, mit dessen Hilfe die Heizleistung direkt in die Filmoberfläche eingebracht werden konnte. Die so hergestellten Filme mit einer Dicke von ~20 bis 40 μm zeigten Übergangstemperaturen von $T_{\text{co}} \approx 87 \text{ K}$ ($\Delta T_{\text{c}} \approx 3 - 4 \text{ K}$) und kritische Stromdichten von bis zu 1015 A/cm^2 bei 50 K (175 A/cm^2 bei 77 K). Diese Werte liegen im Spitzenfeld der bisher mit vergleichbaren Methoden hergestellten dicken Filme. Im Unterschied zu diesen Methoden gelang in der vorliegenden Arbeit die direkte Synthese von dicken, supraleitenden Schichten auf dem Substrat ohne vorherige Produktion der phasenreinen Pulver. Die Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte im Bereich von 77 K bis T_{co} konnte mit Hilfe des S-N-S Modells beschrieben werden. Der stark lineare Charakter im Temperaturbereich von 30 K bis 77 K deutet auf einen "Flux Creep" Mechanismus hin, der eigentlich für granulare Schichten nicht zu erwarten wäre und somit interessante Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen liefert, die jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegen.

6. Referenzen

6.1 Kapitel 2

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Phys. B 64 (1986) 189.
- [2] W.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908.
- [3] R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J.P. Remeika, E.A. Rietman, S. Zahurak, G.P. Espinosa, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1676.
- [4] R.M. Hazen, L.W. Finger, R.J. Angel, C.T. Prewitt, N.L. Ross, H.K. Mao, C.G. Hadjiddacos, P.H. Hor, R.L. Meng, C.W. Chu, Phys. Rev. B 35 (1987) 7238.
- [5] Y. LePage, W.R. McKinnon, J.M. Tarascon, L.H. Greene, G.W. Hull, D.A. Hwang, Phys. Rev. B 35 (1987) 7245.
- [6] J.B. Goodenough, M. Longo, in "Landolt-Börnstein" Group II. Vol 4a, Kapitel 3a, Springer-Verlag, New York 1970
- [7] R. Beyers, G. Lim, E.M Engler, R.J. Savoy, T.M. Shaw, T.R. Dinger, W.J. Gallagher, R.L. Sandstrom, Appl. Physl Lett. 50 (1987) 1918.
- [8] T. Siegrist, S. Sunshine, D.W. Murphy, R.J. Cava, S.M. Zahurak, Physl. Rev. B 35 (1987) 7137.
- [9] F.P. Okamura, S. Sueno, I. Nakai, A. Ono, Mat. Res. Bull. 22 (1987) 1081.
- [10] C.N. Rao, J.Gopalakrishnan, in "New directions in solid state chemistry", Cambridge University Press, Chambridge 1986.
- [11] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck jr., L.W. Rupp jr., Physica C 165 (1990) 419.
- [12] R. Beyers, T.M. Shaw, in "Solid State Physics, Vol. 42", Hrsg. H. Ehrenreich, D. Thurnbull, Academic Press, San Diego 1989, 135.
- [13] J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hitterman, J.D. Grace, I.K. Schuller, X.C.U. Segre, K. Zhang, M.S Kleefisch, Phys. Rev. B 36 (1987) 3608.

- [14] A. Santoro, S. Miraglia, F. Beeck, S.A. Sunshine, D.W. Murphy, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, *Mat. Res. Bull.* 22 (1987) 1007.
- [15] B. Lengeler, M. Wilhelm, B. Jobst, W. Schwaen, B. Seebacher, U. Hillebrecht, *Sol. State Comm.* 65 (1988) 1545.
- [16] R.J. Cava, *Science* 247 (1990) 656.
- [17] I.D. Brown, *J. Solid State Chem.* 82 (1989) 122.
- [18] J.D. Jorgensen, *Nature* 349 (1991) 565.
- [19] H.F. Poulsen, N.H. Andersen, J.V. Andersen, H. Bohr, O.G. Mouritsen, *Nature* 349 (1991) 594.
- [20] E.M. Engler, V.Y. Lee, A.I. Nazzal, R.B. Beyers, G. Lim, P.M. Grant, S.P. Parking, M.L. Ramirez, J.E. Vazquez, R.J. Savoy, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2848.
- [21] J. Tarascon, W. McKinnon, L. Greene, G. Hull, E. Vogel, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 226.
- [22] A.K. Ganguli, M.A. Subramanian, *Mat. Res. Bull.* 26 (1991) 869.
- [23] Y. Tokura, T. Arima, *Jap. J. Appl. Phys.* 29 (1990) 2388.
- [24] X.Z. Wang, D. Bäuerle, *Physica C* 176 (1991) 507.
- [25] X.Z. Wang, B. Hellebrand, D. Bäuerle, *Physica C* 200 (1992) 12.
- [26] X.Z. Wang, P.L. Steger, M. Reissner, W. Steiner, *Physica C* 196 (1992) 247.
- [27] A.I. Nazzal, V.Y. Lee, E.M. Engler, R.D. Jacowitz, Y. Tokura, J.B. Torrance, *Physica C* 153-55 (1988) 1367.
- [28] D.C. Harris, M.E. Hills, T.A. Hewston, *J. Chem. Education* 64/10 (1987) 847.

6.2 Kapitel 3

- [29] W.J. Moore, D.O. Hummel, "Physikalische Chemie", 4. Auflage, Kapitel 4.30 Diffusion, Walter de Gruyter Verlag, New York 1986.
- [30] C. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", 7. Auflage, Kapitel 18 Punktdefekte - Diffusion, R. Oldenbourg Verlag, München 1988.
- [31] R.H. Snow, B.H. Kaye, C.E. Capes, G.S. Sresty in "Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6. Auflage", Kapitel 8, Hrg. R.H. Perry, D. Green, McGraw Hill, New York 1984.

- [32] W. Schatt, "Sintervorgänge - Grundlagen", VDI-Verlag Düsseldorf 1992, Seite 56f.
- [33] T. Aselage, K. Keefer, J. Mater. Res. 3 (1988) 1279.
- [34] C.N. Rao, R. Nagarajan, R. Vijayaraghavan, Supercond. Sci. Techn. 6 (1993) 1.
- [35] J.M. Coey, X.Z. Wang, J. Solid State Chem. 77 (1988) 204.
- [36] D. Schrodt, M. Osofsky, B. Bender, S. Lawrence, W. Lechter, V. Le Tourneau, E. Skelton, S. Qadri, S. Wolf, L. Toth, A. Sing, H. Hoff, L. Richards, S. Pande, Sol. State Chem. 67 (1988) 871.
- [37] K. Bernhard, G. Gritzner, X.Z. Wang, D. Bäuerle, J. Sol. State Chem. 86 (1990) 263.
- [38] Y. Zhang, Z. Fang, M. Muhammed, K. Rao, V. Skumryev, H. Medelius, J. Costa, Physica C 157 (1989) 108.
- [39] P.L. Steger, Diplomarbeit, Johannes Kepler Universität Linz (1991).
- [40] G. Gritzner, P. Steger, J. Europ. Ceram. Soc. 12 (1993) 461.
- [41] C.J.Brinker, G.W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press Inc., San Diego 1990.
- [42] D.H. Blank, H. Kruidhof, J. Flokstra, J. Phys. D: Appl. Phys. 21 (1988) 226.
- [43] N.H. Wang, C.M. Wang, H.C.I. Kao, D.C. Ling H.C. Ku, K.H. Lu, Jap. J. Appl. Phys. 28/9 (1989) 505.
- [44] J.Mc Kittrick, R. Contreras, Thin Sol. Films 206 (1991) 146.
- [45] A.C. Pierre, T. Nickerson, W. Kresic, J. Non-Cryst. Solids 121 (1990) 45.
- [46] P.L. Steger, X.Z. Wang, Physica C 213 (1993) 433.
- [47] J. Kaprinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki, B. Bucher, Nature 336 (1990) 660.
- [48] U. Balachandran, M.E. Biznek, G.W. Tomlins, B.W. Veal, R.:B. Poeppel, Physica C 165 (1990) 335.
- [49] Claus Angerhofer, Diplomarbeit, Johannes Kepler Universität, Linz (noch nicht abgeschlossen)
- [50] C. Angerhofer, P.L. Steger, in Arbeit.
- [51] A.F. Holleman, E. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", 91-100. Auflage, Walter de Gruyter Verlag Berlin 1985, Seite 917
- [52] Powder Diffraction File (CD-ROM), International Centre for Diffraction Data, Swarthmore - PA USA (1991).
- [53] D.E. Morris, A. G. Markelz, B Fayn, H. Nickel, Physica C 168 (1990) 153.
- [54] U. Balachandran, M.E. Biznek, G.W. Tomlins, B.W. Veal, R.:B. Poeppel, Physica C 165 (1990) 335.
- [55] T. Wada, N. Suzuki, A. Ichinose, Y. Yaegashi, H. Yamauchi, Appl. Phys. Lett. 57/1 (1990) 81.
- [56] D.E. Morris, J.H. Nickel, J.Y. Wei, N.G. Asmar, J.S. Scott, U.M. Scheven, C.T. Hultgren, A.G. Markelz, J.E. Post, P.J. Heaney, D.R. Veblen, R.H Hazen, Physical Rev.B 39/10 (1989) 7347.

- [57] P. Bordet, C. Chaillout, J. Chenavas, J.L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski, E. Kaldis, *Nature* 334 (1988) 596.
- [58] A.F. Marshall, R.W. Barton, K. Char, A. Kapitulnik, B. Oh, R.H. Hammond, *Phys. Rev. B* 36/16 (1988) 9353.
- [59] I. Maartense, A.K. Sarkar, G. Kozlowski, *Physica C* 181 (1991) 25.
- [60] S. Fujihara, H. Zhuang, T. Yoko, H. Kozuka, S. Sakka, *J. Mater. Res. Bull.* 7 (1992) 2355.
- [61] Z. Zhou, A. Navrotsky, *J. Mater. res.* 7/11 (1992) 2920.

6.3 Kapitel 4

- [62] M. Lesekalä, H. Mölsä, L. Niinistö, *Supercond. Sci. Technol.* 6 (1993) 627.
- [63] J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, *Mat. Sci. Rep.* 4/5 (1989) 193.
- [64] D. Bäuerle, *Appl. Phys. A* 48 (1989) 527.
- [65] T. Freltoft, P. Vase, in "Electronic Properties of High-Tc Superconductors and Related Compounds", (Springer Series in Solid-State Sciences, 99) (1990) 19.
- [66] P. Guptasarma, S. T. Bendre, S. B. Ogale, M. S. Multani, R. Vijayaraghavan, *Physica C* 203 (1992) 129.
- [67] K. H. Wu, J. Y. Juang, C. L. Lee, T. C. Lai, T. M. Uen, Y. S. Gou, S. L. Tu, S. J. Yang, S. E. Hsu, *Physica C* 195 (1992) 241.
- [68] R. Pinto, S. P. Pai, C. P. D'Souza, L. C. Gupta, R. Vijayaraghavan, D. Kumar, M. Sharon, *Physica C* 196 (1992) 264.
- [69] J. Heitz, X.Z. Wang, P. Schwab, D. Bäuerle, L. Schultz, *J. Appl. Phys.* 68/5 (1990) 2512.
- [70] S.L. Yan, L. Fang, Q.X. Song, J. Yan, Y.P. Zhu, J.H. Chen, S.B. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 63 /13 (1993) 1845.
- [71] J.J Yeh, M. Hong, *Appl. Phys. Lett.* 54/8 (1989) 769.
- [72] A.A. Hussain, M. Sayer, *Vacuum* 44/1 (1993) 41.
- [73] M. Lesekalä, H. Mölsä, L. Niinistö, *Supercond. Sci. Technol.* 6 (1993) 627.
- [74] L. Chen, B.E. Schmidt, A.E. Kaloyeros, L. Luo, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11/2 (1993) 454.
- [75] M.Senda, O.Jshii, *J. Appl. Phys.* 69 (1990) 6586.

- [76] F. Guérin, F. Lainée, J. Massol, *Europ. Ceram. Soc.* 8 (1991) 41.
- [77] Y. Matsuoka, E. Ban, H. Ogawa, *J. Alloys and Comp.* 190 (1993) L39.
- [78] P.C. McIntyre, M.I. Cima, M.F. Ng, R.C. Chiu, W.E. Rhine, *J.Mat.Res.* 5/12 (1990) 2771.
- [79] O. Ishii, T. Konaka, M. Sato, Y. Koshimoto, *Jap. J. Appl. Phys.* 29/2 (1990) L2177.
- [80] M.J. Day, F. Wellhofer, T.C. Shields, J.S. Abell, *Physica C* 185-189 (1991) 2395.
- [81] A. Bailey, S.L. Town, G. Alvarez, G.J. Russell, K.N. Taylor, *Physica C* 161 (1989) 347.
- [82] A. Bailey, G. Alvarez, T. Puzzler, K. Sealy, G.J. Russell, K.N. Taylor, *Mat. Sci. Eng. B8* (1991) 161.
- [83] T.C. Shields, J.S. Abell, *Supercond. Sci. Technol.* 5 (1992) 627.
- [84] X.L. Wang, P.L. Steger, A. Ritzer, B. Hellebrand, S. Proyer, E. Stangl, X.Z. Wang, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [85] M. Bianconi, G. Bobbio, L. Corraera, A. Lamagna, S. Nicoletti, M.S. Balmaseda, V. Soncini, *Mat. Sci. Eng B* 13 (1992) 21.
- [86] S. Proyer, E. Stangl, P. Schwab, D. Bäuerle, P. Simon, C. Jordan, *Appl. Phys. A* 58 (1994) 471.
- [87] J.A. Alarco, G. Broosson, T. Claeson, Z.G. Ivanov, M. Löfgren, P.A. Nilsson, *Physica C* 185-189 (1991) 2017.
- [88] J. Heitz, X.Z. Wang, P. Schwab, D. Bäuerle, *J. Appl. Phys.* 68/5 (1990) 2512.
- [89] D.M. Hwang, T. Vankatesan, C.C. Chang, L. Nazar, X.D. Wu, A. Inam, M.S. Hedge, *Appl. Phys. Lett.* 54/17 (1989) 1701.
- [90] X.X. Xi, G. Linker, O. Meyer, E. Nold, B. Obst, F. Ratzel, R. Smithey, B. Strehlau, F. Weschenfelder, J. Geerk, *Z. Phys. B* 74 (1989) 13.
- [91] A.B. Berezin, C.W. Yuan, A.L. de Lozanne, *Appl. Phys. Lett.* 57/1 (1990) 90.
- [92] H. Yamane, H. Kurosawa, T. Hirai, K. Watanabe, H. Iwasaki, N. Kobayashi, Y. Muto, *J. Crystal Growth* 98 (1989) 860.
- [93] K. Watanabe, T. Matsushita, N. Kobayashi, H. Kawabe, E. Aoyagi, K. Hiraga, H. Yamane, H. Kurosawa, T. Hirai, Y. Muto, *Appl. Phys. Lett* 56/15 (1990) 1490.
- [94] M. Murakami, N. Koshizuaka, S. Tanaka, *IEEE Trans. Magn.* 27/2 (1991) 1479.
- [95] V. Selvamanickam, M. Mironova, K. Salama, *J. Mater. Res.* 8/2 (1993) 249.

- [96] D. Braithwaite, D. Bourgault, A. Sulpice, J.M. Barbut, R. Tournier, J. Low. Temp. Phys. 91/1-2 (1993) 1.
- [97] S. Kuharuangrong, J. Taylor, J. Am. Ceram. Soc. 74/8 (1991) 1964.
- [98] J. Gao, Y.Z. Zhang, B.R. Zhao, R. Out, C.W. Yuan, L. Li, Appl. Phys. Lett. 53/26 (1988) 2675.
- [99] A.M. Bouanani, R. Suryanarayanan, G. Brun, O. Gorochoy, R. Kormann, J. Less Common Metals 164&165 (1990) 493.
- [100] H. Wang, H. Herman, H.J. Wiesmann, Y. Zhu, Y. Xu, R.L. Sabatini, M. Suenaga, Appl. Phys. Lett. 57/23 (1990) 2495.
- [101] W.F. Chu, F.J. Rohr, Physica C 153-155 (1988) 802.
- [102] J. Tabuchi, K. Utsumi, Appl. Phys. Lett 53/7 (1988) 606.
- [103] M. Senda, O. Ishii, J. Appl. Phys. 69/9 (1991) 6586.
- [104] L.R. Madhavrao, R. Rajagopalan, J. Mat. Sci. Lett. 9 (1990) 860.
- [105] J.S. Abell, T.C. Shields, F. Wellhofer, K.N. Taylor, D. Holland, Physica C 162-164 (1989) 1265.
- [106] R. Miletich, M. Murakami, A. Preisinger, H.W. Weber, Physica C 209 (1993) 415.
- [107] K. Przybylski, J. Koprowski, J. Oblakowski, M. Wierzbicka, J. Less-Common Metals 164 & 165 (1990) 470.
- [108] INSPEC CD-Rom 1989-1994, Bell & Howell Company, Michigan - USA.
- [109] S.P. Arya, H.E. Hintermann, J. Less-Common Metals 164 & 165 (1990) 478.
- [110] M. Hrovat, S. Bernik, D. Kolar, H. Hrncir, V. Skacel, J. Pokorny, R. Kuzel, ICMC'90 - High. Temp. Supercond. Mat. Asp. 1 (1990) 435.
- [111] S. Shibata, T. Kitagawa, H. Okazaki, T. Kiumura, T. Murakami, Jap.J.Appl.Phys. 27/1 (1988) L53.
- [112] S. Katayama, M. Sekine, H. Fudouzi, M. Kuwabara, Appl. Phys. Lett. 60 (1991) 118.
- [113] S.P. Arya, H.E. Hintermann, Thin Solid Films 193/194 (1990) 841.
- [114] M.L. Kullberg, M.T. Lanagan, W. Wu, R.B. Poeppel, Supercond. Sci. Technol. 4 (1991) 337.
- [115] P.C. McIntyre, M. J. Cima, M.F. Ng, R.C. Chiu, W.E. Rhine, J. Mat. Res. 5/12 (1990) 2771.
- [116] W.F. Chu, F.J. Rohr, Physica C 153-155 (1988) 802.

- [117] Miyajima, M.; Nakamoto, T.; Nagaya, S.; Hirabayashi, I.; Tanaka, S. *Supercond. Sci. Technol.* 5 (1992) S292.
- [118] T. Brousse, R. Retoux, G. Poullain, J. Provost, H. Murray, D. Bloyet, B. Raveau, *Appl. Phys. A* 49 (1989) 217.
- [119] D. Bhattacharya, C.K. Maiti, P. Pramanik, T.K. Dey, S.K. Ghatak, K.L. Chopra, S.C. Kashyap, D.K. Pandya, B. Gogoi, *Thin Solid Films* 164 (1988) 115.
- [120] P. Stastny, R. Kuzel, V. Skacel, *J. Less-Common Metals* 164 & 165 (1990) 464.
- [121] E. Stangl, S. Proyer, B. Hellebrand, *Physica C* 225 (1994) 358.
- [122] S.V. Gaponov, V.F. Garin, V.N. Golubev, M.A. Kolyagin, E.B. Klyuenkov, V.Y. Koseyev, A.V. Kochemasov, M.D. Strikovskii, *Sov. Phys. JETP* 68/3 (1989) 625.
- [123] B.D. Josephson, *Phys. Rev. Lett.* 1 (1962) 251.
- [124] S. Nagagata, H.C. Yang, *Physica* 108 B (1981) 997.
- [125] J.W. DeVries, G.M. Stollmann, M.A. Gijs, *Physica C* 157 (1989) 406.
- [126] P.W. Anderson, Y.B. Kim, *Rev. Mod. Phys.* 1 (1964) 39.
- [127] P.W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* 9/7 (1962) 309.
- [128] M. Tinkham, *Helv. Phys. Acta* 61 (1988) 443.
- [129] K. Kadowaki, Y. Songliu, K. Kitazawa, *Supercond. Sci. Technol.* 7 (1994) 519.
- [130] persönliche Gespräche mit S. Proyer, A. Ritzer, E. Stangl und X.L. Wang

7. Literaturliste

- [1] *Oxygen ordering and superconductivity in DyBaSrCu₃O_y*
X.Z. Wang, P.L. Steger, M. Reissner, W. Steiner, Physica C 196 (1992) 247.
- [2] *Y₂O₃-CeO₂-Doped ZrO₂ Ceramics from Coprecipitated Oxalate Precursors*
G. Gritzner, P.L. Steger, J. Europ. Ceram. Soc. 12 (1993) 461.
- [3] *Fabrication of YBa₂Cu₄O₈ from tartrate gel precursor*
P.L. Steger, X.Z. Wang, Physica C 213 (1993) 433.
- [4] *Preparation and Characterisation of New 1-2-1-2 Compounds MA₂RECu₂O_{8-δ} and Nb_{1-x}Ru_xSr₂RECu₂O_{8-δ} (M = Nb or Ta, A = Ba or Sr, RE = Pr or Sm)*
B. Hellebrand, X.Z. Wang, P.L. Steger, J. Solid State Chem. 110 (1994) 32.
- [5] *Herstellungstechnologien für Hochtemperatursupraleiter*
D. Bäuerle, E. Stangl, P.L. Steger, e & i 111/7-8 (1994) 401.
- [6] *Preparation and electrical properties of Bi₂Sr₂CaCu₂O_y thick film with high T_{c0} from 88 to 92 K on MgO (100) substrate*
X.L. Wang, P.L. Steger, A. Ritzer, B. Hellebrand, S. Proyer, E. Stangl, X.Z. Wang
Zur Veröffentlichung bei "Superconductor Science and Technology" eingereicht.
- [7] *On the substitution of Cd for Yttrium in YBa₂Cu₃O_{7-δ}*
R.A. Gunasekaran, P.L. Steger, zur Veröffentlichung bei "Physica C" eingereicht

Lebenslauf

Name: Peter L. Steger
Geburtsdaten: 4. März 1964 in Breitenwang in Tirol
Staatsbürgerschaft: Österreich
Familienstand: ledig
Anschrift: Altenbergerstraße 5/33 - 4040 Linz
Bahnhofstraße 20 b - 6632 Ehrwald

Werdegang:

1969 - 1974	Volksschule Ehrwald
1974 - 1982	Bundesrealgymnasium Reutte - metallurgischer Zweig Reifeprüfung: 17. Juni 1983
1983 - 1984	Ableistung des ordentlichen Präsenzdienstes
WS 1984/85	Aufnahme des Studiums "Wirtschaftsingenieurwesen Technische Chemie" an der Technisch Naturwissenschaftlichen Fakultät der Johannes Kepler Universität Linz.
1990	Anfertigung einer Diplomarbeit am Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe (Prof. Dr. G. Gritzner) mit dem Thema: <i>"Yttriumoxid-Ceroxid stabilisierte Zirkonoxid-Keramik aus koke-fällten Oxalaten"</i>
6. Feber 1991	Sponsion zum Diplom-Ingenieur
seit 15. März 1991	Anfertigen einer experimentellen Dissertation und Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung für Angewandte Physik am Institut für Experimentalphysik in Linz unter o.Univ. Prof. Dr. D. Bäuerle
seit WS 1991/92	Mitglied der Assistentenkurie der Fakultätsvertretung der TNF
1. Sept. 1991	Tätigkeit als Vertragsassistent in der Abteilung für Angewandte Physik
Feber - Mai 1993	Ableistung der Restpräsenzdienstzeit als Zivildienstler im Seniorenheim der Stadt Linz
sonstige Kenntnisse	Englisch, Grundkenntnisse in Französisch, umfangreiche Kenntnisse im Umgang mit EDV Anlagen sowie deren Programmierung in verschiedenen Programmiersprachen, Erfahrung im Projektmanagement und Mitarbeiterführung, Lehrtätigkeit seit SS 1993