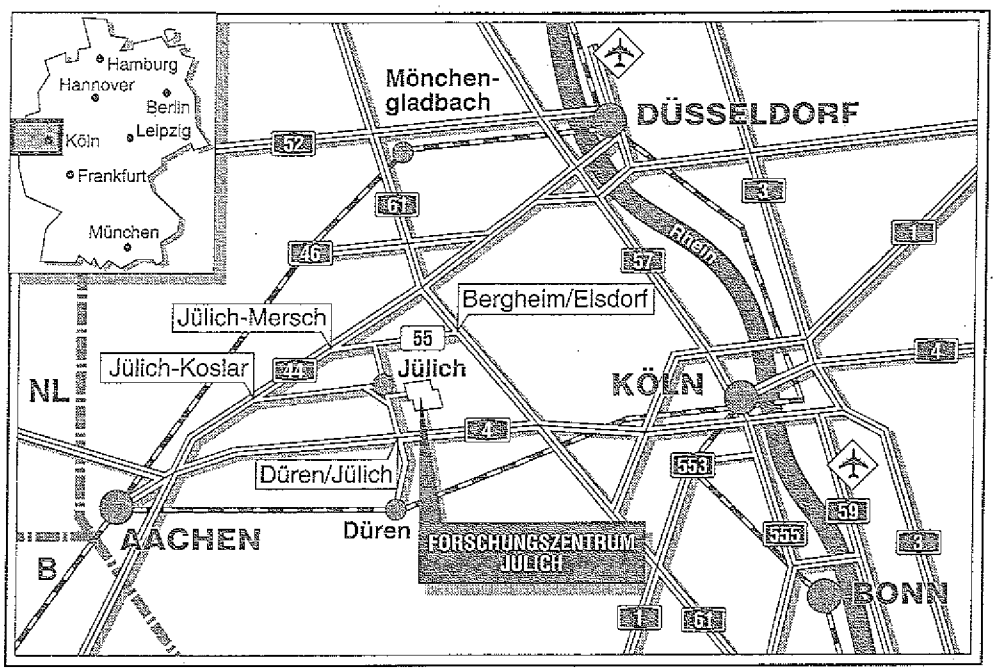
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Angewandte Werkstofforschung

Plasmaspritzen von Hochtemperatur-Supraleitern – Herstellung und Nachbehandlung verschiedener Schicht-Substrat-Verbunde

Petra Ch. Splittgerber-Hünnekes



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2784
ISSN 0944-2952
Institut für Angewandte Werkstofforschung Jül-2784
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Plasmaspritzen von Hochtemperatur-Supraleitern – Herstellung und Nachbehandlung verschiedener Schicht-Substrat-Verbunde

Petra Ch. Splittgerber-Hünnekes

Die Arbeit entstand im Rahmen eines EURAM/BRITE-Projektes der Europäischen Gemeinschaft, Förderkennzeichen BREU-0124-C (EDB).

Plasma Spraying of High-Temperature Superconductors - Production and Post-Treatment of Various Coating Substrate Compounds

by

P.C. Splittgerber-Hünnekes

Abstract

Suitable processing methods for high-temperature superconductors are essential to the application of these new materials. Plasma spraying is profitable for this purpose, especially in the case of large area coatings.

In this work, the deposition of thick $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ layers onto metallic substrates by vacuum plasma spraying is described. Various commercially available superconducting powders are tested concerning their possible use for plasma spraying. The suitability of nickel based alloys and stainless steel as substrate materials is investigated.

After plasma spraying the coatings are not superconducting. For reconstruction of the superconducting phases on the one hand, and improvement of the superconducting properties of the coatings on the other, annealing and melt texturing experiments are done. Their effects on the coating substrate compounds are analysed.

This work was supported by the European Community (EURAM/BRITE Contract No. BREU-0124-C (EDB)).

Plasmaspritzen von Hochtemperatur-Supraleitern - Herstellung und Nachbehandlung verschiedener Schicht-Substrat-Verbunde

von

P.C. Splittgerber-Hünnekes

Kurzfassung

Geeignete Verarbeitungsmethoden für Hochtemperatur-Supraleiter sind essentiell für die Anwendbarkeit dieser neuen Materialien. Das Plasmaspritzen ist diesbezüglich von Vorteil, insbesondere wenn es um die Beschichtung großer Flächen geht.

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$- und $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Dickschichten auf Metallsubstraten mit Hilfe des Vakuumplasmaspritzens beschrieben. Verschiedene kommerziell erhältliche Supraleiterpulver werden hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für das Plasmaspritzen getestet. Die Eignung von Nickel-Basislegierungen und Edelstahl als Substratmaterialien wird untersucht.

Nach dem Plasmaspritzen sind die Schichten nicht supraleitend. Zur Wiederherstellung der supraleitenden Phasen einerseits und zur Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften der Schichten andererseits werden Temper- und Schmelztexturversuche durchgeführt. Ihre Auswirkungen auf die verschiedenen Schicht-Substrat-Verbunde werden untersucht.

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines EURAM/BRITE-Projektes der Europäischen Gemeinschaft (Förderkennzeichen BREU-0124-C (EDB)).

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Der Schicht-Substrat-Verbund

2.1 Vorbemerkung 4

2.2 Substrate 4

2.3 Zwischenschichten 5

2.4 Funktionsschichten

2.4.1 Hintergrund 7

2.4.2 Funktionsschichten aus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 7

2.4.3 Funktionsschichten aus $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 10

3. Schichtherstellung und Nachbehandlung

3.1 Vorbemerkung 14

3.2 Plasmaspritzen

3.2.1 Hintergrund 14

3.2.2 Prinzip des Plasmaspritzens 14

3.2.3 Apparatives 17

3.2.4 Verwendete Parameter 18

3.3 Tempern

3.3.1 Grundlegendes 19

3.3.2 Verwendete Parameter 20

3.3.3 Apparatives 23

3.4 Schmelztexturierung

3.4.1 Definition und Ziel des Verfahrens 24

3.4.2 Apparatives 25

3.4.3 Verwendete Parameter 28

4. Untersuchungsmethoden

4.1 Mikroskopische Untersuchungen 29

4.2 Chemische Analysen

4.2.1 ICP-OES 31

4.2.2 Röntgenfeinstrukturanalyse 32

4.2.3 Mikrosonde (EPMA) 32

4.3 Physikalische Eigenschaften
4.3.1 Widerstandsmessung R(T) 33
4.3.2 Kritische Stromdichte $j_c(B,T)$ 33

5. Beschichtungen aus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$
5.1 Charakterisierung des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Spritzpulvers 35
5.2 Untersuchungen an gespritzten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten 38
5.3 Untersuchungen an getemperten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten
5.3.1 Einfluß verschiedener Substrate auf die Funktionsschichten . . 41
5.3.2 Eigenschaften optimierter Funktionsschichten 45
5.4 Untersuchungen an schmelztexturierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten . . . 48

6. Beschichtungen aus $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$
6.1 Charakterisierung des $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Ausgangspulvers 52
6.2 Untersuchungen an gespritzten $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Schichten 54
6.3 Untersuchungen an getemperten $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Schichten
6.3.1 Einfluß verschiedener Substrate auf die Funktionsschichten . . 57
6.3.2 Eigenschaften optimierter Funktionsschichten 60
6.4 Untersuchungen an schmelztexturierten $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Schichten . 65

7. Zusammenfassung und Ausblick 73

Anhang
A. Literaturhinweise 76
B. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen 81

1. Einleitung

Nachdem das Phänomen der Supraleitung bereits im Jahre 1911 von Heike Kamerlingh Onnes an Quecksilber (T_c= 4K) entdeckt wurde, gab es über 60 Jahre lang keine wesentlichen Fortschritte im Hinblick auf höhere Sprungtemperaturen. /ONN11/ Im Jahre 1986 entdeckten J. G. Bednorz und K. A. Müller einen Supraleiter der Zusammensetzung La-Ba-Cu-O (T_c= 30 K). /BED86/ Das wesentlich Neue an diesem Material war die Tatsache, daß es sich dabei um eine Keramik handelte, die bei Zimmertemperatur Isolatoreigenschaften zeigte.

In den folgenden Jahren wurden weitere Verbindungen mit höheren Sprungtemperaturen entdeckt, die erstmals auch eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff zuließen, welche weitaus billiger ist als die bis dahin verwendete Kühlung mit flüssigem Helium. Zu diesen zählen auch die hier untersuchten Verbindungen $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (T_c= 92 K) und $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (T_c= 85 K). /WU 87, MAE88/

Da die üblichen Verfahren der Werkstoffbearbeitung auf die Hochtemperatur-Supraleiter nicht anwendbar sind, konzentrierten sich andere Forschungsarbeiten darauf, neue, den besonderen Eigenschaften dieser Materialien angepaßte Verarbeitungsmethoden zu entwickeln. Dabei erwies sich auch das Plasmaspritzen als vorteilhaft. /NEI89, WEB91, ROH90/

Der wesentliche Vorteil des Plasmaspritzens beruht darauf, daß mit der plasmaspritztechnischen Herstellung eines Schicht-Substrat-Verbundes aus einem Metall und einem Supraleiter die Verarbeitungsprobleme, die sich hauptsächlich aus der Induktilität der Hochtemperatur-Supraleiter ergeben, umgangen werden können. Bislang konnten damit aber im Hinblick auf ihre supraleitenden Eigenschaften keine anwendbaren Ergebnisse erzielt werden.

Daher ist das Ziel des Projektes, in dessen Rahmen diese Arbeiten durchgeführt wurden, die Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften von mittels Plasmaspritzen hergestellten Hochtemperatur-Supraleiter-Dickschichten auf Metallsubstraten.

Das Interesse an diesen Schichten resultiert hier insbesondere aus zwei möglichen Anwendungen:

1. der Herstellung großflächiger magnetischer Abschirmungen, wozu Stromtragfähigkeiten vergleichbar denen polykristallinen Materials ausreichen.
2. der Herstellung supraleitender Bänder für die Energietechnik, wozu möglichst hohe Stromtragfähigkeiten wünschenswert sind.

Im ersten Fall bietet die Herstellung eines Schicht-Substrat-Verbundes mittels Plasmaspritzen den Vorteil größerer Stabilität und leichterer Verarbeitbarkeit gegenüber freitragendem, polykristallinem Material. Des weiteren ist die Herstellung nicht auf planare Strukturen beschränkt, sondern es können ebenfalls komplexe Geometrien, das heißt fertige Bauteile, beschichtet werden.

Darüberhinaus können die Plasmaspritzschichten in wesentlich kürzerer Zeit und auf größere Flächen aufgebracht werden als dies mit anderen Beschichtungstechniken möglich ist. Die Schichtdicke ist ebenfalls sehr variabel und kann zwischen einigen Mikrometern und mehreren Millimetern liegen.

Letzteres gilt ebenfalls für den zweiten Anwendungsbereich. Zwar führen die Dünnschichttechnologien zu sehr hohen Stromtragfähigkeiten, unter Berücksichtigung der Herstellungszeiten wird dies aber nicht zu einer Anwendung im Rahmen der Energietechnik führen können.

Die plasmagespritzten Supraleiterschichten nehmen somit eine Mittelstellung zwischen supraleitendem Vollmaterial und supraleitenden Dünnschichten ein.

Die Berücksichtigung der supraleitenden Eigenschaften der Funktionsschicht ist ein wesentlicher Punkt dieser Arbeit. Dabei ergeben sich je nach geplantem Anwendungsbereich der Plasmaspritzschichten unterschiedlich aufwendige Nachbehandlungsverfahren.

Für die magnetischen Abschirmungen reicht es möglicherweise aus, die Schichten einer thermischen Nachbehandlung bei konstanter Temperatur, dem sogenannten Tempern, zu unterziehen. Der Anwendungsbereich der supraleitenden Bänder hingegen erfordert die aufwendigere Schmelztexturierung, was zu einer Ausrichtung der einzelnen Körner und somit zu einer höheren Stromtragfähigkeit der Funktionsschicht führt.

Die Auswirkungen der verschiedenen Nachbehandlungsverfahren auf den Schicht-Substrat-Verbund werden in dieser Arbeit ausführlich diskutiert. Zur

Charakterisierung der Schichten werden modernste physikalische und chemisch-analytische Methoden herangezogen.

2. Der Schicht-Substrat-Verbund

2.1 Vorbemerkung

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der einzelnen Komponenten des Schicht-Substrat-Verbundes vorgestellt. Dabei stehen die Eigenschaften, die ausschlaggebend für die benutzten Verarbeitungsmethoden sind, im Vordergrund.

2.2 Substrate

Als gut zu verarbeitende Grundmaterialien (Substrate) bieten sich Metalle an. Dabei ist für die Herstellung eines haltbaren Schicht-Substrat-Verbundes die Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht(en) wichtig. Aufgrund dessen wurden für die vorliegenden Arbeiten als Substrate verschiedene Nickel-Basislegierungen verwendet (Tab. 1). Weiterhin wurde Stainless Steel als eines der am weitesten verbreiteten Konstruktionsmaterialien eingesetzt. Die Substratabmessungen betragen 50 mm x 8 mm x 0.5 mm bzw. 1 mm.

	C	Si	Mn	S	Co	Cr	Cu	Fe	Ti	Mg	Ni+Co
Ni 200	0.045	0.02	0.09	<0.001	<0.01	0.00	<0.01	0.02	<0.01	0.089	99.714
Ni 75	0.010	0.32	0.38	0.005	0.40	19.13	0.17	3.95	0.41	0.000	75.225
In 600	0.023	0.25	0.14	0.003	0.30	14.58	0.18	8.66	0.00	0.000	76.163
Stahl	0.100	1.00	2.00	0.000	0.00	18.00	0.00	63.90	5.00	0.000	10.000

Tab. 1: *Chemische Zusammensetzung der verwendeten Substrate Nickel 200, Nimonic 75, Inconel 600 und Stahl (stainless steel 1.4541); Angaben in Gewichtsprozent;* /INC90, MAN74/

Während der notwendigen Substratvorbereitung vor dem Plasmaspritzen (Sandstrahlen) und während des Spritzprozesses selber verbiegen sich die dünneren Substrate teilweise sehr stark. Das führt zu Problemen bei der Schmelztexturierung, wenn mit einer Schmelze niedriger Viskosität gearbeitet wird.[1] Daher ist die Verwendung dicker Substrate (1mm) günstiger.

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in Tabelle 2 zusammen mit denen der Supraleiter aufgeführt. Da die Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) und $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (BSCCO) in bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften eine starke Anisotropie zeigen und nach dem Plasmaspritzen die Orientierung der Kristallachsen - soweit nicht ohnehin amorphes Material vorliegt - willkürlich ist, sind für diese beiden Substanzen Mittelwerte des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α angegeben.

	Ni 200	In 600	Ni 75	Stahl	YsZ*	YBCO*	BSCCO*
α	16.7	16.7	16.7	20	11	18.8	17-19

Tab. 2: *Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten α der Substrat- und Supraleitermaterialien; Angaben in $10^{-6}\,K^{-1}$ für 20 °C bis 1000 °C; * Mittelwerte;* /CER88, WIG76, BUS90, ARE90, MAN74/

Die Tabelle 2 zeigt, daß die Anpassung der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der ausgewählten Substrate und Supraleiter - bis auf die verwendete ZrO_2-Diffusionsbarriere - gut ist. Wie sich bei der Untersuchung getemperter Schichten jedoch herausstellen sollte, kommt es zu unerwünschten chemischen Reaktionen zwischen Substrat und Supraleiter.[2] Zudem war die Haftung der Funktionsschicht auf dem Substrat ungenügend, wodurch es erforderlich wurde, spezielle Zwischenschichten (Haftgründe) aufzubringen.

2.3 Zwischenschichten

Zwischenschichten werden immer dann aufgebracht, wenn es um die Verbesserung der Qualität des Schicht-Substrat-Verbundes und/oder der Funkti-

[1] vgl. Kap. 6. 4
[2] siehe Kap. 5. 3 und Kap. 6. 3

onsschicht geht. Dabei kann es sich z.B. um eine Zwischenschicht zur Verbesserung der Haftung zwischen Substrat und Funktionsschicht (Haftgrund) handeln oder um eine Schicht, die verhindern soll, daß es zu Diffusionsvorgängen zwischen Substrat bzw. Haftgrund und Funktionsschicht kommt (Diffusionsbarrieren).

Beide genannten Arten von Zwischenschichten wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Dabei wurden folgende Materialien eingesetzt:

1. als Haftgründe: NiCr 80/20, reines Nickel und 316L
2. als Diffusionsbarriere: 8%-yttriumstabilisiertes ZrO_2

Die Haftgründe wurden durch Plasmaspritzen hergestellt. Mit Hilfe der Haftgründe konnte die Haftung der Supraleiterschichten auf dem Substrat verbessert werden. Jedoch kam es auch hier wieder zu unerwünschten chemischen Reaktionen: Chrom und Nickel aus den Substraten diffundierten in den Supraleiter hinein und zerstörten zum Teil die supraleitenden Eigenschaften.[3]

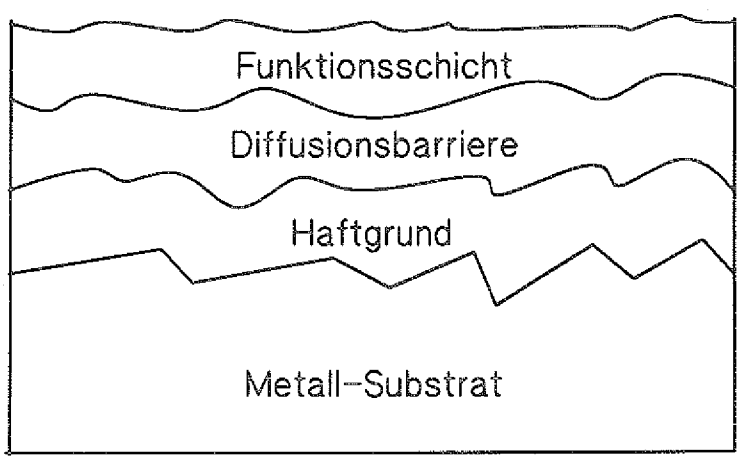


Abb. 1: *Schematische Darstellung des Schicht-Substrat-Verbundes*

Um diese Reaktionen zu verhindern, wurden in einem weiteren Versuchsstadium auf die Haftgründe Diffusionsbarrieren aus 8%-yttriumstabilisiertem ZrO_2 (YsZ) mittels des Plasmaspritzens aufgebracht. Auf den Haftgrund konnte nicht verzichtet werden, da sich die Schichten ansonsten bei der weiteren Verarbeitung, z.B. beim Schneiden der Proben, ablösten. Wird ein Haftgrund verwendet, können die Proben geschnitten werden, ohne daß sich die

[3] siehe Kap. 5. 3 und Kap. 6. 3

Schichten ablösen. Den daraus resultierenden Schichtaufbau verdeutlicht die Abbildung 1.

Der Grund für die verbesserte Haftung der keramischen Schichten (Supraleiter und auch Diffusionsbarriere) auf dem Haftgrund ist der folgende: Die wesentlichen Haftmechanismen plasmagespritzter Schichten auf einem sandgestrahlten Substrat sind mechanische Verklammerungen und lokale Verschweißungen. /PT 90/ Ein plasmagespritzter Haftgrund bietet neben einer erhöhten Rauhigkeit Hinterschneidungen als zusätzliche Verankerungsmöglichkeit für eine weitere Schicht. /JÄG91/ Dadurch kann die Haftung erheblich verbessert werden.

2.4 Funktionsschichten

2.4.1 Hintergrund

Bei den Funktionsschichten handelt es sich um die eigentlichen Aufgabenträger eines Schicht-Substrat-Verbundes. Die meisten Funktionsschichten dienen der Oberflächenvergütung. Sie werden zum Beispiel als Verschleißschutzschichten eingesetzt.

Hier geht es jedoch um die Anwendung supraleitender Funktionsschichten im Rahmen der Energietechnik. Die vorgesehenen Funktionen sind einerseits Stromleitung und andererseits die Abschirmung magnetischer Felder.

Ausgewählt wurden die beiden Hochtemperatursupraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$. Die Eigenschaften dieser beiden Supraleiter, insbesondere im Hinblick auf die Verarbeitung als Funktionsschichten, werden im folgenden kurz zusammengefaßt.

2.4.2 Funktionsschichten aus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (123-Phase) handelt es sich um einen Hochtemperatursupraleiter mit einer Sprungtemperatur von 92 K. Entdeckt wurde $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ im Jahre 1987 von Wu und Mitarbeitern. /WU 87/

Charakteristisch für diesen Supraleiter sind wie bei allen Supraleitern dieser Klasse die CuO-Ebenen (Abb. 2). Darüberhinaus besitzt das $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ im Gegensatz zu den übrigen Supraleitern dieser Klasse CuO-Ketten.

Dieser schichtartige Aufbau des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ist verantwortlich für seine anisotropen Eigenschaften. So konnte an Dünnschichten festgestellt werden, daß die kritische Stromtragfähigkeit j_c in der a-b-Ebene, also in den CuO-Ebenen, um ca. 1 Größenordnung höher ist als entlang der c-Achse, also senkrecht zu den a-b-Ebenen. /ROA90/

Schwierigkeiten bei der spritztechnischen Verarbeitung bereitet dieser Supraleiter vor allem dadurch, daß oberhalb von 1000 °C ein kompliziertes Phasengemisch vorliegt (Abb. 3). /ZHA91/ Zu diesen Phasen gehören unter anderem das halbleitende Y_2BaCuO_5 (211-Phase), $BaCuO_2$, CuO und Y_2O_3. Y_2O_3 ist hygroskopisch, was zu Schwierigkeiten bezüglich der Beständigkeit nicht nachbehandelter Spritzschichten führt.[4] Durch Nachtempern der Spritzschichten kann dieses Problem behoben werden.

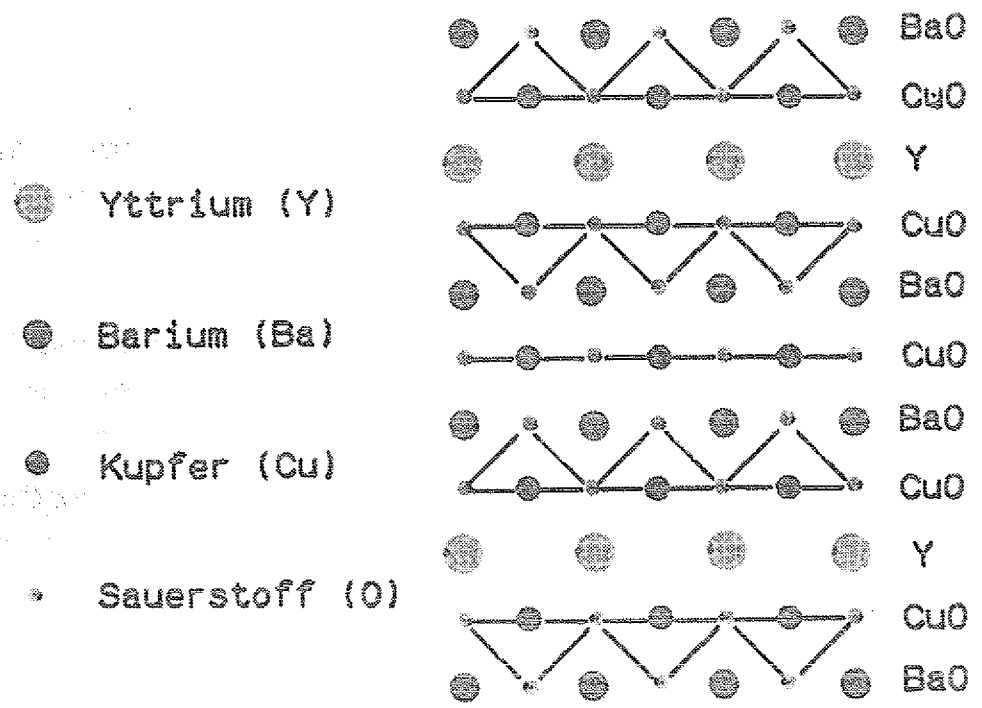


Abb. 2: *Kristallstruktur des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$; nach* /HEW90/

Ein weiteres Charakteristikum des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ist das Auftreten in zwei Modifikationen: Unterhalb 700 °C in reiner Sauerstoffatmosphäre liegt die orthorhombische (a=3.8591 Å, b=3.9195 Å, c=11.8431 Å) und supraleitende Modifikation vor, während oberhalb dieser Temperatur die tetragonale

[4] siehe Kap. 5. 2

(a=b=3.9018 Å, c=11.9403 Å), nicht supraleitende Modifikation stabil ist. /JOR87/ Das macht einen Herstellungsschritt erforderlich, in dem die Transformation der beiden Modifikationen ineinander ermöglicht wird.[5] Dabei ist zu beachten, daß auch der Sauerstoffgehalt des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ eine wichtige Rolle für die supraleitenden Eigenschaften spielt. /FAR88/

Die Anisotropie des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ hat ebenfalls Konsequenzen für die Herstellung supraleitender Dickschichten aus diesem Material. Im Hinblick auf Anwendungen als supraleitende Bänder sind möglichst hohe, kritische Stromdichten wünschenswert. Dazu ist eine Texturierung der Schicht erforderlich. Die Ausrichtung der einzelnen Kristallite sollte dabei möglichst so erfolgen, daß die a-b-Ebenen parallel zur Substratoberfläche sind.

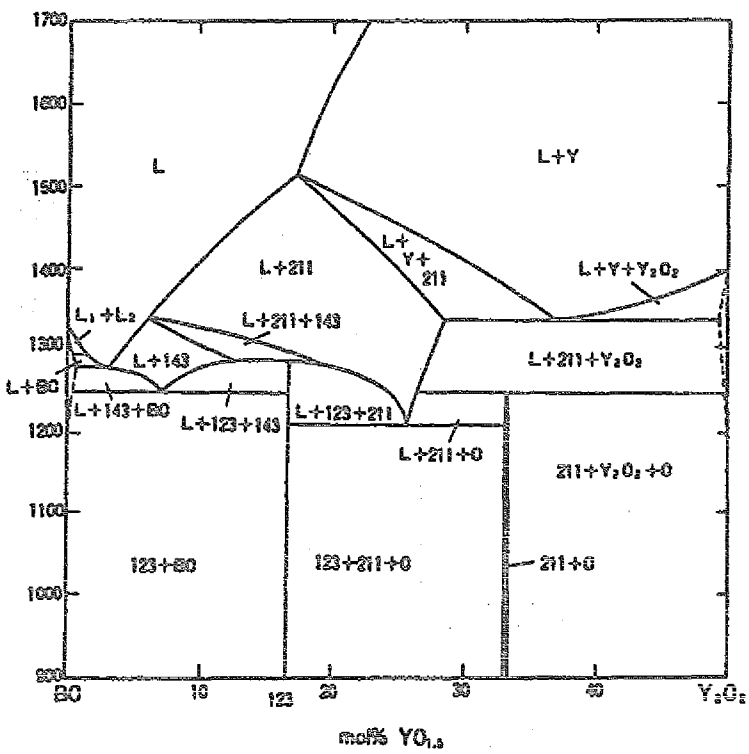


Abb. 3: *Temperatur-Konzentrations-Schnitt des $YO_{1.5}$-BaO-CuO quasiternären Phasendiagramms; Schnitt durch die Phasen $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (123), $BaCuO_2$ (BC) und $Y_2Cu_2O_5$ (Y_2C_2); Y ist die Abkürzung für Y_2O_3 und C für CuO; mit 143 ist die Phase $Y_2Ba_8Cu_6O_{18}$ gemeint und 211 bezeichnet die grüne Phase Y_2BaCuO_5* /ZHA91/

[5] vgl. Kap. 3. 3

Wichtig für das Verständnis der bei der Schmelztexturierung auftretenden Reaktionen mit den verschiedenen Substratmaterialien ist die Kenntnis des folgenden Mechanismus':

$$1/2\ Y_2O_3 + \text{Ba-Cu-O-Schmelze (3 BaO : 5 CuO)}$$

$$\downarrow \text{(abkühlen)}$$

$$Y_2BaCuO_5 + \text{Ba-Cu-O-Schmelze (3 BaO : 5 CuO)}$$

$$\downarrow \text{(abkühlen)}$$

$$2\ YBa_2Cu_3O_{6.5}\ \text{(tetragonal)}$$

Beim Aufschmelzen von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bilden sich Y_2O_3 und eine Bariumcupratschmelze. Mit dieser wird das Y_2O_3 zunächst zu Y_2BaCuO_5 umgesetzt. Es bildet sich dann die tetragonale 123-Phase an den Rändern der festen Y_2BaCuO_5-Partikel, indem BaO und CuO aus der Ba-Cu-O-Teilschmelze angelagert werden. Weiteres BaO und CuO aus dieser Schmelze diffundiert über die Korngrenzen hinweg in die Y_2BaCuO_5-Partikel hinein und bildet dort weitere tetragonale 123-Phase. /MUR89/

Das bedeutet: Die Bildung der 123-Phase erfolgt über eine langsame Diffusionsreaktion in bereits bestehende, feste Partikel. Zur Schmelztexturierung sind daher geringe Abkühlraten erforderlich. Dabei auftretende Verluste von Barium und/oder Kupfer sind problematisch.

2.4.3 Funktionsschichten aus $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$

Das $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ gehört zu den Supraleitern der homologen Reihe $Bi_2Sr_2Ca_{n-2}Cu_{n-1}O_{2n+2}$ (n=2,3,4). Es wurde 1988 von Maeda und Mitarbeitern entdeckt. /MAE88/ Die Sprungtemperatur beträgt 85 K. Die Kristallstruktur (Abb. 4) ist tetragonal (a=b=5.39 Å, c=30.6 Å). /TAR88/

Die Supraleiter des Bi-Sr-Ca-Cu-O-Systems sind wie das $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ schichtartig aufgebaut. Pro Elementarzelle sind im $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ zwei CuO-Ebenen enthalten, während $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (T_c=110 K) drei und

$Bi_2Sr_2CuO_6$ (T_c=10 K) nur eine CuO-Ebene enthält. /TAR88, HEW90/ Das Phasendiagramm (Abb. 5) zeigt die Stabilitätsbereiche der einzelnen Phasen bei 850 °C in Luft. /SCH90/

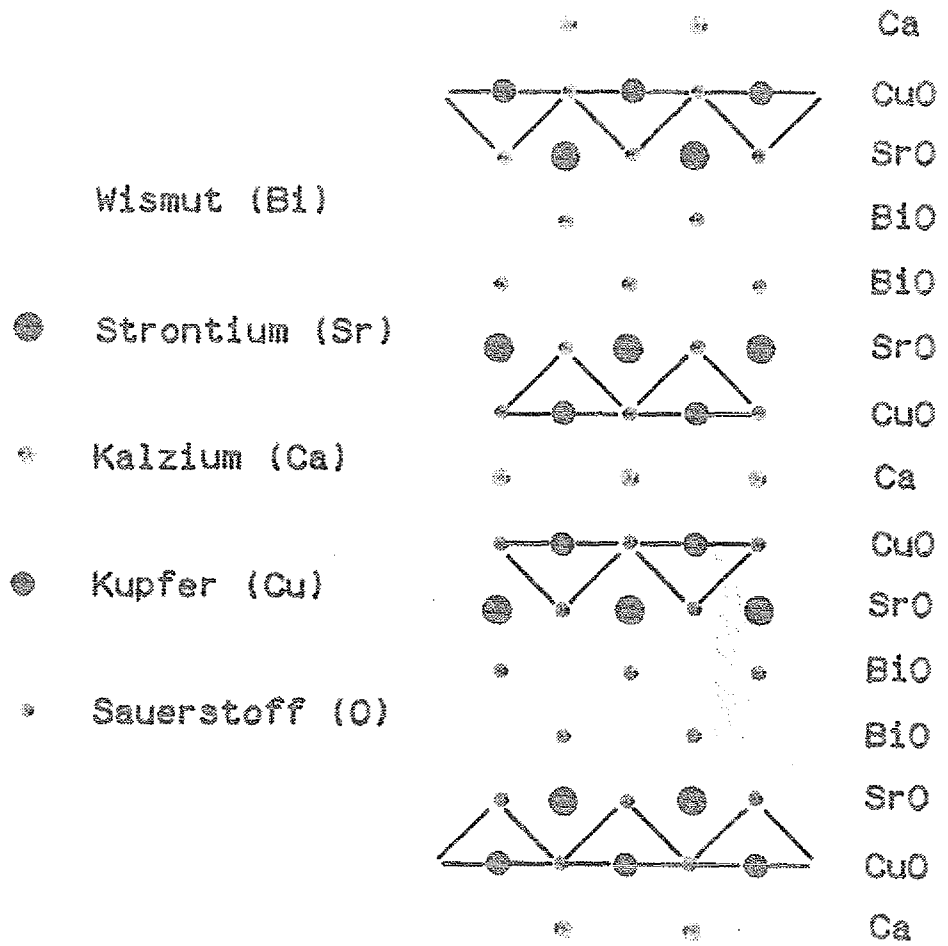


Abb. 4: *Kristallstruktur des $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$; nach* /HEW90/

Das $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ kann durch einen Sinterprozeß aus den Ausgangsoxiden (Bi_2O_3, SrO, CaO, CuO) hergestellt werden. Dabei bildet sich zunächst $Bi_2Sr_2CuO_6$, welches mit $CaCuO_2$ zu $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ reagiert. /BOC89, BOC90/ Weiterer Überschuß von $CaCuO_2$ führt zur Bildung von $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$. /TSU89, SUM88/ Der Schmelzpunkt des $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ liegt bei 880 °C.

Anders als beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ liegt das $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ nur in einer Modifikation, der tetragonalen, vor, so daß bei der Herstellung nur ein Reaktions-

schritt notwendig ist.[6] Weiterhin ist das $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ gegen Sauerstoffverluste weniger empfindlich als $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Unter reduzierenden Bedingungen können sogar höhere T_c-Werte erreicht werden. /MOT89, PEN89, PEU89/ Allerdings gibt es auch hier ein Maximum von T_c in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt. /BOC90/

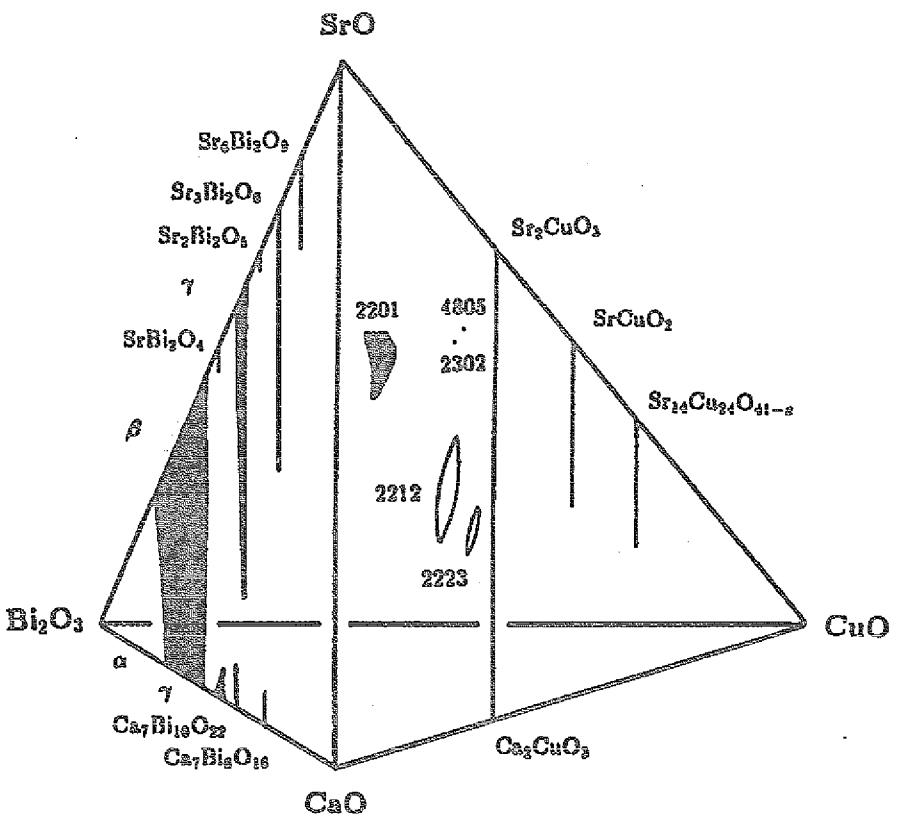


Abb. 5: *Verbindungen im quaternären System Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO bei 850 °C in Luft*

Alterungserscheinungen der nicht nachbehandelten Spritzschichten wie beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ treten ebenfalls nicht auf.[7]

Der Schichtaufbau bedingt wiederum - wie beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - anisotrope Eigenschaften bezüglich der kritischen Stromtragfähigkeit j_c. Um hohe

[6] vgl. Kap. 3. 3
[7] vgl. Kap. 6. 2

Stromtragfähigkeiten zu erreichen, ist auch hier eine Schmelztexturierung erforderlich.

3. Schichtherstellung und Nachbehandlung

3.1 Vorbemerkung

In diesem Kapitel werden die Verfahren zur Herstellung und Nachbehandlung der Dickschichten vorgestellt. Weiterhin werden die im Verlaufe dieser Arbeit optimierten Parameter tabellarisch dargestellt.

3.2 Plasmaspritzen

3.2.1 Hintergrund

Das Plasmaspritzen bietet gegenüber den übrigen auf Supraleiter angewendeten Beschichtungsverfahren den Vorteil, daß die Beschichtung in wesentlich kürzerer Zeit und auf größeren Flächen erfolgen kann. Es zielt damit auf den energietechnischen Einsatz supraleitender Beschichtungen ab.

3.2.2 Prinzip des Plasmaspritzens

Das Prinzip des Plasmaspritzens verdeutlicht die Abbildung 6. Zwischen der ringförmigen Anode und der konischen Kathode, die durch die genannte Geometrie eine Düse bilden, wird ein Lichtbogen erzeugt. Die einströmenden Gase (Argon, Helium, Stickstoff oder Wasserstoff) werden durch diesen Lichtbogen ionisiert. Es entsteht ein Plasma, das mit hoher Geschwindigkeit durch die Düse austritt.

Der Energieinhalt des Plasmas hängt von seiner Zusammensetzung ab. Dabei können im Plasmakern Temperaturen bis zu 20 000 K entstehen.

In dieses Plasma wird das Spritzpulver unter Zuhilfenahme eines Trägergases (Argon) injektiert. Die Pulverteilchen werden aufgeschmolzen und auf das zu beschichtende Werkstück geschleudert.

Beim Aufprall der aufgeschmolzenen Pulverpartikel breiten sich diese fladenförmig auf dem Substrat aus (Abb. 7 oben). Dann kommt es zu einer Wärmeübertragung auf das Grundmaterial. Dabei gibt zunächst das Teilchenzentrum Wärme an das Substrat ab. Von dem so entstehenden festen Kern des

Teilchens rinnt die noch verbleibende Schmelze herab und bildet beim Erstarren eine Erhöhung am Rande des Teilchens aus. Aus diesen Fladen bildet sich schließlich die Schicht (Abb. 7 unten). Ein Teil der Pulverpartikel wird im Plasmastrahl nicht aufgeschmolzen; diese lagern sich als feste Partikel in die Schicht ein.

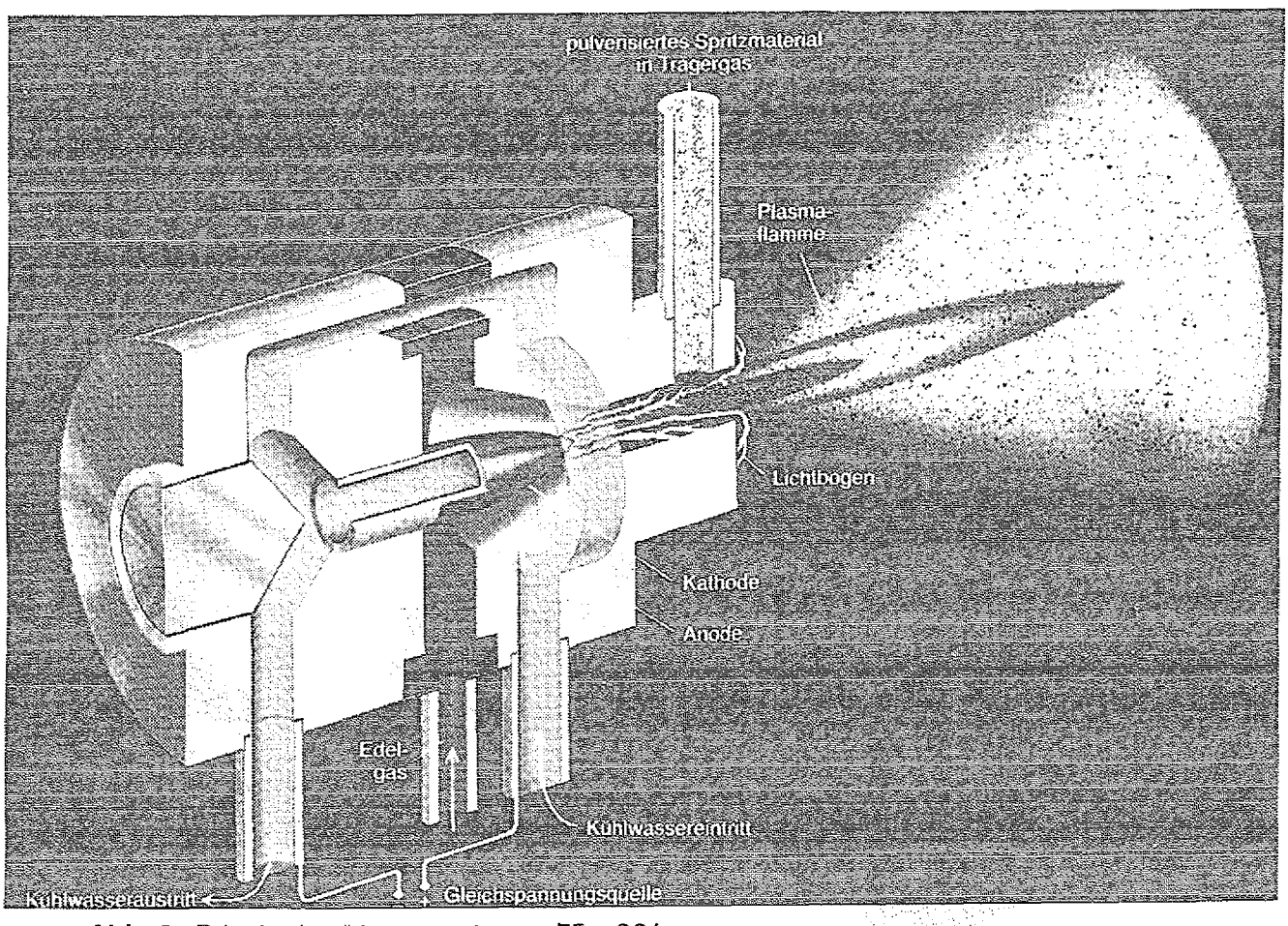


Abb. 6: *Prinzip des Plasmaspritzens* /HER88/

Führt man die Versuche in Luft durch (sog. Atmosphärisches PlasmaSpritzen), so können die Teilchen auf ihrem Weg zum Substrat oxidieren. Beim Plasmaspritzen in einem unter niedrigem Druck stehenden Schutzgas (sog. Vakuum-Plasma-Spritzen) ist dies nicht der Fall. Außerdem breiten sich die Fladen beim Vakuumplasmaspritzen weiter aus, wodurch weniger Hohlräume entstehen und die Schichten somit dichter werden.

Die Schichthaftung erfolgt einerseits durch mechanische Verklammerung der Schicht mit dem Substrat, andererseits durch die Bildung lokaler Verschweißungen zwischen diesen beiden. /HER88, PT 90/

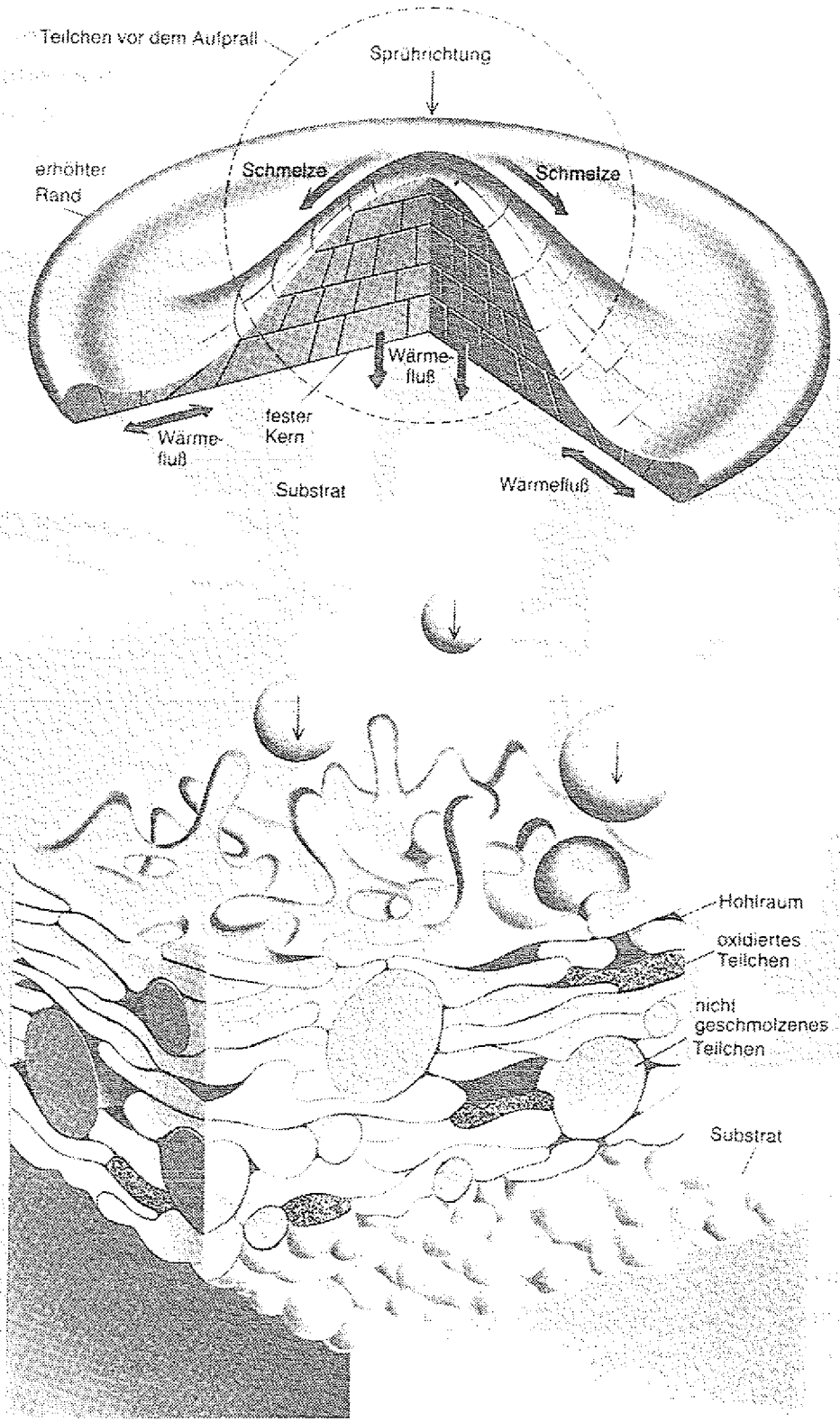


Abb. 7: *Aufprall eines geschmolzenen Pulverpartikels auf ein Substrat (oben) und Darstellung der Schichtbildung (unten) beim Plasmaspritzen (schematisch) /HER88/*

Während des Spritzprozesses erwärmt sich das Grundmaterial und dehnt sich deshalb aus. Beim anschließenden Abkühlen von Substrat und Beschichtung kommt es bei ungenügender Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu mechanischen Verspannungen und teilweise auch zur Rißbildung in der Schicht.

3.2.3 Apparatives

Für die Plasmaspritzversuche standen im Verlaufe dieser Arbeit mehrere Anlagen zur Verfügung:

1. eine APS/VPS-Anlage der Firma Leybold-Heraeus, Typ NDPS-120-L;
2. eine APS-Anlage der Firma Metco, Typ 7MB;
3. eine VPS/IPS-Anlage der Firma PT, Typ A-3000S.

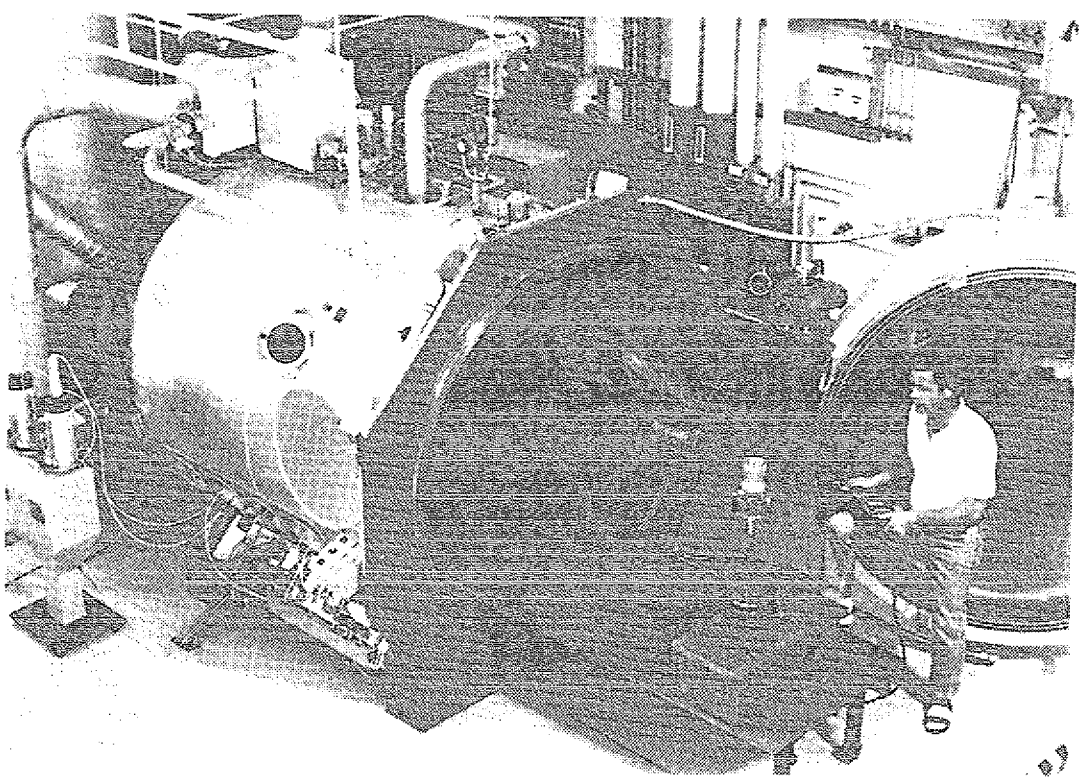


Abb. 8: *Moderne Plasmaspritzanlage mit Roboter zur Ausführung der Bewegungsprogramme*

Die Abbildung 8 zeigt die PT-Anlage, mit der die meisten der hier beschriebenen Proben hergestellt wurden. Die PT-Anlage ist sowohl für den Betrieb als VPS-Anlage ausgelegt als auch für den Betrieb bei Kammerdrucken bis zu 2000 mbar Schutzgas (IPS-Betrieb).

Die Plasmaspritzpistole wird durch einen fünfachsigen Roboterarm bewegt, so daß auch kompliziertere Bewegungsprogramme ausgeführt werden können, die die Beschichtung komplexer Bauteilgeometrien ermöglichen. Zusätzlich können die Bauteile auf einem Drehteller rotieren. Die Steuerung sowohl der Bewegungsprogramme als auch der einzelnen Beschichtungsschritte erfolgt automatisch durch die vorhandene Mikroprozessoreinheit.

Gleiches gilt für die angeschlossenen Pulverförderer, aus denen gleichzeitig bis zu vier verschiedene Pulver in die Plasmaflamme injektiert werden können. Die Förderraten können dabei unabhängig voneinander variiert werden, so daß die Herstellung gradierter Schichten möglich ist.

3.2.4 Verwendete Parameter

Spritzpulver	Ni, NiCr, Stahl	8%-YsZ	YBCO BSCCO
Funktion	Haftgrund	Barriere	Supraleiter
Kammerdruck (mbar)	100	180	200
Spritzdistanz (mm)	275	200	300
Plasmagas Argon (SLPM)	50	20	40
Plasmagas H_2 (SLPM)	6.5	8	-
Plasmagas Helium (SLPM)	-	25	50
Plasmastrom (A)	650	720	650

Tab. 3: *Optimierte Plasmaspritzparameter für die PT-Anlage*

Die meisten der hier beschriebenen Proben wurden mit einem für die PT-Anlage optimierten Parametersatz hergestellt. Die Optimierung erfolgte im Hinblick auf Auftragseffizienz, Aufschmelzgrad der Pulverteilchen und Schichthaftung und wurde in gesonderten Versuchen durchgeführt.

Dabei stellte sich in Übereinstimmung mit einer früheren Arbeit heraus, daß die Parameter für das Aufbringen der Funktionsschicht (Supraleiter) in relativ weiten Bereichen variierbar sind, solange kein Wasserstoff als Plasmagas verwendet wird. /JÄG91, WEB91/ Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Zur Verbesserung der Haftung der Schichten auf dem Substrat wurden diese unmittelbar vor der Beschichtung sandgestrahlt. Zum Sandstrahlen wurde Korund verwendet. Nach dem Einbau in die Plasmaspritzkammer wurden die Proben durch Sputtern vor der Beschichtung zusätzlich gereinigt.

3.3 Tempern

3.3.1 Grundlegendes

Unter Tempern versteht man die thermische Nachbehandlung eines Materials bei konstanter Temperatur unterhalb seines Schmelzpunktes.

Durch das Tempern sollen die supraleitenden Eigenschaften der plasmagespritzten Funktionsschicht wiederhergestellt werden. Da dabei polykristalline Dickschichten entstehen, deren Korngrenzen den supraleitenden Stromfluß behindern, können mit diesem Verfahren nur geringe kritische Stromtragfähigkeiten erzielt werden.

Die Wiederherstellung der supraleitenden Phasen erfolgt durch einen Diffusionsprozeß: Nach dem Plasmaspritzen liegt in der Funktionsschicht im wesentlichen amorphes Material vor. Der kristalline Zustand ist jedoch energetisch günstiger. Um diesen zu erreichen, muß aber zunächst eine Energieschwelle überwunden werden. Die notwendige Energie wird dadurch aufgebracht, daß die Probe erwärmt wird. Es kommt zur Diffusion der Ionen, die dann wieder ihre alten Gitterplätze besetzen und so den energetisch günstigeren, kristallinen Zustand wiederherstellen.

Die Kinetik dieses Prozesses wird durch die Temperaturen während des Temperns bestimmt. Beim $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ist es am günstigsten, das Tempern wenige Grad unterhalb des Schmelzpunktes von 880 °C (Raumluft) durchzuführen. Die Bildung des $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ erfolgt dann innerhalb von 2 h. /KIJ88/

Beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sind die erforderlichen Temperaturen höher. Zur Rekonstruktion des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ aus dem amorphen Material ist zunächst ein Temperschritt oberhalb 900 °C (Raumluft) über wenige (d.h. 2-3) Stunden erforderlich. Anschließend erfolgt die Sauerstoffsättigung bei Temperaturen unterhalb 700 °C. /JOR87/

Der letzte Schritt erfordert allerdings einen höheren Zeitaufwand, insbesondere bei Dickschichten und dichtem Vollmaterial. Für polykristalline Materialien (94 % Dichte) liegt der Diffusionskoeffizient (Volumen- und Korngrenzendiffusion) bei der hier für die Sauerstoffsättigung verwendeten Temperatur von 450 °C bei 5×10^{-9} cm^2 s^{-1}. /CLA89/

Für eine 200 µm dicke Schicht benötigt man demnach ca. 11 h für die Sauerstoffsättigung. Weniger dichte Proben oxidieren zwar schneller; es ist aber wichtig, daß die Proben genug Zeit für die Sauerstoffbeladung haben. Eine Überschreitung dieser Zeit hingegen hat keine Nachteile, da bei diesen Temperaturen weder Reaktionen mit dem Substratmaterial noch Veränderungen des Gefüges auftreten.

3.3.2 Verwendete Parameter

Zur Nachbehandlung der Supraleiterproben wurden zwei Temperprogramme entwickelt (Tab. 4, sowie Abb. 9 und 10). Die angegebenen Temperaturen sind die im Innenraum des Ofens am Ort der Probe gemessenen Temperaturen. Die Temperaturkalibrierung erfolgte vor Versuchsbeginn. Eine Temperaturkontrolle zusätzlich zu der der Ofenregelung während der Versuche erfolgte nicht.

Wie Untersuchungen der Universität Twente an plasmagespritzten Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, zeigen, ist die exakte Einhaltung der Temperaturen beim Tempern ausschlaggebend für die Qualität der Proben. Zu niedrige Temperaturen können nicht durch längere Temperzeiten ausgeglichen werden. /HEM92/

Programm-Nr.	1	2
Material	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$
Atmosphäre 1	Luft	Luft
Heizrate 1	1 K/min	1 K/min
Temperatur 1	940±5 °C	870±5 °C
Haltezeit 1	3 h	1 h
Atmosphäre 2	Luft	Luft
Heizrate 2	- 1 K/min	- 1 K/min
Temperatur 2	500±5 °C	25 °C
Haltezeit 2	-	Programmende
Atmosphäre 3	Sauerstoff, 20 l/h	
Heizrate 3	- 10 K/h	
Temperatur 3	450±5 °C	
Haltezeit 3	10 h	
Atmosphäre 4	Sauerstoff, 20 l/h	
Heizrate 4	- 1 K/min	
Temperatur 4	25 °C	
Haltezeit 4	Programmende	

Tab. 4: *Temperaturprogramme zur thermischen Nachbehandlung der Proben unterhalb der Schmelztemperatur (Temperprogramme)*

Programm 1 dient zur Nachbehandlung von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$; Programm 2 wird für $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ verwendet. Dabei fällt auf, daß die Nachbehandlung von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ in zwei Schritten erfolgt, während zur Nachbehandlung von $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ nur ein Reaktionsschritt angewendet wird.

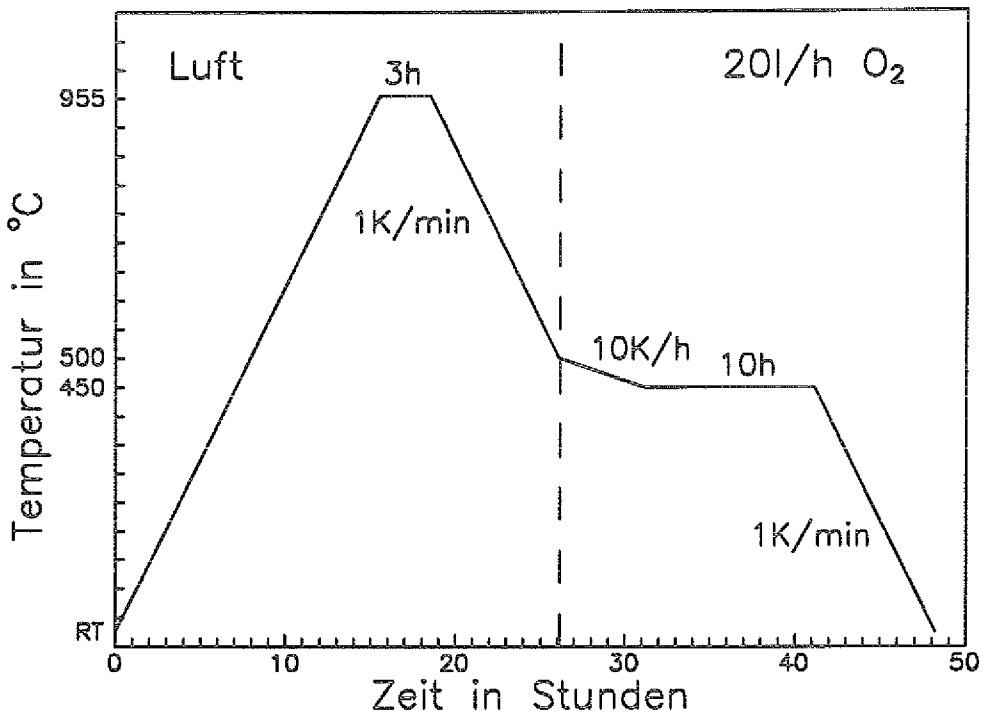


Abb. 9: *Temperprogramm der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Proben; schematische Darstellung; Einzelheiten siehe Tabelle 4*

Dafür gibt es folgenden Grund: Beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ existieren zwei Modifikationen, eine tetragonale, nicht supraleitende und eine orthorhombische, supraleitende. Bei der Herstellung des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bildet sich aus den Ausgangsoxiden (Y_2O_3, BaO und CuO) zunächst die tetragonale Phase. Diese kann durch einen weiteren Reaktionsschritt unterhalb von 700 °C in reiner Sauerstoffatmosphäre in die orthorhombische und damit supraleitende Phase umgewandelt werden. /JOR87/ Beim $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ gibt es nur eine Struktur, zu deren Bildung ein Reaktionsschritt ausreicht.

Der zweite Nachbehandlungsschritt erfolgt beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ erst ab einer Temperatur von 500 °C unter Sauerstoffatmosphäre.

Eng verknüpft mit der Phasenumwandlung tetragonal-orthorhombisch ist der Sauerstoffgehalt des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Dieser wirkt sich auch auf die supraleitenden Eigenschaften aus. Mit sinkendem Sauerstoffgehalt sinkt auch die Sprungtemperatur, bis schließlich bei einem Sauerstoffunterschuß von x=0.5 der halbleitende Zustand erreicht wird. /FAR88/

Beim $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ist das Verhalten wiederum anders: Ein geringer Entzug von Sauerstoff wirkt sich positiv aus. /MOT89, PEN89, PEU89/ Daher wird beim $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ während der gesamten Nachbehandlung keine Sauerstoffatmosphäre verwendet.

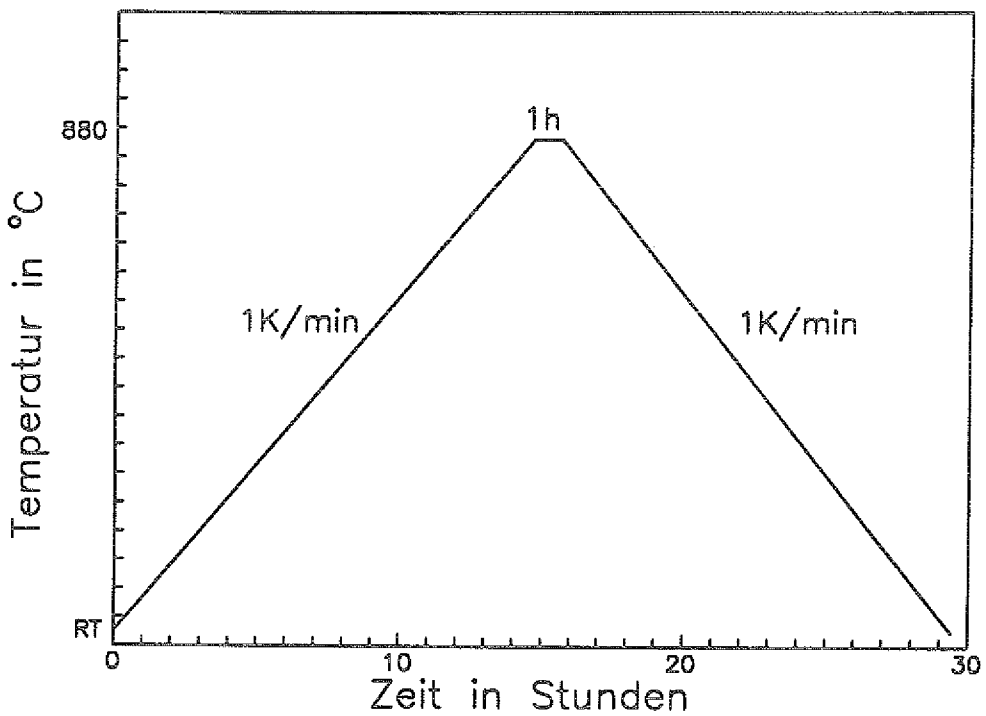


Abb. 10: *Temperprogramm der $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Proben; schematische Darstellung; Einzelheiten siehe Tabelle 4*

Die Ergebnisse der Nachbehandlung werden in den Kapiteln 5. 3 und 6. 3 ausführlich diskutiert.

3.3.3 Apparatives

Zum Tempern wird ein Rohrofen (Firma Heraeus, Typ ROF 10/100) verwendet, dessen Regelung es ermöglicht, Temperaturprogramme mit definierten Aufheiz- und Abkühlraten zu fahren. Dies ist wichtig, da sich bei zu hohen Raten Risse bilden und sogar Teile der Schicht abplatzen können.

Weiterhin ist eine räumlich konstante Temperatur im benutzten Bereich des Ofens notwendig. Der hier verwendete Ofen besitzt in der Mitte eine

ca. 20 cm breite Zone konstanter Temperatur (Abb. 11). In diese Zone wurden die Proben zur Nachbehandlung eingebracht.

Außerdem ermöglicht es eine angeschlossene Gasversorgung, das Tempern unter Sauerstoff und/oder Argon durchzuführen.

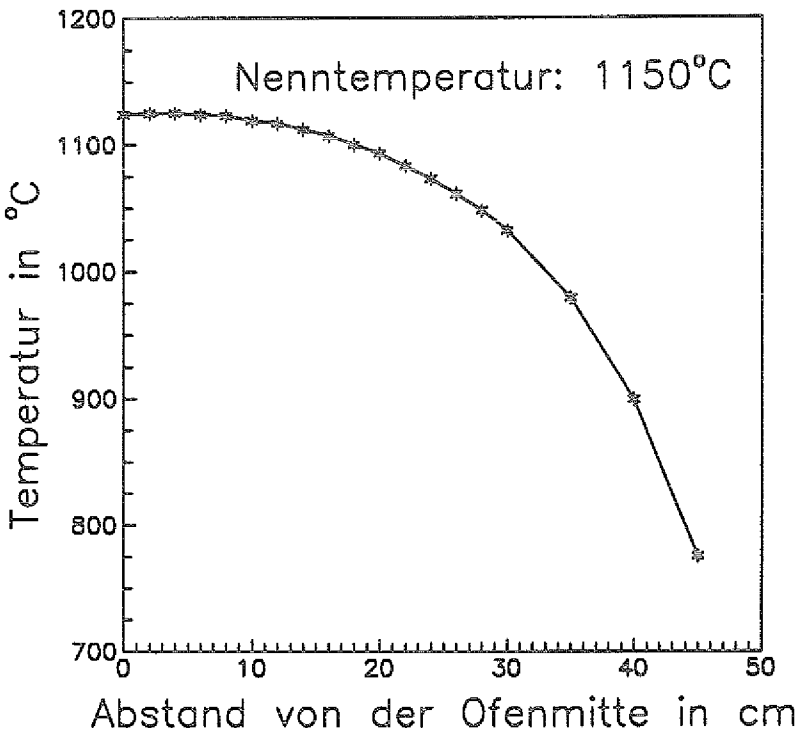


Abb. 11: *Temperaturprofil des zum Tempern verwendeten Rohrofens*

3.4 Schmelztexturierung

3.4.1 Definition und Ziel des Verfahrens

Unter Schmelztexturierung versteht man die Erzeugung einer Textur durch Schmelzen und Abkühlen eines Materials in einem thermischen Gradienten. Der Gradient kann auf verschiedene Arten erzeugt werden (z. B. Mehr-Zonen-Ofen, Laser, Induktionsofen). Bei mehrphasigen Materialien kann es sich bei der Schmelze sowohl um eine Teil- (i.e. nur ein Teil der Phasen ist geschmol-

zen) als auch eine Vollschmelze (i.e. das gesamte Material ist schmelzflüssig) handeln.

Mit Hilfe der Schmelztexturierung sollen die supraleitenden Eigenschaften, insbesondere die kritische Stromtragfähigkeit j_c, der Funktionsschichten verbessert werden. Mit diesem Verfahren konnten an Dünnschichten aus $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ bereits kritische Stromdichten in der Größenordnung von 10^5 A/cm^2 bei 4.2 K in Feldern bis zu 25 T erzielt werden. /KAS90, KRA90, GOT90/

Auch an plasmagespritzten Dickschichten aus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ konnten mit diesem Verfahren Stromdichten von 10^4 A/cm^2 erzielt werden. /HER90/ Allerdings handelt es sich dabei um vom Substrat abgelöste und dann erst schmelztexturierte Schichten. Diese Unterscheidung ist nicht unerheblich, da es bei der Schmelztexturierung aufgrund der höheren Temperaturen und der äußerst aggressiven Schmelze der Hochtemperatursupraleiter zu teilweise erheblichen Reaktionen mit dem Substratmaterial kommt.[1] Hinsichtlich der geplanten Anwendungen sind aber nur Schicht-Substrat-Verbunde von Interesse.

3.4.2 Apparatives

Zur Schmelztexturierung wurden mehrere Rohröfen benutzt:

1. ein Ein-Zonen-Rohrofen der Firma Heraeus, Typ ROS 4/30, mit externer Bewegungseinheit für die Proben; im folgenden Ofen 1 genannt;
2. ein Ein-Zonen-Rohrofen der Firma Heraeus, Typ ROR 2,5/30, ebenfalls mit externer Bewegungseinheit für die Proben; im folgenden Ofen 2 genannt;
3. ein Zehn-Zonen-Rohrofen der Firma Gero, Typ ZZ 70, mit Bewegungseinheit für den Ofen; im folgenden Ofen 3 genannt.

Im Hinblick auf die Schmelztexturierung unterscheiden sich die Öfen im wesentlichen durch ihren Temperaturgradienten (Abb. 13). Dieser ist bei den Öfen 1 und 2 durch die Bauart des Ofens vorgegeben. Bei Ofen 3 kann der Gradient in beschränktem Maße durch die einzeln steuerbaren Zonen variiert werden.

[1] siehe Kap. 5. 4 und 6. 4

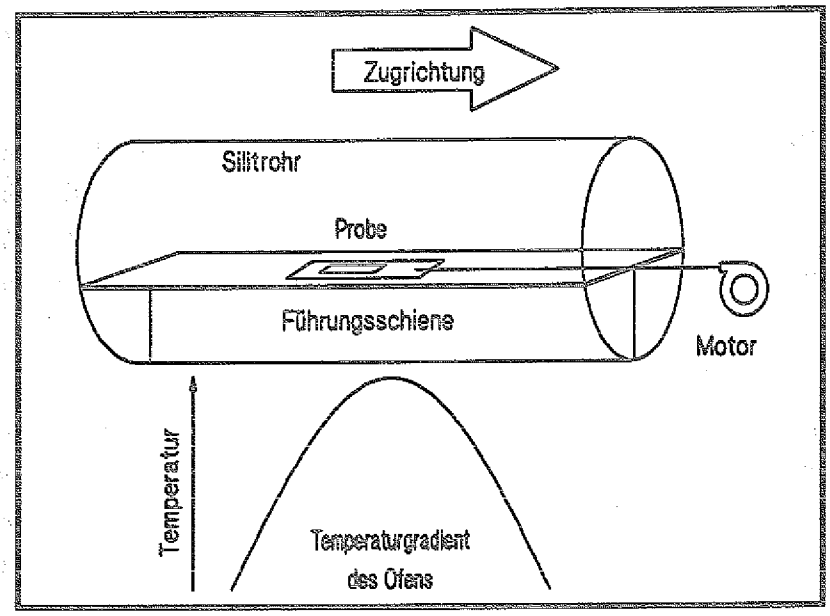


Abb. 12: *Schematische Darstellung der Schmelztexturierung in den Öfen 1 und 2*

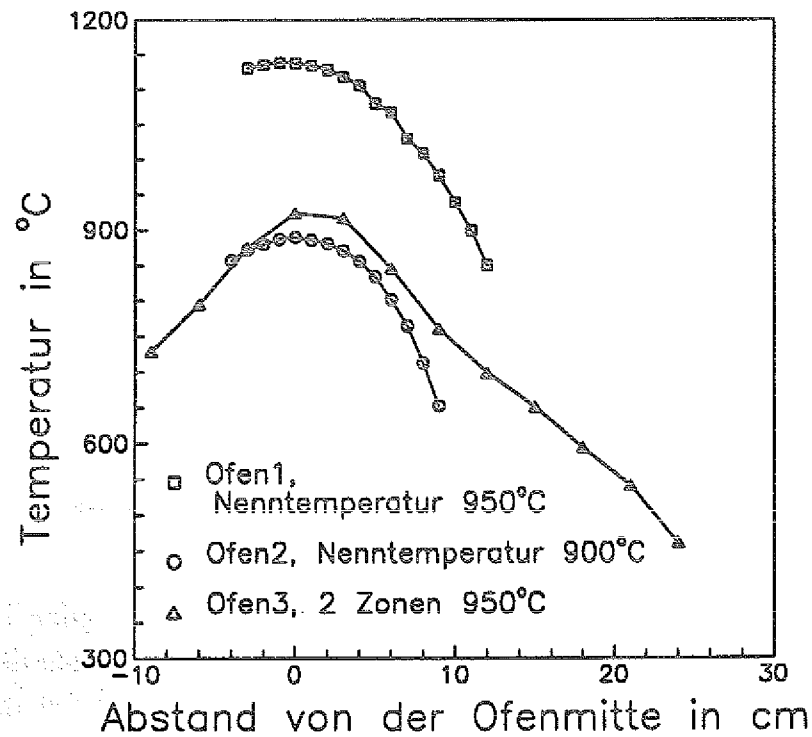


Abb. 13: *Temperaturgradienten der zur Schmelztexturierung verwendeten Öfen*

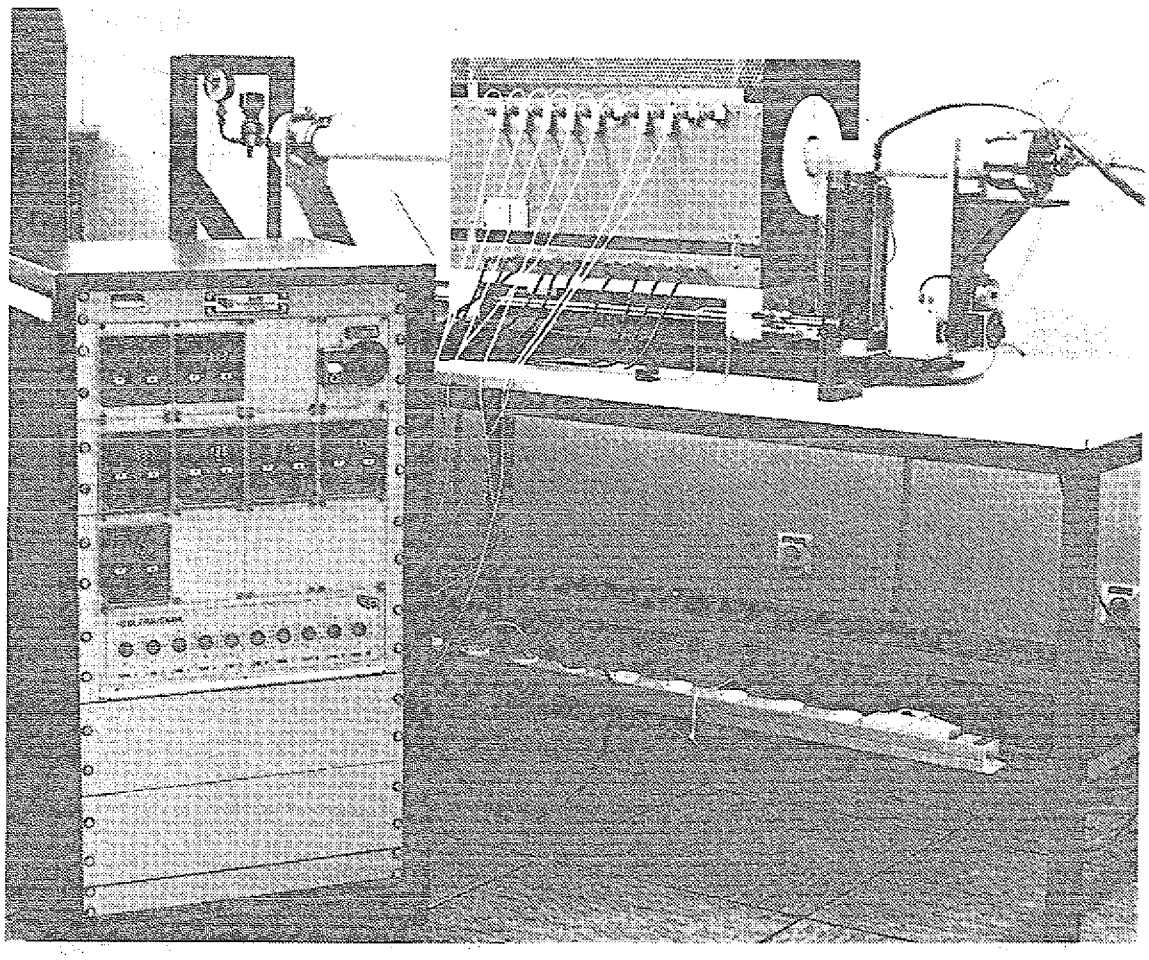


Abb. 14: *Zehn-Zonen-Rohrofen zur Schmelztexturierung (Ofen 3) mit Bewegungseinrichtung und Steuerschrank*

Bei den Öfen 1 und 2 werden die Proben mit Hilfe einer externen Bewegungseinrichtung durch den Temperaturgradienten gezogen (Abb. 12). Bei Ofen 3 wird der Ofen über die Probe hinwegbewegt, während diese in Ruhe verharrt (Abb. 14). Das hat den Vorteil, daß Erschütterungen der Probe minimiert werden.

Eine angeschlossene Gasversorgung für Ofen 3 ermöglicht den Betrieb des Ofens unter Sauerstoff- und/oder Argonatmosphäre. Die beiden anderen Öfen können nur unter Raumluft betrieben werden.

Die Geschwindigkeiten der Bewegungseinrichtungen sind zwischen wenigen mm/h und einigen cm/h einstellbar.

Es wurden auch Versuche unternommen, die Schichten mit Hilfe eines Lasers (Spectra Physics, Typ 20/30) aufzuschmelzen und anschließend gerichtet erstarren zu lassen. Die Breite des Laserfokus konnte aber nicht so weit verbreitert werden, daß die gesamte Probenbreite in einem Arbeitsgang hätte aufgeschmolzen werden können. Ein mäanderförmiges Verfahren des Laserfokus auf der Probe, mit dem die gesamte Probenbreite hätte aufgeschmolzen werden können, führt jedoch nicht zu der gewünschten Textur.

Die Versuche zeigten überdies, daß diese Art der Nachbehandlung zu verstärkter Rißbildung in den Schichten führt. Ähnliches konnte bei dem Versuch beobachtet werden, Elektronenstrahlen zur Texturierung zu verwenden. Daher wird im folgenden nur auf die Schmelztexturierung in den verschiedenen Rohröfen eingegangen.

3.4.3 Verwendete Parameter

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Versuche zur Schmelztexturierung des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ wurden im Ofen 1 (Temperaturprofil siehe Abb. 13) durchgeführt. Die Maximaltemperatur betrug 1140 °C. Die Bewegungsgeschwindigkeit der Proben wurde zwischen 33 mm/h und 2000 mm/h variiert.

Die Versuche zur Schmelztexturierung des $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ wurden in den Öfen 2 und 3 (Temperaturprofil siehe Abb. 13) durchgeführt. Die Maximaltemperatur der Öfen wurde zwischen 890 °C und 950 °C variiert. Die benutzten Bewegungsgeschwindigkeiten für die Proben (Ofen 2) beziehungsweise den Ofen (Ofen 3) lagen zwischen 9 mm/h und 3000 mm/h.

Die Ergebnisse dieser Versuche werden in den Kapiteln 5. 4 und 6. 4 ausführlich beschrieben.

4. Untersuchungsmethoden

4.1 Mikroskopische Untersuchungen

Die mikroskopischen Untersuchungen dienen im wesentlichen der Beurteilung des Gefüges und der Oberfläche der Proben, sowie der Beurteilung der Güte des Schicht-Substrat-Verbundes.

Um die Untersuchungen zur Güte des Schicht-Substrat-Verbundes und zur Beurteilung des Gefüges durchführen zu können, ist eine Vorbereitung der Proben notwendig, die metallographische Präparation.

	Schleifen			Polieren	
Unterlage	SiC-Papier			PresiRA/M	Microcloth
Schleifmittel	-	-	-	Diamantpaste	
Körnung	400	800	1200	3 µm	1/4 µm
Schmiermittel	Ethanol 99.8%			Ethanol 99.8%	
Druck (lbs/Probe)	3	3	3	3	3
Geschwindigkeit (U/min)	300	300	300	300	300
Drehrichtung	gegen			gegen	
Zeit (min)	bis plan	2	2	2-4	2

Tab. 5: *Parameter zur Präparation von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Querschliffen; Bei den nachbehandelten Proben kann als Schmiermittel Wasser verwendet werden.*

Bei der metallographischen Präparation werden Querschliffe der Proben angefertigt, das heißt, die Proben werden eingebettet und anschließend senkrecht zur Oberfläche angeschliffen. Dadurch wird der gesamte Schichtaufbau sichtbar.

Die metallographische Präparation der Supraleiter-Metallsubstrat-Verbunde ist in einigen Fällen äußerst problematisch: Beim Spritzen von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ entsteht Y_2O_3, welches in höchstem Maße hygroskopisch ist. Bei der Herstellung von Querschliffen unbehandelter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Proben können als Schmiermittel also weder Wasser noch wasserhaltige Lösungen benutzt werden. Außerdem müssen sofort Schliffbilder angefertigt werden, da die Oberflächen der Proben durch die Luftfeuchtigkeit verändert werden.

	Schleifen			Polieren
Unterlage	SiC-Papier			Mastertex
Schleifmittel	-	-	-	Mastermet
Körnung	400	800	1200	-
Schmiermittel	Wasser			Mastermet
Druck (lbs/Probe)	3-4	3-4	3-4	3
Geschwindigkeit (U/min)	300	300	300	150
Drehrichtung	gegen			gegen
Zeit (min)	bis plan	2	2x2	2-3

Tab. 6: *Parameter zur Präparation von $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Querschliffen*

Die besten Schliffe konnten unter Verwendung von reinstem Alkohol (Ethanol 99.8%) als Schmiermittel erzielt werden. Dadurch werden wiederum erhöhte Anforderungen an die Einbettmasse gestellt.

Der Einbettungsprozeß der Proben ist für die Präparation ebenfalls von Bedeutung. Da die Proben nach Tempern oder Schmelztexturierung teilweise sehr porös sind, sollte die Einbettung möglichst im Vakuum unter Verwendung eines beim Aushärten nur geringfügig schrumpfenden Einbettmittels vorgenommen werden. Unter Berücksichtigung der genannten Punkte können Araldit und Epoxid Resin als Einbettmittel verwendet werden. /Hov91/

Zur Vermeidung von Ätzungen sollte als Schleifteller ein Kunststoffteller verwendet werden. /HOV91/ In den beiden Tabellen (Tab. 5 und 6) werden die verwendeten Parameter zur metallographischen Präparation zusammengefaßt.

Die Schliffbilder wurden mit einem Lichtmikroskop der Firma Leitz, Typ Orthoplan, mit automatischem Kameraaufsatz, Typ Vario Orthomat 2, hergestellt.

Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen stand ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Jeol, Typ JSM-T 300, im Hause zur Verfügung. Weitere Untersuchungen wurden im Rahmen des Brite-Euram-Projektes von den Firmen SGM, Enschede (NL), und Vito, Mol (B), durchgeführt.

4.2 Chemische Analysen

4.2.1 ICP-OES (Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)

ICP-OES ist die Abkürzung für Atom-Emissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Argonplasma. Dazu wird die Funktionsschicht vom Substrat abgelöst und mit Hilfe geeigneter Lösungsmittel aufgeschlossen. Die Lösung wird anschließend durch Düsen in ein Argon-Plasma eingebracht, wodurch die Atome angeregt werden. Dann kann das Emissionsspektrum der Probe aufgenommen werden.

Die ICP-OES gibt somit Aufschluß über den Gehalt eines bestimmten Elements in der Probe. Das Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit dazu benutzt, Elementverluste durch das Plasmaspritzen und die verschiedenen Nachbehandlungsverfahren zu kontrollieren. Aufgrund dieser Untersuchungen wurden die Ausgangspulver entsprechend modifiziert.[1]

Die hierzu notwendigen Analysen wurden in der Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH) der KFA und von der Firma Vito, Mol (B), durchgeführt.

[1] siehe Kap. 5 und Kap. 6

4.2.2 Röntgenfeinstrukturanalyse

Die Röntgenfeinstrukturanalyse wurde außer bei den schmelztexturierten Schichten an vom Schicht-Substrat-Verbund abgelösten und anschließend gepulverten Funktionsschichten durchgeführt.

Mit Hilfe der Röntgenfeinstrukturanalyse ist eine Phasenanalyse der vorliegenden Probe möglich. Weiterhin geben die Spektren einen Hinweis darauf, ob in der Probe eine Textur vorliegt. Ist dies der Fall, so sind die Intensitäten bestimmter Peaks (z.B. die (00l)-Reflexe bei einer c-Achsen-Textur) höher als erwartet. Andere Peaks hingegen erscheinen schwächer oder verschwinden ganz.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mittels verschiedener Auswerteprogramme (Johnson-Vand, Goehner-Garbauskas) unter Verwendung der JCPDS-Dateien (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Die Auswertung wurde in der Zentralabteilung für Chemische Analysen des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

Weitere Messungen erfolgten im Rahmen des Brite-Euram-Projektes an der Universität Barcelona (E). Die Auswertung erfolgte auch dort mit Hilfe der JCPDS-Karten.

4.2.3 Mikrosonde (Electron Probe Micro Analysis, EPMA)

Man unterscheidet zwischen energiedispersiver (EDX = Energy Dispersive X-ray) und wellenlängendispersiver (WDX = Wavelength Dispersive X-ray) Röntgenspektralanalyse. Die Analysen geben Aufschluß über die chemische Zusammensetzung einzelner im Rasterelektronenmikroskop sichtbarer Phasen.

Die Analysen wurden im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt, um die Grenzschicht zwischen Funktionsschicht und Substrat zu untersuchen. Weiterhin wurden deutlich sichtbare Phasen und Ausscheidungen auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht.

Zur Durchführung der EDX-Analysen stand im Hause eine Anlage der Firma Kevex, Typ Analyst 8000, zur Verfügung. Weitere Untersuchungen erfolgten im Rahmen der Zusammenarbeit innerhalb des Brite-Euram-Projektes bei den Firmen SGM, Enschede (NL), und Vito, Mol (B).

4.3 Physikalische Eigenschaften

4.3.1 Widerstandsmessung R(T)

Wesentliche Kriterien für die Beurteilung der Qualität der Funktionsschicht werden durch die Messung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur R(T) geliefert.

Diesen Messungen können folgende Informationen entnommen werden:

1. die Sprungtemperatur T_c des Supraleiters. Da die Sprungtemperaturen des jeweiligen phasenreinen Materials bekannt sind, können sie zum Vergleich herangezogen werden.
2. die Breite des supraleitenden Übergangs. Sie ist ein empirisches Kriterium für die Güte des Supraleiters. Je kleiner die Übergangsbreite, desto besser sind die supraleitenden Eigenschaften.
3. das Verhältnis R(300 K):R(100 K); ebenfalls ein empirisches Kriterium zur Qualitätsbeurteilung. Der Idealwert ist 3.
4. der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur ρ(300 K). Dieser sollte einen möglichst kleinen Wert annehmen. Zum Vergleich können Meßwerte dünner Schichten herangezogen werden. Sie liegen in der Größenordnung von 1-2 $\mu\Omega$m.

Bei der Messung des elektrischen Widerstandes ist jedoch zu beachten, daß Perkolationseffekte auftreten können.

Die Messungen des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur (Standard-Vier-Punkt-Methode) wurden von den Universitäten Twente (NL) und Barcelona (E) durchgeführt.

4.3.2 Kritische Stromdichte $j_c(B,T)$

Ein weiteres wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Proben insbesondere im Hinblick auf spätere Anwendungen ist die kritische Stromtragfähigkeit $j_c(B,T)$.

Die diesbezüglichen Anforderungen an die hier behandelten supraleitenden Dickschichten sind aufgrund der unterschiedlichen Anwendungsgebiete verschieden. Für magnetische Abschirmungen reichen kleine Stromtragfähig-

keiten (in der Größenordnung von 10^2 A/cm^2) aus. Für das Anwendungsgebiet der supraleitenden Bänder sollten die Stromtragfähigkeiten möglichst groß sein (mindestens 10^4 A/cm^2).

Die Messungen der kritischen Stomdichte $j_c(B,T)$ (Standard-Vier-Punkt-Methode) wurden von der Universität Twente (NL) durchgeführt.

5. Beschichtungen aus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

5.1 Charakterisierung des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Spritzpulvers

In Anbetracht der Tatsache, daß es sich beim Plasmaspritzen um ein pulvermetallurgisches Verfahren handelt, ist die richtige Auswahl der verwendeten Spritzpulver von Bedeutung. Die Informationen über die Verwendbarkeit supraleitender Ausgangspulver beim Plasmaspritzen sind jedoch widersprüchlich.

Während Weber und Mitarbeiter davon ausgehen, daß *zur Herstellung homogener $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten ... eine möglichst homogene Elementverteilung im einzelnen Spritzpulverkorn eine weitere entscheidende Voraussetzung* ist, verwenden Neiser und Mitarbeiter unter Hinweis auf erhebliche Kupferverluste beim Plasmaspritzen ein Pulver mit deutlichem Kupferüberschuß (124-Stöchiometrie). /WEB91, NEI89/ Die Pulver wurden mittels VPS (Weber, 123) bzw. APS (Neiser, 124) verarbeitet.

Da im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich VPS-Schichten untersucht werden sollten, wurde den Pulvern mit 123-Stöchiometrie der Vorzug gegeben.

Es wurden zunächst zwei verschiedene $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Pulver auf ihre Verwendbarkeit getestet. Das erste Pulver (Hersteller: Dornier) war sehr feinkörnig, agglomerierte und war daher nur unzureichend förderbar. Zudem enthielt es neben der 123-Phase auch noch die 211-Phase.

Das zweite Pulver (Hersteller: Hoechst AG) ließ sich ebenfalls nur schwer fördern. Das lag an seinem ebenfalls hohen Anteil feiner Körner (20% < 10 µm). Durch Aufteilung in zwei Pulverfraktionen (Korngröße < 10 µm und > 10 µm) konnte die Fließfähigkeit des zweiten Pulvers jedoch entscheidend verbessert werden (Abb. 15). Die Pulverfraktion > 10 µm wurde für die weiteren Spritzversuche verwendet.

Im Schliffbild eines eingebetteten Partikels des verwendeten Pulvers (Abb. 16) ist zu erkennen, daß das einzelne Pulverpartikel aus mehreren Körnern zusammengesetzt ist und daß sich an den Korngrenzen (dunkle Li-

nien) Kupferausscheidungen befinden. Der Anteil dieser Ausscheidungen liegt aber unterhalb der Nachweisgrenze der Röntgenuntersuchungen (Abb. 17).

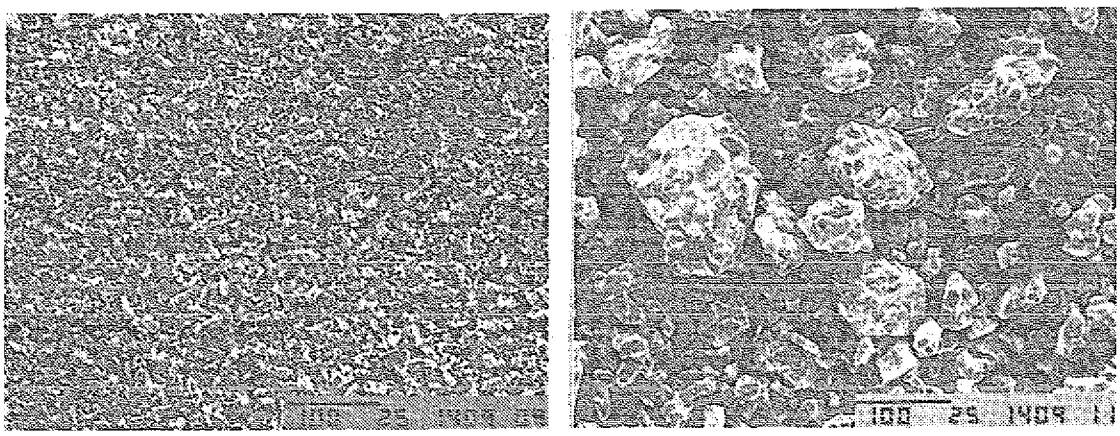


Abb. 15: *Verwendetes Spritzpulver nach Korngrößenfraktionierung; links: < 10 µm; rechts: > 10 µm; (REM, V=200)*

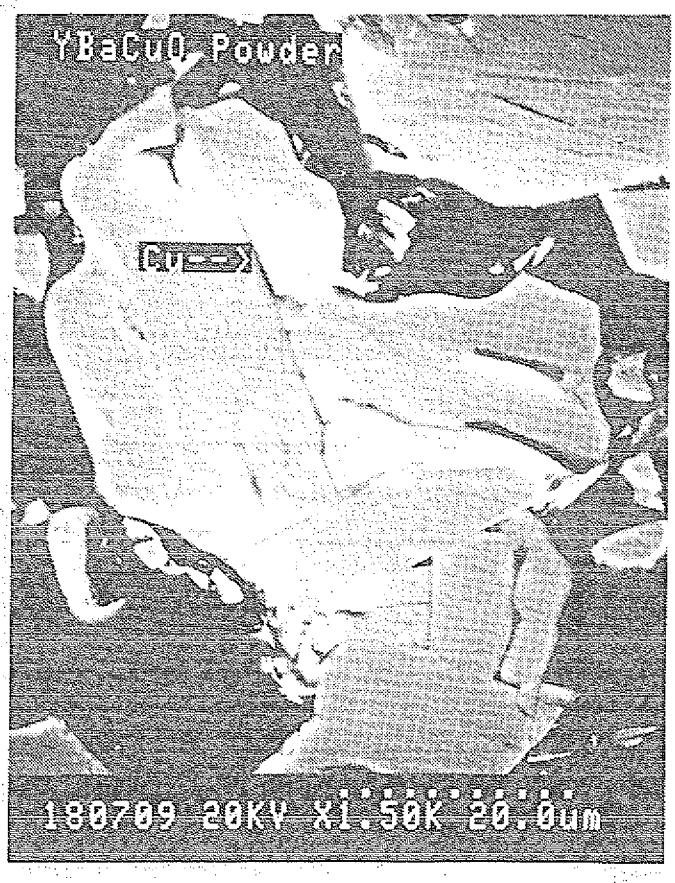


Abb. 16: *Schliffbild (REM) eines eingebetteten Pulverpartikels*

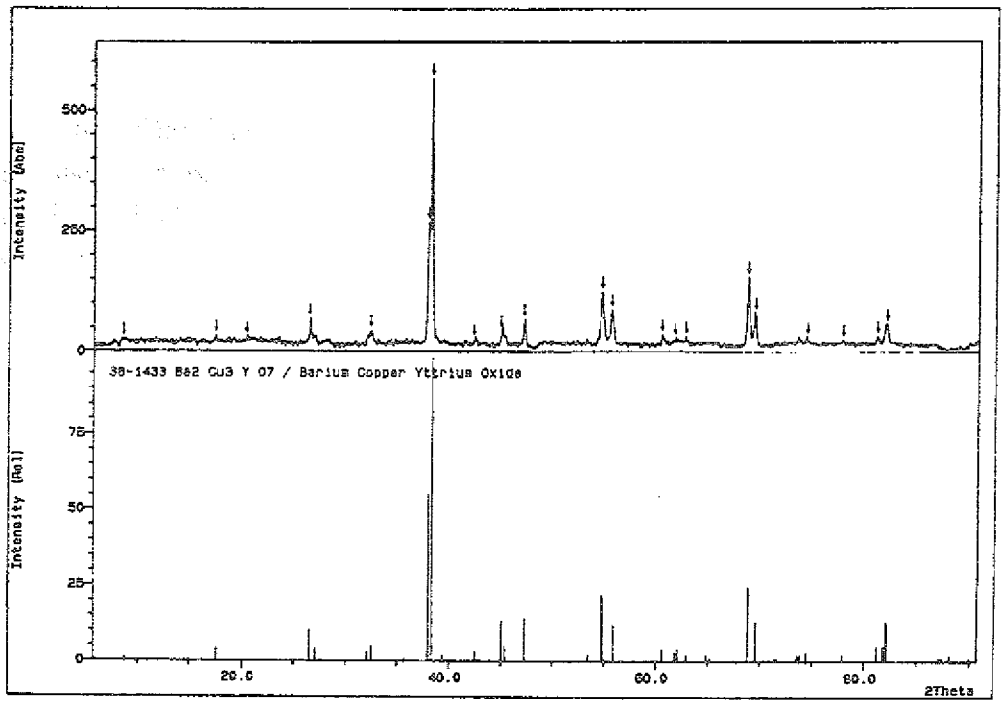


Abb. 17: *Röntgendiffraktogramm des verwendeten Pulvers; Co-K_α-Strahlung, Transmissionsmessung; oben: Diffraktogramm; unten: JCPDS-Karte Nr. 38-1433, $YBa_2Cu_3O_7$, orthorhombisch*

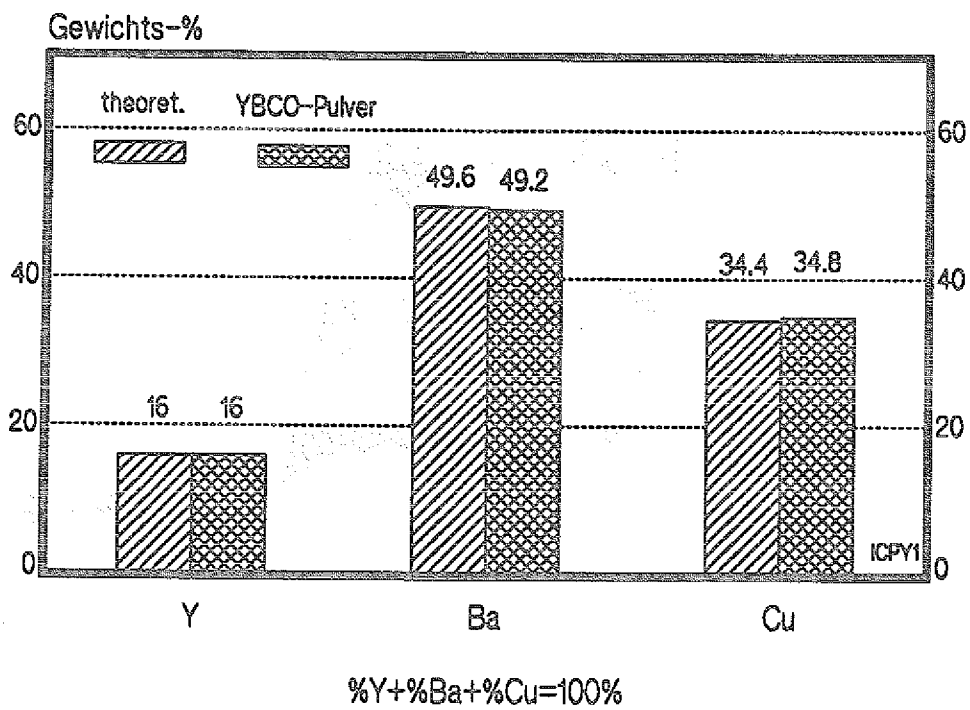


Abb. 18: *ICP-OES-Analyse des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Ausgangspulvers im Vergleich zu den theoretischen Werten*

Die ICP-OES-Analyse des Ausgangspulvers (Abb. 18) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Im weiteren Verlauf der Arbeit stellte sich heraus, daß während der verschiedenen, notwendig gewordenen Nachbehandlungsschritte teilweise deutliche Kupfer- und Bariumverluste auftreten.[1] Das führte zu einer Modifizierung des verwendeten Pulvers hinsichtlich der genannten Schwierigkeiten. Versuche mit diesem Pulver werden im Rahmen einer Folgearbeit beschrieben werden. /Asc92/

5.2 Untersuchungen an gespritzten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten

Die YBCO-Schicht[2] zeigt nach dem Plasmaspritzen die erwartete, lamellare Struktur (Abb. 19). Auch die Oberfläche zeigt das typische Aussehen (Abb. 20).

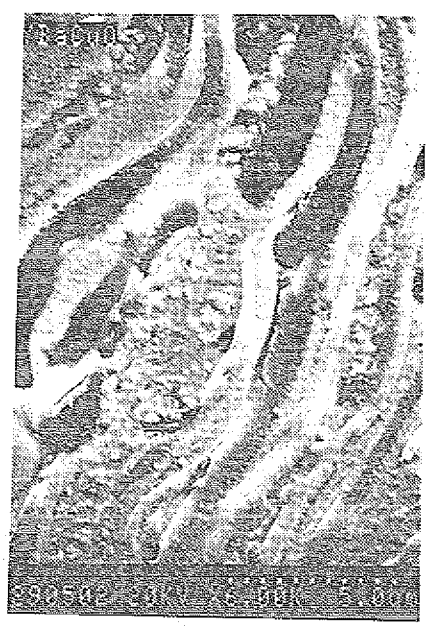


Abb. 19: *Lamellare Struktur einer YBCO-Schicht nach dem Plasmaspritzen; REM-Aufnahme*

[1] siehe Kap. 5. 3 und Kap. 5. 4

[2] Da es sich bei den Schichten nach dem Spritzen um überwiegend amorphes Material aus den Elementen Y, Ba, Cu und O handelt, wird die Bezeichnung "YBCO-Schicht" verwendet.

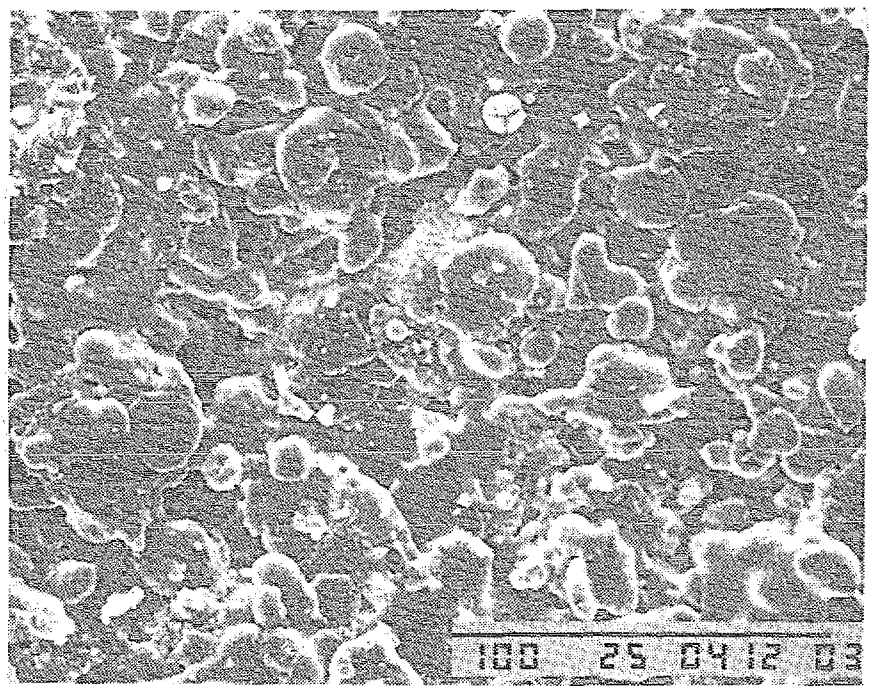


Abb. 20: *Oberfläche einer YBCO-Schicht nach dem Plasmaspritzen; REM-Aufnahme*

Die Haftung der Schichten auf den sandgestrahlten Substraten war gering. Durch Verwendung eines Haftgrundes - zunächst NiCr 80/20, später Nickel - konnte die Haltbarkeit des Schicht-Substrat-Verbundes verbessert werden.

Auch die Haftung auf den zusätzlich mit einer Diffusionsbarriere aus 8%-yttiumstabilisiertem ZrO_2 (YsZ) beschichteten Substraten war gut. Eine Reaktion mit dem Substratmaterial während des Spritzprozesses konnte erwartungsgemäß nicht beobachtet werden.

Wie aus der Literatur bekannt ist, wird während des Spritzens von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Pulver die supraleitende Phase zerstört, so daß eine thermische Nachbehandlung der Schichten zur Wiederherstellung der supraleitenden Eigenschaften notwendig ist. /WEB91, ROH90,NEI90/ Diese Tatsache wurde auch durch die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit bestätigt. Die Röntgenfeinstrukturanalyse zeigt darüberhinaus, daß die Schicht, unabhängig von der Wahl der Spritzparameter, einen hohen Anteil amorphen Materials enthält (Abb. 21). Das in Zusammenhang mit anderen Herstellungsverfahren und Verarbeitungsmethoden von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ vieldiskutierte Sauerstoffproblem ist damit für das Plasmaspritzen zunächst ohne Belang.

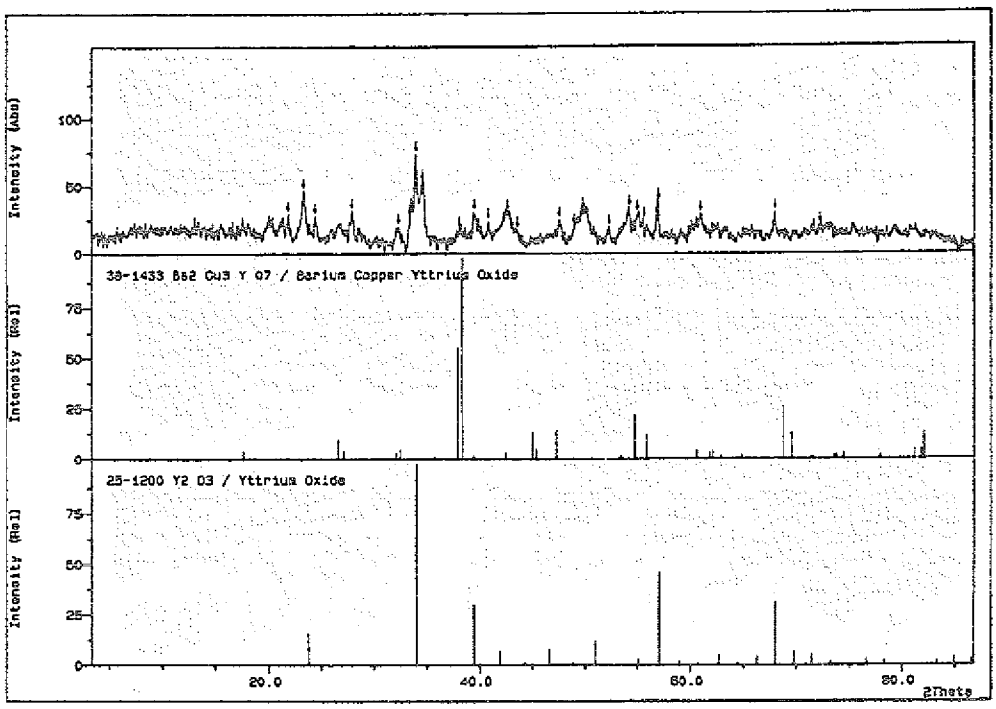


Abb. 21: *Röntgenfeinstrukturanalyse einer typischen YBCO-Schicht nach dem Plasmaspritzen; Co-K_α-Strahlung, Transmissionsmessung; oben: Diffraktogramm; Mitte: JCPDS-Karte Nr. 25-1200, Y_2O_3; unten: JCPDS-Karte Nr. 38-1433, $YBa_2Cu_3O_7$, orthorhombisch*

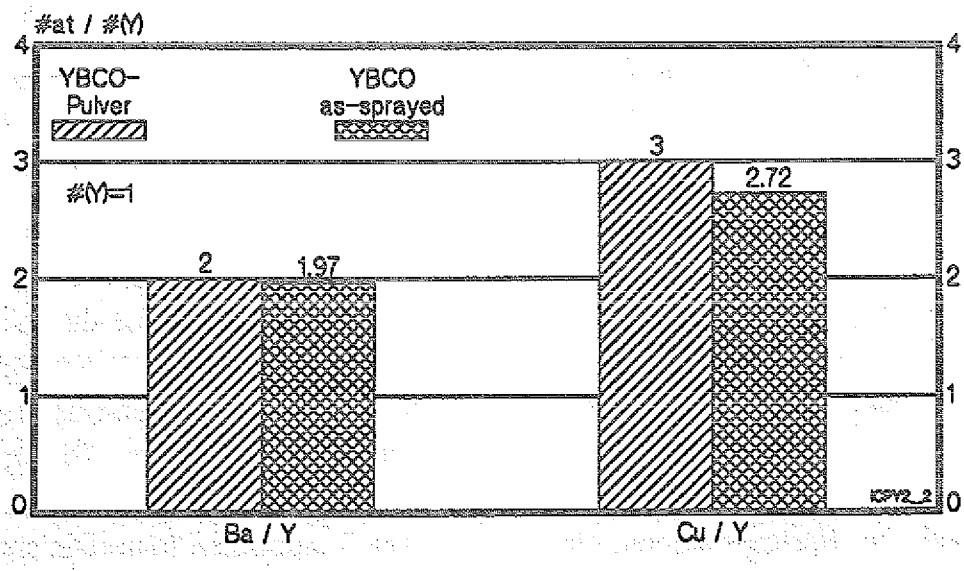


Abb. 22: *ICP-OES-Analyse einer YBCO-Schicht nach dem Plasmaspritzen im Vergleich zum Ausgangspulver*

Weiterhin kommt es während des Spritzprozesses zur Bildung von Y_2O_3 (Abb. 21) und zum Verlust von Kupfer (Abb. 22). Dies führt zu zwei grundsätzlich verschiedenen Konsequenzen in bezug auf die Herstellung der Schichten:

1. Das entstandene Y_2O_3 kann durch eine Wärmebehandlung mit den anderen Komponenten des Systems wieder umgesetzt werden. Diese Wärmebehandlung muß jedoch möglichst bald nach der Herstellung der Schichten erfolgen, da Y_2O_3 hygroskopisch ist. Die Schichten können bereits wenige Tage nach der Herstellung durch die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit völlig zerstört sein und sich vom Substrat abgelöst haben. Auch die Lagerung in einem Exsikkator führt nur zu einer geringfügigen Steigerung der Lebensdauer der Schichten.

2. Da außer Kupfer während des Spritzens keine anderen Elemente verlorengehen, kann die thermische Nachbehandlung - unter der Voraussetzung, daß keine weiteren Materialverluste auftreten - nicht mehr zu phasenreinen $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten führen.[3] Dazu ist eine Veränderung der Stöchiometrie des Ausgangspulvers notwendig. Entsprechende Versuche werden in einer Folgearbeit beschrieben werden. /ASC92/

5.3 Untersuchungen an getemperten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten

5.3.1 Einfluß verschiedener Substrate auf die Funktionsschichten

Werden **chromhaltige Substrate oder Haftgründe** direkt mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ beschichtet, so kommt es zu einer starken Chromdiffusion während des Temperns. Diese geht so weit, daß von der Grenzfläche zum Substrat oder Haftgrund bis in die Oberfläche der YBCO-Schicht Chrom gefunden wird. Die negativen Auswirkungen von Chrom auf die supraleitenden Eigenschaften sind bekannt und bestätigen sich auch in diesem Fall. /VEI88/

[3] vgl. Kap. 5. 3 und 5. 4

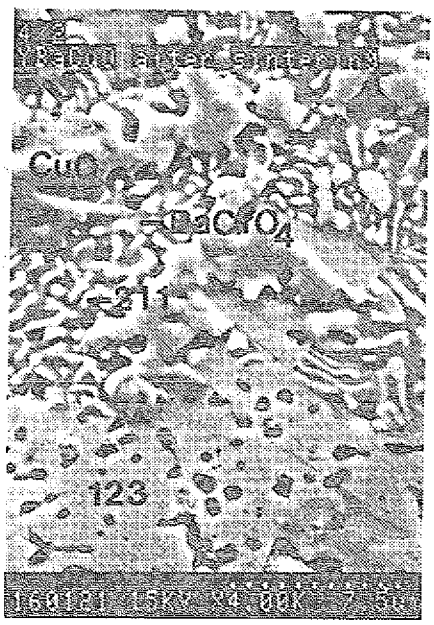


Abb. 23: *REM-Aufnahme einer nachgetemperten YBCO-Schicht auf einem chromhaltigen Substrat*

Ein charakteristisches Beispiel für die entstehenden Phasen auf chromhaltigen Substraten und Haftgründen zeigt die Abb. 23. Es handelt sich dabei um eine rasterelektonenmikroskopische Aufnahme eines Teils eines Querschliffes einer YBCO-Schicht auf einem solchen Haftgrund. Die Entfernung zum Haftgrund beträgt etwa 20 µm. Die Phasen wurden mittels EPMA analysiert.

Die blockartige Struktur am unteren Bildrand weist die von der 123-Phase bekannten Y-, Ba-, Cu- und O-Anteile auf. Die hellere, dendritische Struktur zeigt einen erhöhten Y- und einen erniedrigten Cu-Gehalt im Vergleich zu $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Es handelt sich dabei vermutlich um Y_2BaCuO_5. Die helle, dendritische Struktur ist umgeben von einer dunkelgrauen Matrix. Diese enthält Barium, Chrom und Sauerstoff. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um die im Röntgendiffraktogramm sichtbare Phase $BaCrO_4$. Als weitere Phase erkennt man im Bild (hauptsächlich im oberen Teil) eine gröbere, graue Struktur. Diese Phase besteht nur aus Kupfer und Sauerstoff.

Chromhaltige Substrate und Haftgründe sind aufgrund der beschriebenen Vorgänge zur Herstellung von Schicht-Substrat-Verbunden mit supraleitenden Funktionsschichten bei direkter Beschichtung somit nicht verwendbar. Dies

gilt auch für Substrate und Haftgründe, deren Oberfläche zunächst einer Passivierung durch Bildung einer Oxidschicht unterzogen wurde.

Bei direkter Beschichtung von Nickel-Substraten oder -Haftgründen mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ kommt es ebenfalls zu unerwünschten Wechselwirkungen. Diese sind jedoch weit weniger stark als beim Chrom.

Das liegt zum einen daran, daß das Vorhandensein von Nickel die supraleitenden Eigenschaften weniger negativ beeinflußt als Chrom. /KAM 90/ Zum anderen liegt es aber auch daran, daß die Reaktion mit Nickel auf einen etwa 5-10 µm breiten Bereich an der Grenzfläche zum Substrat beschränkt ist (Abb. 24). Im Vergleich zur Schichtdicke von 100-150 µm ist dies gering.

Dennoch können mit YBCO-Schichten auf Nickel-Substraten mit Nikkel-Haftgründen durch Tempern bessere Ergebnisse im Hinblick auf die supraleitenden Eigenschaften erzielt werden als bei Verwendung einer ZrO_2-Diffusionsbarriere (siehe unten).

Das liegt im wesentlichen daran, daß wegen der besseren Anpassung der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α zwischen Nickel und $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ beim Abkühlen nach dem Tempern in den YBCO-Schichten auf Nickel-Substraten weit weniger Risse entstehen als bei Verwendung einer zusätzlichen ZrO_2-Diffusionsbarriere.

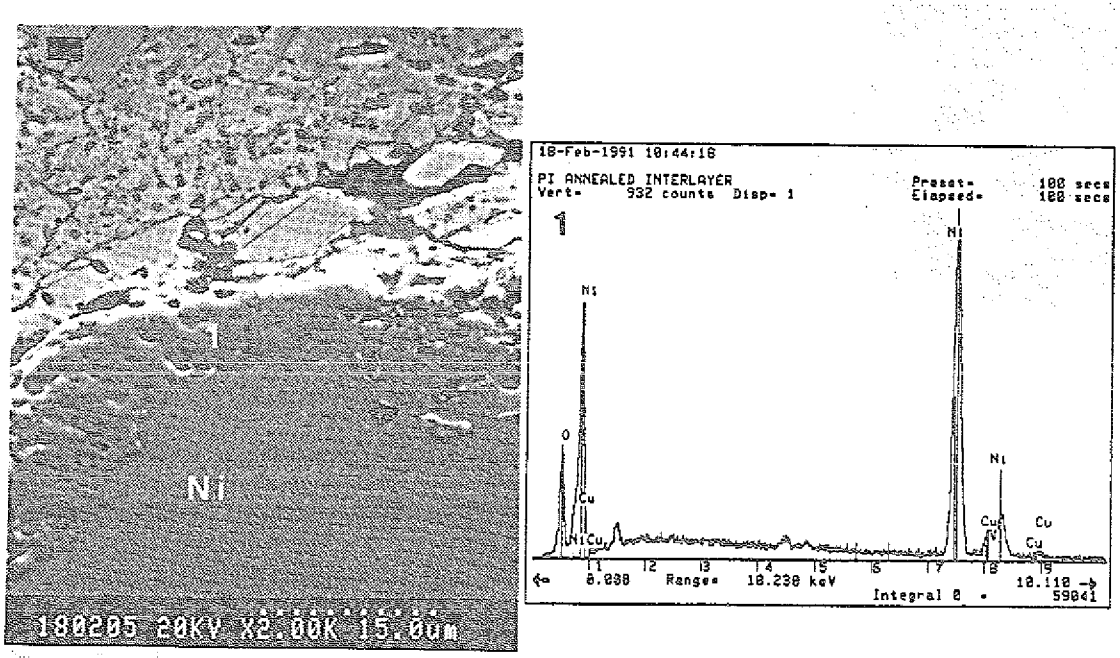


Abb. 24: *Reaktionszone an der Grenzfläche der YBCO-Schicht mit dem Nickel-Substrat nach dem Tempern; links: REM-Aufnahme; rechts: EPMA-Spektrum*

Wird vor der Beschichtung mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf den Nickel-Haftgrund eine ZrO_2-Diffusionsbarriere aufgebracht, so können die beschriebenen Diffusionsvorgänge verhindert werden. In das ZrO_2 diffundiert weder Nickel noch Chrom ein.

An der Grenzfläche zum $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ kommt es allerdings wiederum zur Bildung einer Reaktionszone (Abb. 25). Es bildet sich hier $BaZrO_3$. Diese Reaktionszone ist aber nur etwa 2 µm breit und somit gegenüber der Schichtdicke vernachlässigbar.

Ein negativer Effekt in bezug auf die Schichtqualität ist hingegen die vermehrte Bildung von Rissen in der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht. Diese entstehen während sich der Schicht-Substrat-Verbund nach dem Tempern abkühlt. Der Grund dafür ist die schlechte Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat, Diffusionsbarriere und $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht.[4]

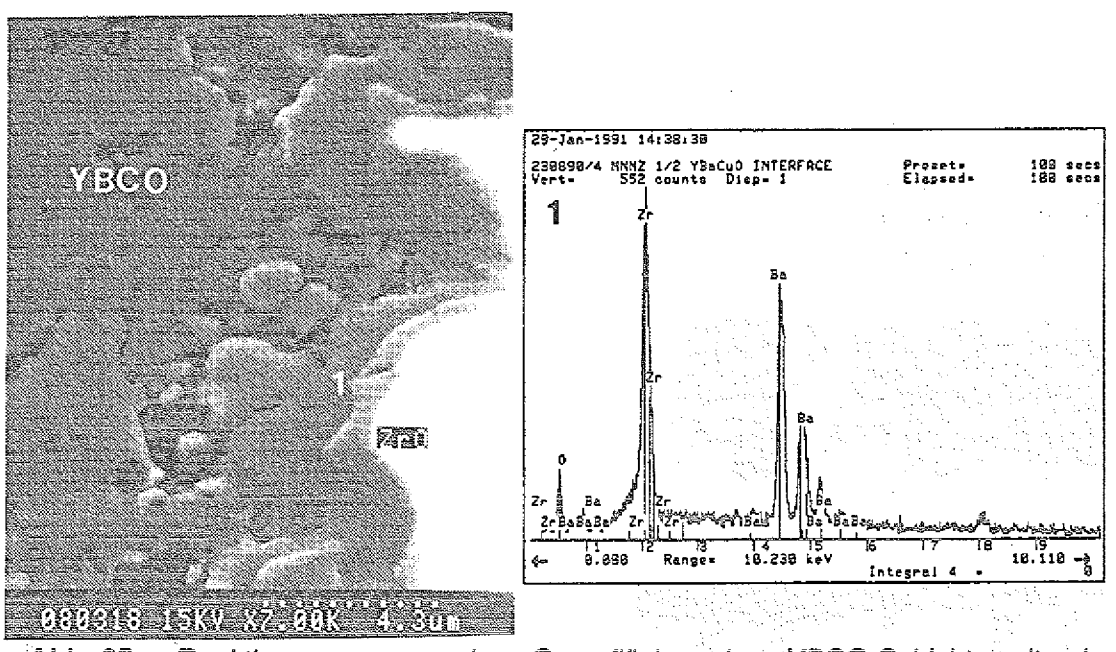


Abb. 25: *Reaktionszone an der Grenzfläche der YBCO-Schicht mit der ZrO_2-Diffusionsbarriere nach dem Tempern; links: REM-Aufnahme; rechts: EPMA-Spektrum*

Es läßt sich somit abschließend feststellen, daß nach dem Tempern der Schicht-Substrat-Verbund aus Nickel-Substrat und -Haftgrund plus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht die bislang beste Lösung darstellt. Dies schlägt sich

[4] siehe Tab. 2, Kap. 2. 2

auch in den Messungen der supraleitenden Eigenschaften nieder. Die folgenden Angaben beziehen sich daher auf diesen Schicht-Substrat-Verbund.

5.3.2 Eigenschaften optimierter Funktionsschichten

Die Plasmaspritzschichten wurden zur Wiederherstellung der supraleitenden Phase und wegen des beschriebenen Alterungseffektes möglichst sofort nach der Herstellung unter Verwendung des beschriebenen Temperprogrammes (Tab. 4, Kap. 3. 3) nachbehandelt. Durch die Nachbehandlung konnte die supraleitende $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Phase wiederhergestellt werden (Abb. 26).

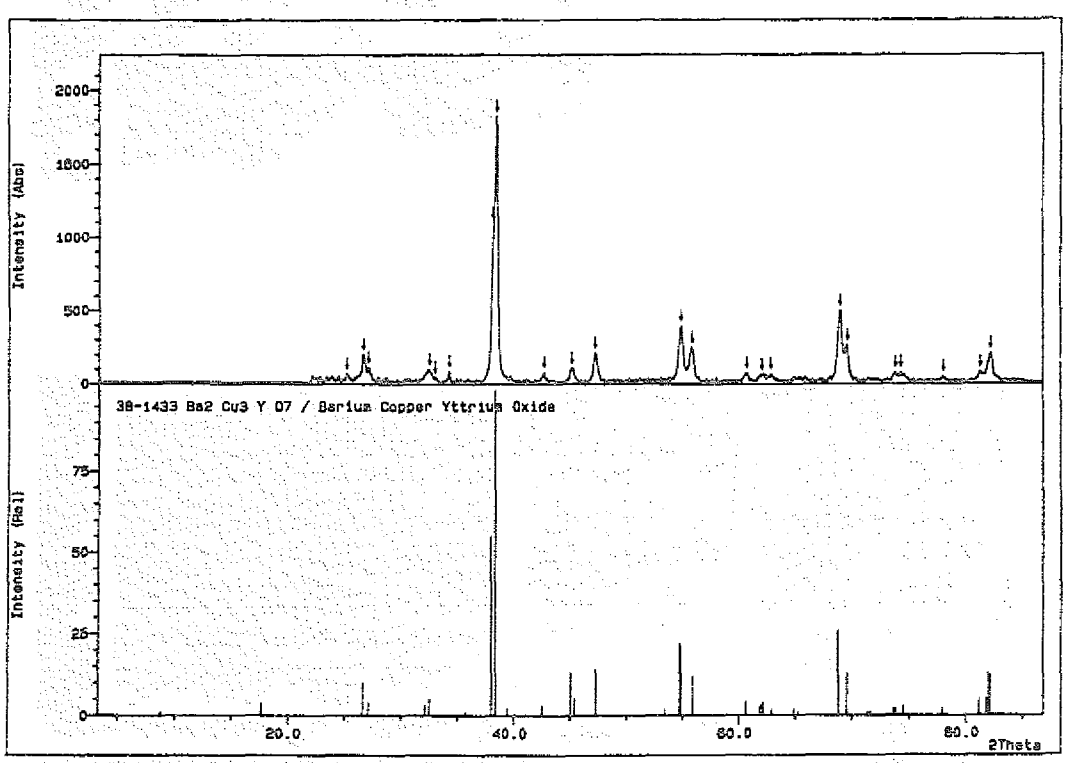


Abb. 26: *Röntgendiffraktogramm einer YBCO-Schicht nach dem Tempern; Co-K_α-Strahlung, Transmissionsmessung; oben: Diffraktogramm; unten: JCPDS-Karte Nr. 38-1433, $YBa_2Cu_3O_7$, orthorhombisch*

Das Mikrogefüge der Proben (Abb. 27) hat sich nach dem Tempern erheblich verändert (vgl. Abb. 19). Die einzelnen Körner des Gefüges sind sehr klein (wenige μm^2).

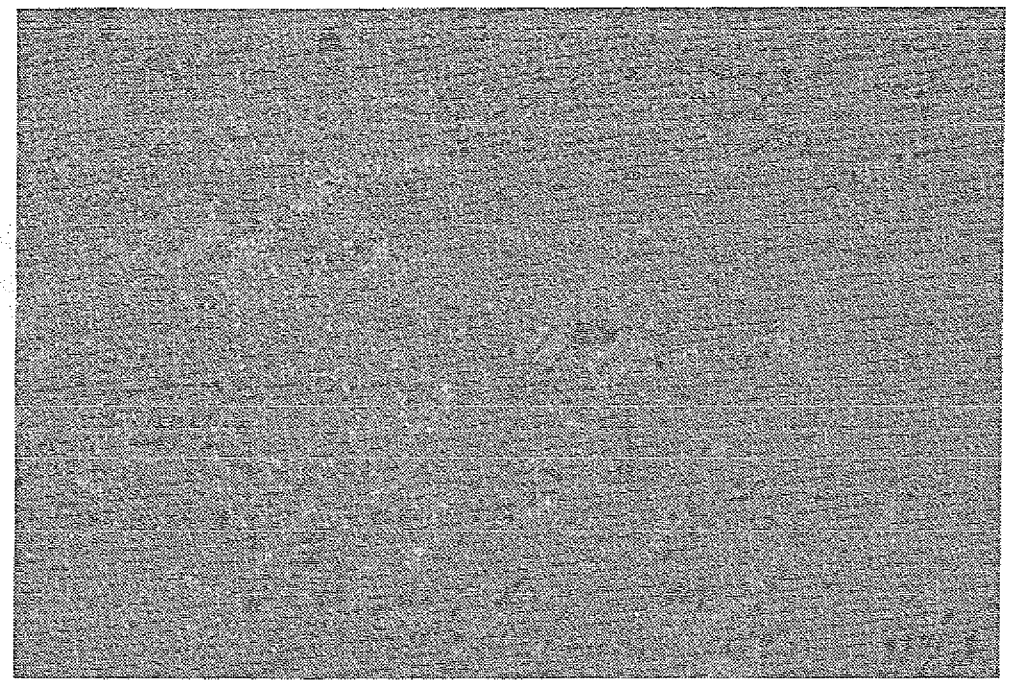


Abb. 27: *Gefüge einer YBCO-Schicht nach dem Tempern; LM-Aufnahme, V= 500;*

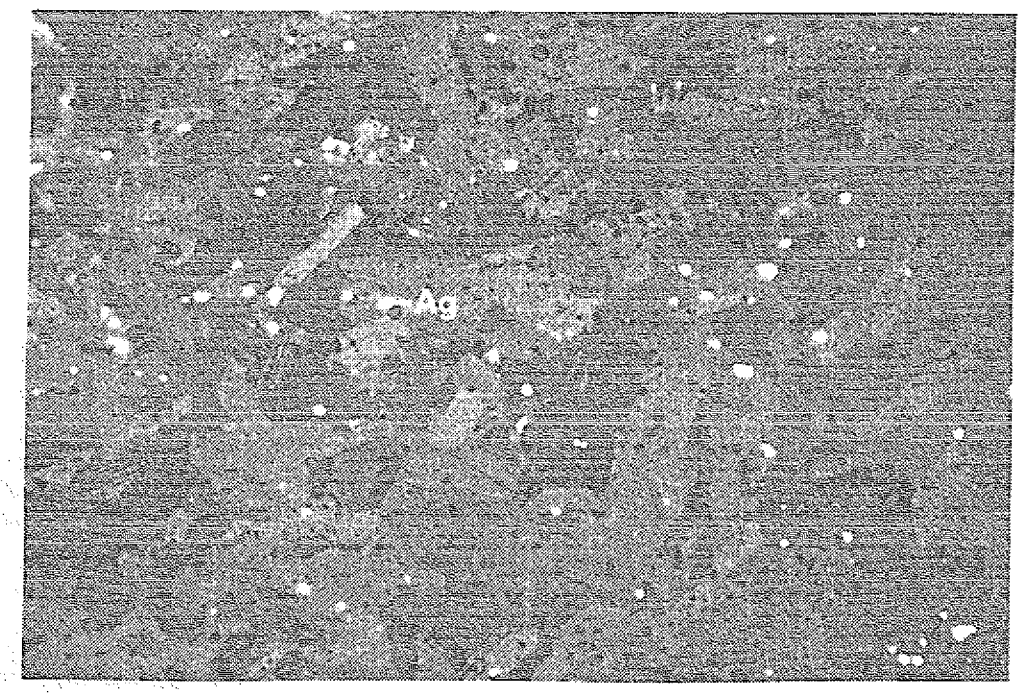


Abb. 28: *Gefüge einer silberdotierten YBCO-Schicht nach dem Tempern; LM-Aufnahme, V= 500;*

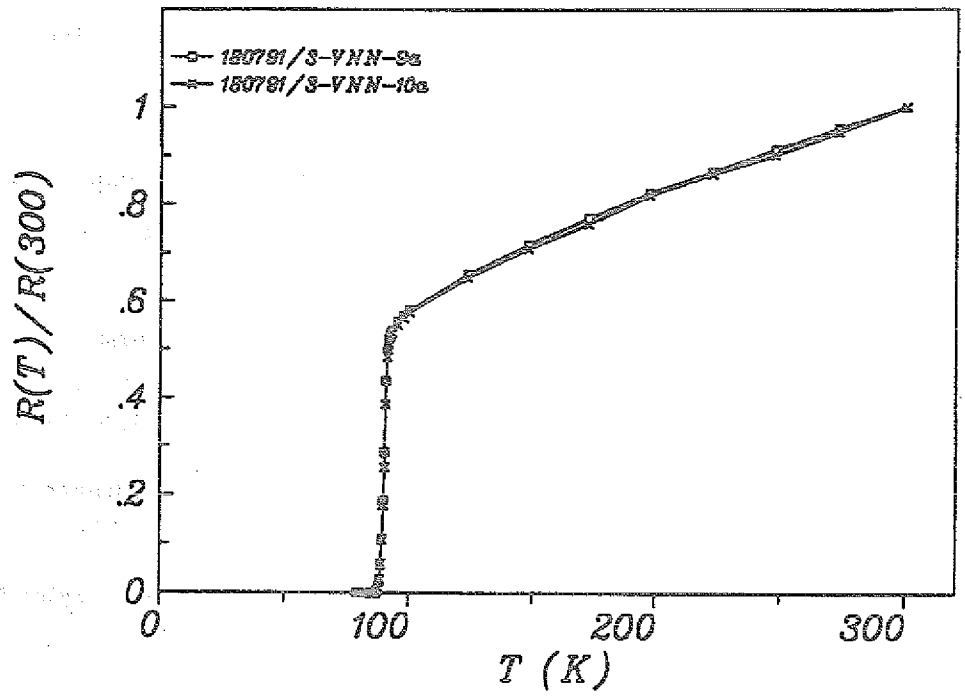


Abb. 29: *Ohmscher Widerstand R in Abhängigkeit von der Temperatur T für nachgetemperte $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten auf Nickel-Substraten mit Nickel-Haftgrund; Beide Proben wurden auf dieselbe Art und Weise hergestellt.*

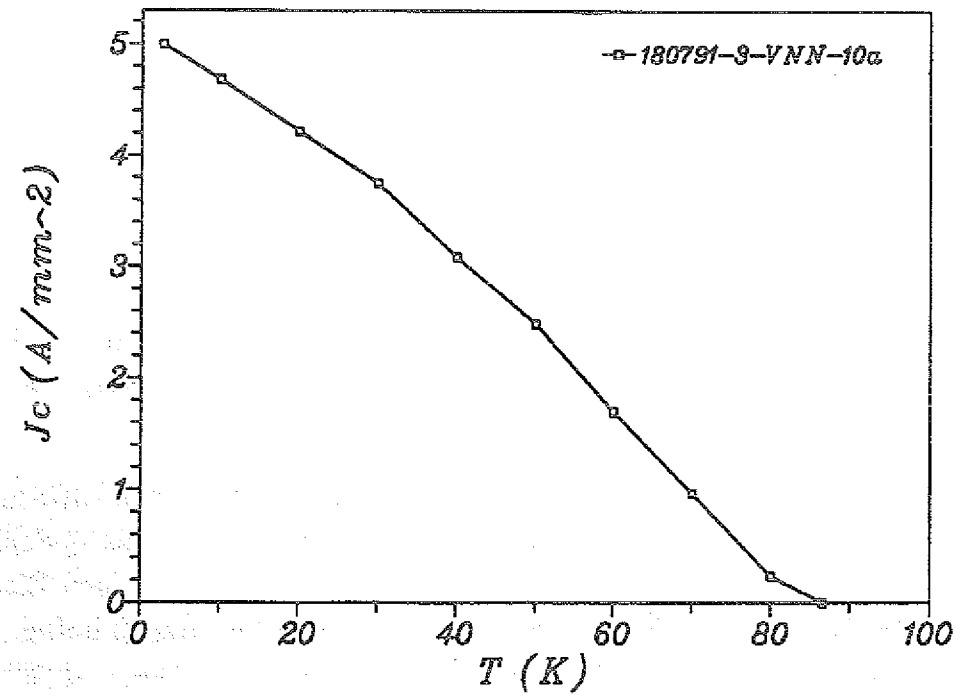


Abb. 30: *Kritische Stromdichten j_c (B=0T) in Abhängigkeit von der Temperatur T für eine nachgetemperte $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schicht auf Nickel-Substrat mit Nickel-Haftgrund*

Das Kornwachstum kann durch Zusatz von Ag_2O zum Spritzpulver zwar erhöht werden (Abb. 28); eine Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften ergibt sich dadurch aber nicht.

Die besten Resultate mittels Tempern sind mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten auf Nickel-Substraten mit Nickel-Haftgrund erzielt worden. Sie haben eine Sprungtemperatur T_{conset} von 91.5 K mit einer Übergangsbreite von 4 K.

Das Widerstandsverhältnis R(300 K):R(100 K) beträgt maximal 1.75; der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur ρ(300 K) liegt in der Größenordnung von 10-15 μΩm. Die Abbildung 29 zeigt Beispiele solcher Schichten.

Die besten Werte für die kritische Stromdichte j_c (B=0 T) betragen weniger als 100 A/cm^2 bei 77 K und etwa 500 A/cm^2 bei 4.2 K (Abb. 30).

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Stromdichtewerte sind vergleichbar denen gesinterten Vollmaterials. Die weitere Erhöhung dieser Werte stellt wegen der Anisotropie der Hochtemperatursupraleiter ein prinzipielles Problem dar und ist nur durch die parallele Ausrichtung der einzelnen Körner (Texturierung) im Material erreichbar.

Untersuchungen zur Lösung dieses Problems werden im folgenden Kapitel beschrieben.

5.4 Untersuchungen an schmelztexturierten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Schichten

Aufgrund der höheren Temperaturen bei der Schmelztexturierung und der aggressiven YBCO-Schmelze kommt es zu erheblich stärkeren Reaktionen mit dem Substratmaterial als dies beim Tempern der Fall war.

Bei Verwendung eines nickel- beziehungsweise chromhaltigen Untergrundes kommt es nicht nur zu einer starken Verunreinigung der YBCO-Schicht durch Diffusion wie beim Tempern beschrieben, sondern zur völligen Zerstörung der Proben. Die YBCO-Schicht reagiert mit dem Substrat so heftig, daß die ursprüngliche Schichtverteilung nicht mehr erkennbar ist. Die neugebildete Deckschicht ist sehr porös und löst sich größtenteils ab. Dieser Effekt ist weitgehend unabhängig von den gewählten Parametern.

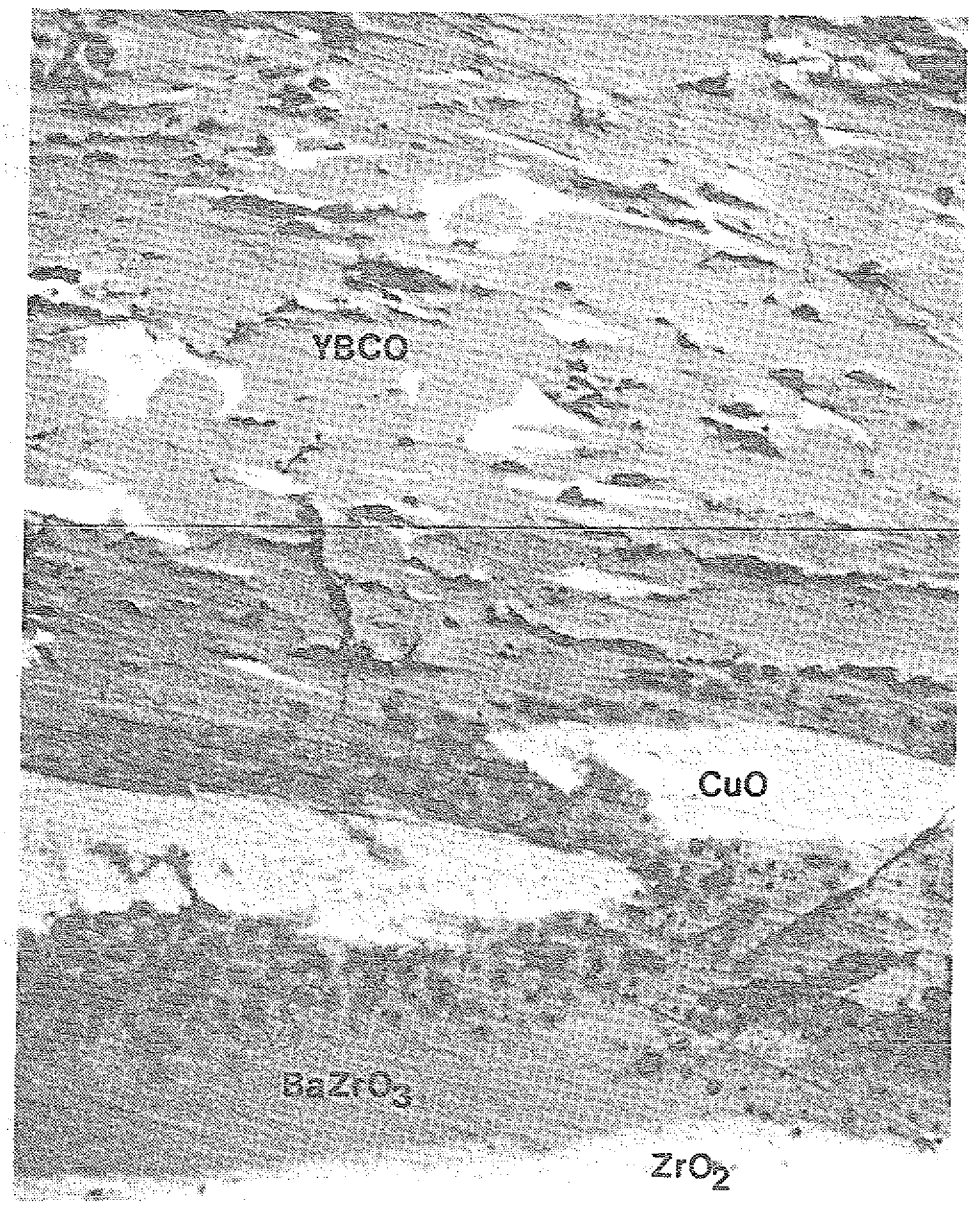


Abb. 31: *Schmelztexturierung von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf ZrO_2-Diffusionsbarriere (T_{max}= 1140 °C, v= 33 mm/h); unterer Teil: Reaktionszone aus $BaZrO_3$ (dunkel) mit CuO-Ausscheidungen (hell); oberer Teil: YBCO-Schicht; LM, V=500*

Wird vor der Beschichtung mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf die nickel- beziehungsweise chromhaltigen Substrate oder Haftgründe eine Diffusionsbarriere aus 8%-YsZ aufgebracht, so werden die beschriebenen Reaktionen verhindert. Allerdings kommt es wie auch schon beim Tempern wiederum zur Bildung ei-

ner Reaktionszone aus $BaZrO_3$ (Abb. 31). In der Reaktionszone werden CuO-Ausscheidungen gebildet. Die Reaktionszone verbreitert sich mit zunehmender Abkühlzeit.

Das heißt, es entsteht eine Art Wettbewerb zwischen dem texturierten Wachstum des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und der Bildung von $BaZrO_3$. Bei hinreichend langen Abkühlzeiten kommt es auch hier zur völligen Zerstörung der Proben. Bislang stehen aber keine geeigneteren Diffusionsbarrieren zur Verfügung. /Asc92/

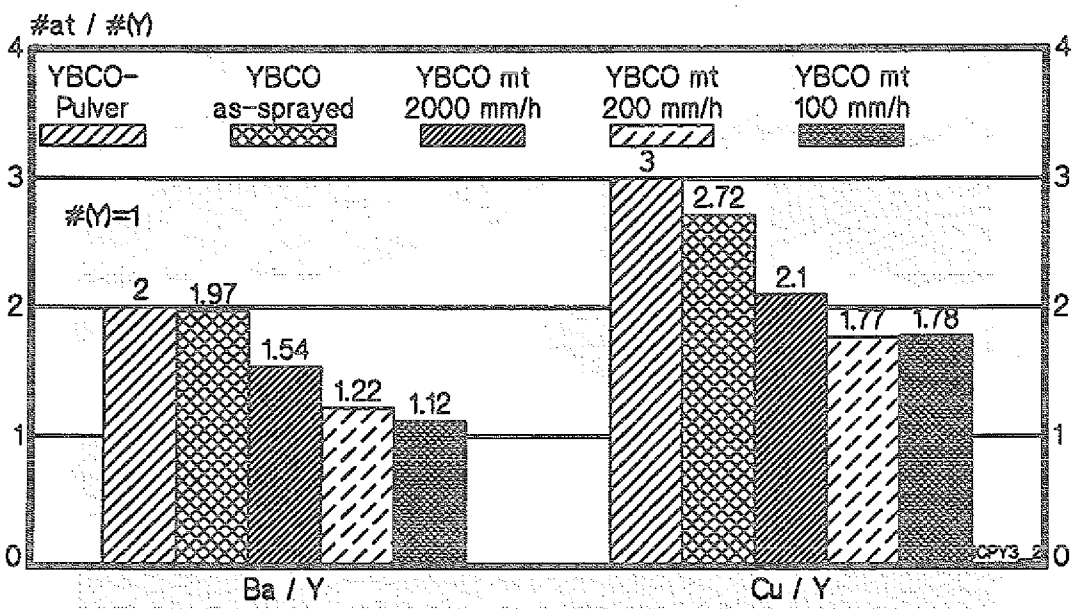


Abb. 32: *ICP-OES-Analyse schmelztexturierter YBCO-Schichten (Ofen 1, T_{max}=1140 °C) im Vergleich zur Spritzschicht*

Dieser Effekt kann aus dem beschriebenen Bildungsmechanismus der 123-Phase aus Y_2BaCuO_5 erklärt werden.[5] Dieser Mechanismus bedingt, da es sich um eine Diffusionsreaktion von BaO und CuO aus der Ba-Cu-O-Schmelze über bestehende Korngrenzen hinweg in Y_2BaCuO_5-Teilchen handelt, geringe Abkühlraten. Während dieser Zeit kann aber ebenfalls die Reaktion der ZrO_2-Diffusionsbarriere mit dem BaO aus der Schmelze stattfinden. Dadurch werden der YBCO-Schicht Barium und Kupfer

[5] vgl. Kap. 2. 4

entzogen, wodurch eine vollständige Umsetzung zu $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ verhindert wird.

Die genannten Materialverluste von Kupfer und Barium bei der Schmelztexturierung können mittels ICP-OES-Analyse nachgewiesen werden (Abb. 32). Dabei ist der Barium-Verlust weitestgehend auf die Reaktion mit der ZrO_2-Diffusionsbarriere zurückzuführen, während beim Kupferverlust wahrscheinlich ähnlich wie beim Plasmaspritzen auch das Abdampfen von Kupfer eine Rolle spielt. Die Höhe der Materialverluste hängt im wesentlichen von der Abkühlrate, das heißt bei der hier gewählten Methode von der Bewegungsgeschwindigkeit der Probe durch den Gradienten, ab.

In den beschriebenen Proben sind bereits Ansätze einer Textur erkennbar. Zur vollständigen Texturierung sind langsamere Ziehgeschwindigkeiten erforderlich. Wegen der beschriebenen Reaktionen mit dem Substratmaterial ist dazu jedoch auch eine Modifizierung des Ausgangspulvers notwendig. Umfangreiche Parameterstudien mit einem solchen Pulver werden in einer Folgearbeit beschrieben werden. /Asc92/

6. Beschichtungen aus $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$

6.1 Charakterisierung des $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Ausgangspulvers

Ebenso wie beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ wurde auch beim $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ für die ersten Spritzversuche ein phasenreines Pulver (Bi 2212-Pulver, Hersteller: Hoechst AG) ausgewählt (Abb. 33).

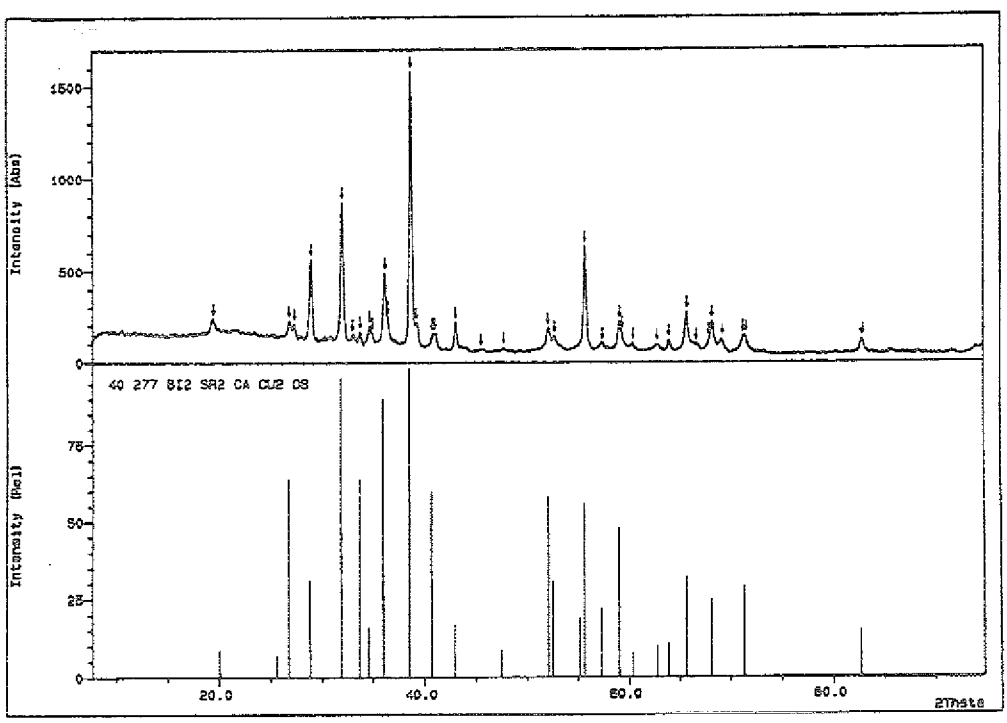


Abb. 33: *Röntgendiffraktogramm des $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Ausgangspulvers; Co-K_α-Strahlung, Transmissionsmessung; oben: Diffraktogramm; unten: JCPDS-Karte Nr. 40-277;*

Bei der Untersuchung der gespritzten Schichten stellte sich jedoch heraus, daß es zu erheblichen Bi-Verlusten während des Plasmaspritzens kommt.[1] Daraufhin wurde ein zweites Pulver (Bi 3212-Pulver, Hersteller: Hoechst AG)

[1] siehe Kap. 6. 2

eingesetzt, dessen Stöchiometrie so verändert wurde, daß es einen deutlichen Bi-Überschuß enthält (Abb. 34). Dabei wurde auch berücksichtigt, daß es bei der geplanten Schmelztexturierung der Schichten möglicherweise zu weiteren Bi-Verlusten durch Verdampfung kommt.

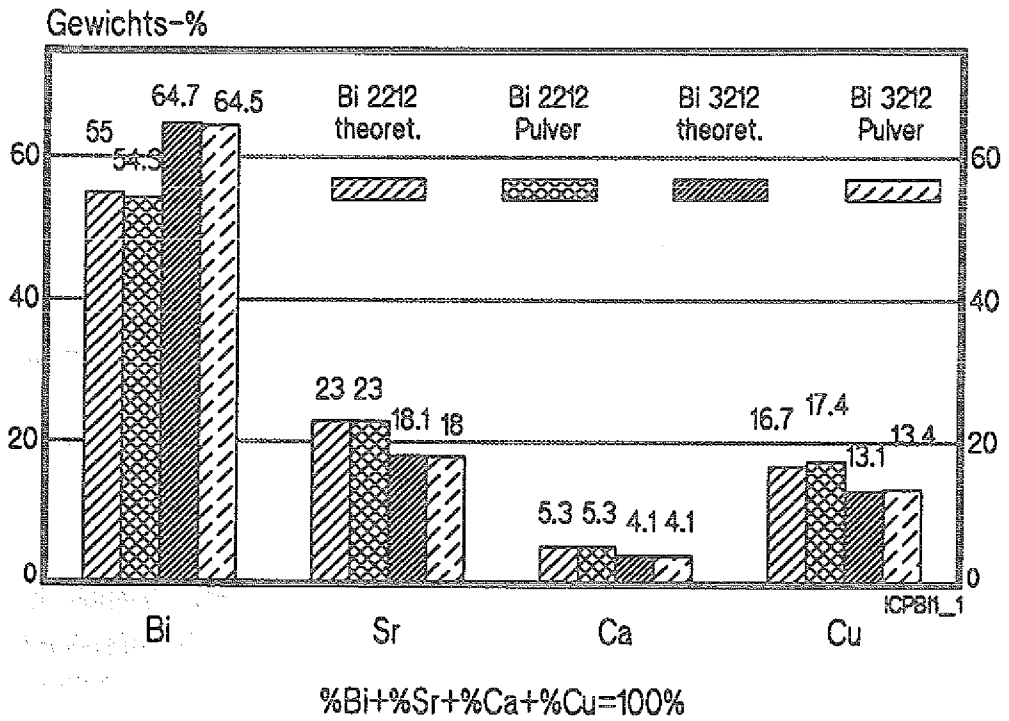


Abb. 34: *ICP-OES-Analysen der BSCCO-Ausgangspulver im Vergleich zu den theoretischen Werten*

Phase	Bi 2212	Bi 2201	Bi_2O_3	$Cu_3Sr_{1.75}O_{5.13}$
Anteil	19%	43%	25%	13%

Tab. 7: *Zusammensetzung des Bi 3212-Pulvers laut Phasenanalyse durch Röntgenbeugung (Johnson-Vand Search-Match Routine); Anteile in Gewichts-%*

Das Bi 3212-Pulver besteht aus mehreren Phasen (Tab. 7). Durch Nachtempern der aus diesem Pulver plasmagespritzten Schichten konnten jedoch nahezu phasenreine $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Schichten hergestellt werden.[2]

[2] siehe Kap. 6. 3

Ausschlaggebend für die Herstellung phasenreiner Plasmaspritzschichten aus $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ist also nicht die Phasenreinheit des Ausgangspulvers, sondern ein ausreichendes Angebot der einzelnen Elemente unter Berücksichtigung der Besonderheiten des Plasmaspritzprozesses.

Verfahrenstechnisch gesehen hat das Bi 3212-Pulver gegenüber dem Bi 2212-Pulver den Vorteil, daß es sich wesentlicher besser durch den Pulverförderer in die Plasmaspritzflamme fördern läßt.

6.2 Untersuchungen an gespritzten $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Schichten

Die BSCCO-Schichten[3] zeigen nach dem Spritzen eine ähnliche Struktur wie die YBCO-Schichten (Abb. 35). Dabei gibt es zwischen den Schichten aus Bi 2212- und Bi 3212-Pulver keinen Unterschied. Die Struktur der Oberfläche ist aber je nach verwendetem Ausgangspulver unterschiedlich (Abb. 36).

Die Haftung der Schichten auf den sandgestrahlten Substraten war wiederum gering. Durch Verwendung eines Haftgrundes - zunächst NiCr 80/20, später Nickel - konnte auch hier die Haltbarkeit des Schicht-Substrat-Verbundes verbessert werden. Die Haftung auf den zusätzlich mit einer Diffusionsbarriere aus 8%-yttriumstabilisiertem ZrO_2 (YsZ) beschichteten Substraten war ebenfalls gut. Teilweise traten jedoch horizontale Risse an der Grenzschicht zur ZrO_2-Diffusionsbarriere auf. Diese heilten aber während des Temperns aus. Eine Reaktion mit dem Substratmaterial während des Spritzprozesses konnte wie auch beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ nicht beobachtet werden.

Beim $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ist wie auch beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ aus der Literatur bekannt, daß während des Spritzens die supraleitende Phase weitgehend zerstört wird. Dadurch ist eine thermische Nachbehandlung der Schichten zur Wiederherstellung und Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften notwendig. /Yos 89/

Dies bestätigte sich auch hier: Die BSCCO-Schichten sind nach dem Spritzen überwiegend amorph (Abb. 37). Hygroskopische Phasen wie beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bilden sich jedoch nicht. Die BSCCO-Spritzschichten sind daher

[3] Da es sich bei den Schichten nach dem Spritzen um überwiegend amorphes Material aus den Elementen Bi, Sr, Cu und O handelt, wird die Bezeichnung "BSCCO-Schicht" verwendet.

auch ohne Nachbehandlung stabil. Die Lagerung im Exsikkator ist ebenfalls nicht notwendig.

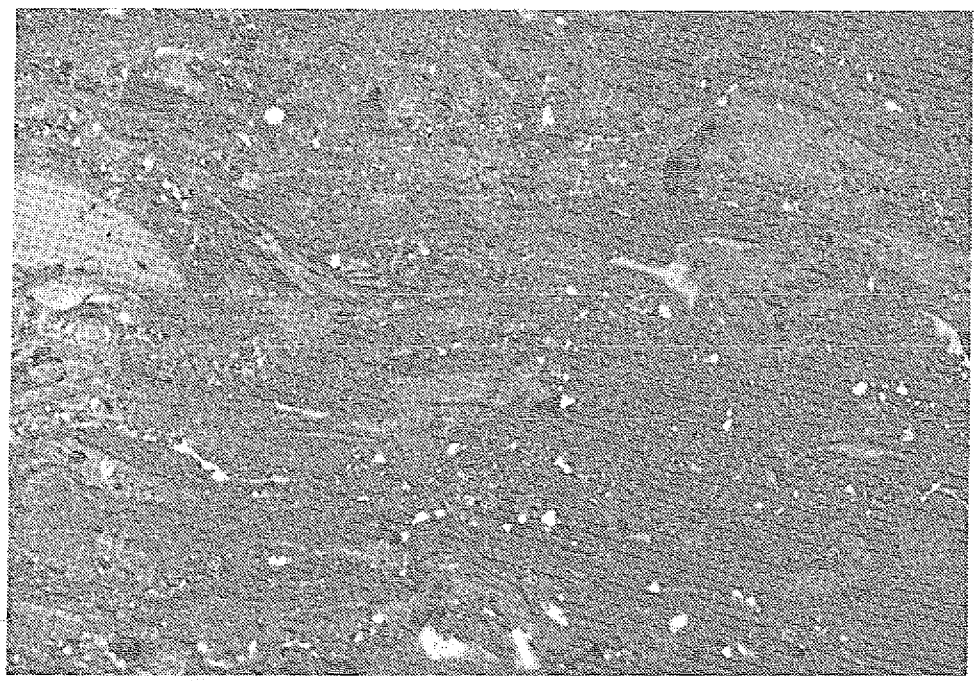


Abb. 35: *Struktur der BSCCO-Schicht nach dem Plasmaspritzen; Schliffbild, LM, V= 500*

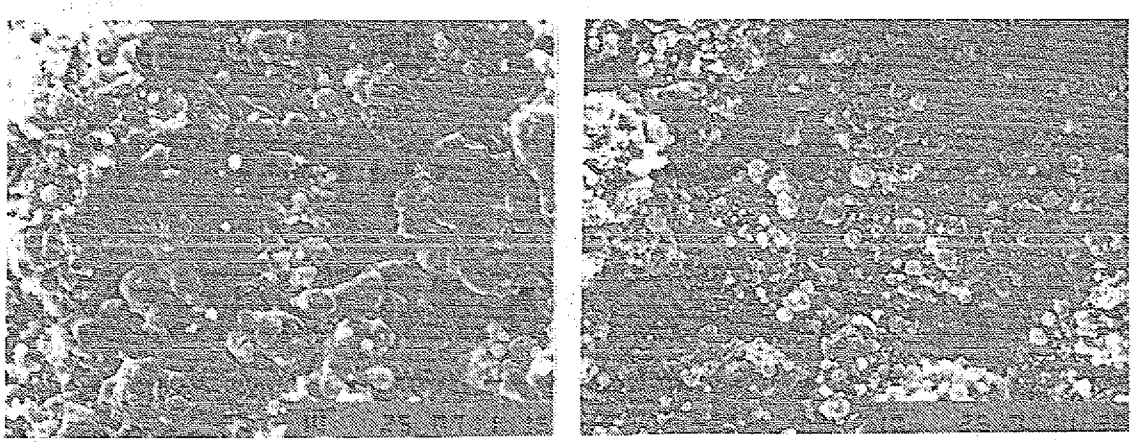


Abb. 36: *Oberflächen der BSCCO-Schichten nach dem Plasmaspritzen; links: Bi 2212-Schicht; rechts: Bi 3212-Schicht; REM-Aufnahmen*

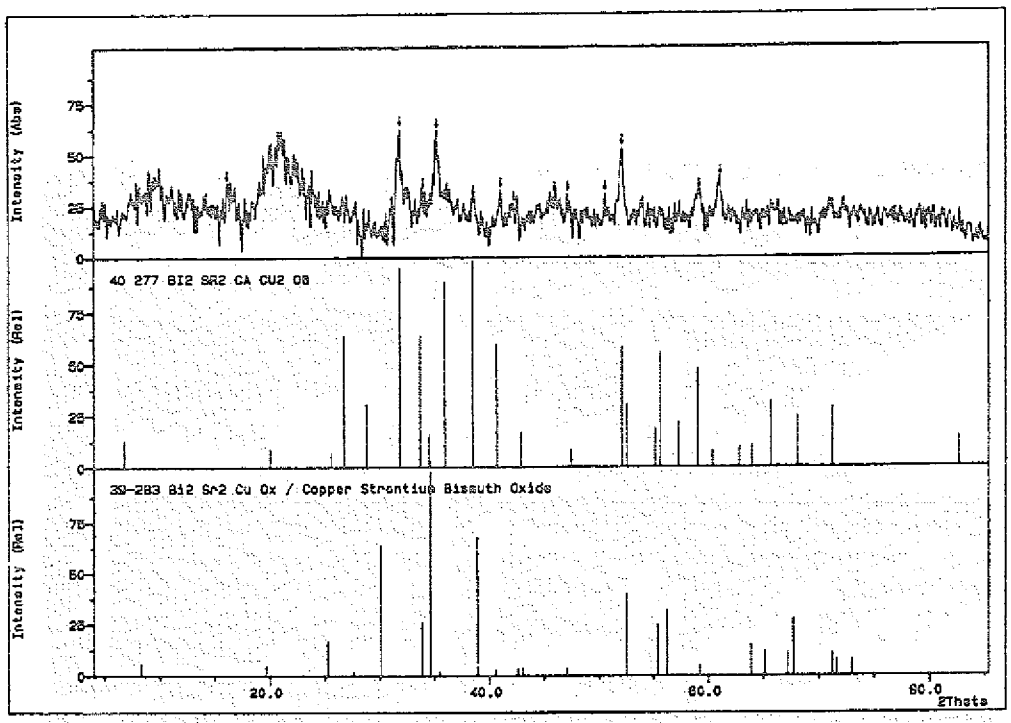


Abb. 37: *Röntgenfeinstrukturanalyse einer typischen BSCCO-Schicht nach dem Plasmaspritzen; Co-K_α-Strahlung, Transmissionsmessung; oben: Diffraktogramm; Mitte: JCPDS-Karte Nr. 40-277, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$; unten: JCPDS-Karte Nr. 39-283, $Bi_2Sr_2CuO_6$;*

War beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ der Verlust von Kupfer während des Spritzens das größte Problem, so kommt es beim Bi 2212-Pulver zu einem starken Wismut-Verlust (Abb. 38). Damit kann auch hier die Nachbehandlung - unter Ausschluß weiterer Materialverluste - nicht mehr zu phasenreinem $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ führen. Dies ist nur durch Veränderung der Stöchiometrie des Ausgangspulvers möglich.

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erwähnt, wurde eine solche Veränderung des Ausgangspulvers vorgenommen (Bi 3212-Pulver).[4] Die Abbildung 38 zeigt die chemische Zusammensetzung einer Bi 3212-Schicht nach dem Plasmaspritzen ohne Nachbehandlung.[5] Der Wismut-Verlust ist wiederum sehr hoch. Es zeigt sich nach dem Plasmaspritzen aber noch ein leichter Wismut-Überschuß.

---

[4] vgl. Kap. 6. 1

[5] Mit Bi 3212-Schicht werden im folgenden die Schichten bezeichnet, die aus dem mehrphasigen Bi 3212-Pulver hergestellt wurden; Bi 2212-Schichten wurden aus dem reinphasigen $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Pulver hergestellt.

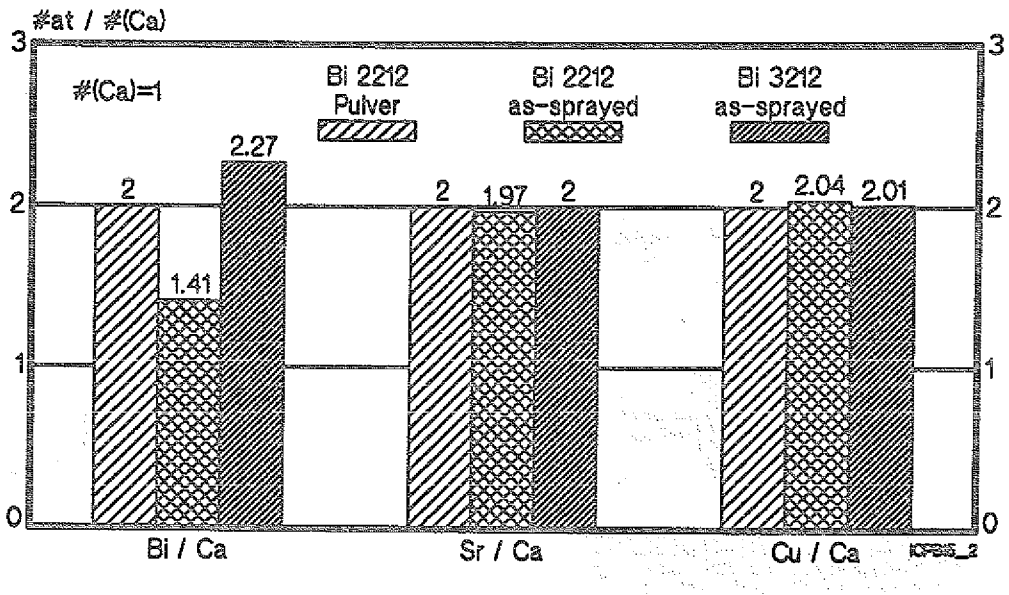


Abb. 38: *ICP-OES-Analyse charakteristischer Bi 2212- und Bi 3212-Schichten nach dem Spritzen im Vergleich zum Bi 2212-Pulver*

6.3 Untersuchungen an getemperten $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Schichten

6.3.1 Einfluß verschiedener Substrate auf die Funktionsschichten

Auf reinen Nickel-Substraten beziehungsweise Nickel-Substraten mit Nickel-Haftgründen kommt es zur Bildung einer etwa 4 µm breiten Reaktionszone an der Grenzschicht (Abb. 39). Diese besteht aus zwei verschiedenen Verbindungen. Auf der Substrat-Seite bilden sich sehr feine Körner, die aus Nickeloxid bestehen. Auf der Supraleiter-Seite hingegen findet man bis zu 1 µm große Kristalle, die aus Nickel, Kupfer und Sauerstoff bestehen. Auch noch einige µm von der Grenzschicht entfernt findet man Nickel im Supraleiter. Nickel erniedrigt die Sprungtemperatur im $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$. /MAE90, KUL90, JON89/

Substrate beziehungsweise Haftgründe, die Chrom enthalten, beeinträchtigen die supraleitenden Eigenschaften weitaus stärker. Die BSCCO-Schichten

auf diesen Substraten hatten einen derartig hohen Raumtemperaturwiderstand, daß eine Messung der Widerstandscharakteristik unmöglich wurde.

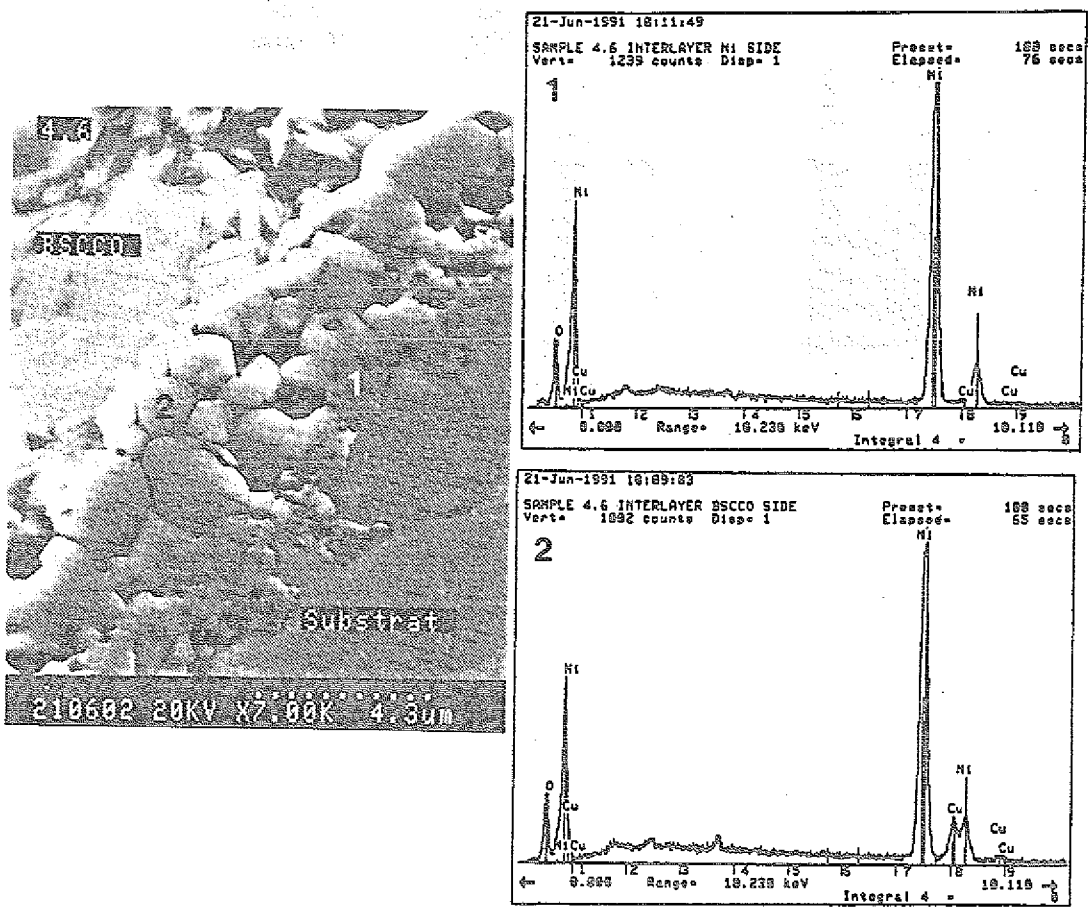


Abb. 39: *Grenzschicht zwischen Nickel-Substrat und $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Schicht; links: REM-Aufnahme; rechts oben: EPMA-Spektrum der Substratseite; rechts unten: EPMA-Spektrum der Supraleiterseite*

Verantwortlich für die schlechten Eigenschaften ist die Reaktion des Supraleiters mit dem Substrat: An der Grenzschicht kommt es zur Bildung einer ähnlichen Reaktionszone wie bei den Nickel-Substraten. Durch die Anwesenheit des Chroms tritt aber eine weitaus stärkere Diffusionsreaktion als bei den Nickel-Substraten auf. Sowohl Nickel als auch Chrom findet man bis in die Oberfläche der Probe. Weiterhin kommt es zur Bildung von Rissen und Poren in der Schicht.

Bei Beschichtung der Substrate mit einer **ZrO_2-Diffusionsbarriere** kommt es weder zu einer Chrom- noch zu einer Nickel-Diffusion in den Su-

praleiter. Auch die Verwendung von Edelstahlsubstraten ist in diesem Fall möglich. Ohne eine Diffusionsbarriere käme es zur Reaktion mit Eisen, welches sich negativ auf die supraleitenden Eigenschaften auswirkt. /MAE90, JON89/

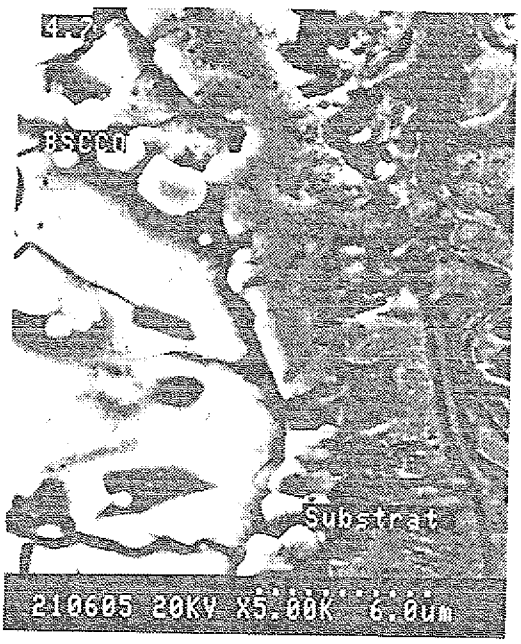


Abb. 40: *Grenzschicht zwischen einer Bi 2212-Schicht und einem chromhaltigen Substrat; REM-Aufnahme*

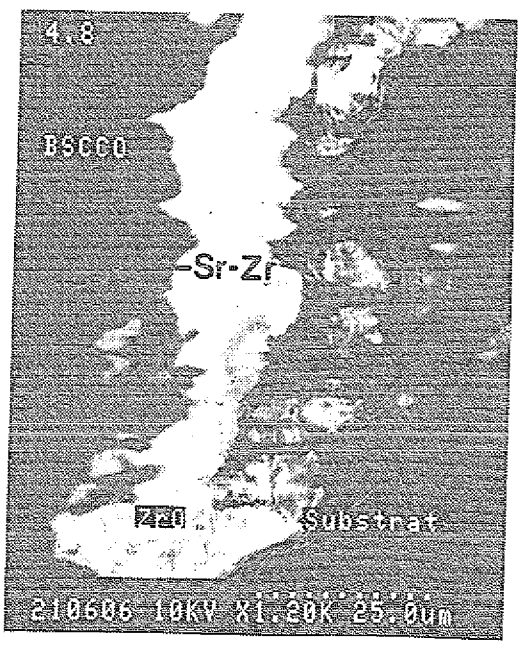


Abb. 41: *Grenzschicht zwischen ZrO_2-Diffusionsbarriere und $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Schicht; REM-Aufnahme*

Es kommt jedoch auch hier zur Bildung einer Reaktionszone zwischen $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ und ZrO_2. Diese ist ca. 2 µm breit und besteht im wesentlichen aus Strontium und Zirkonium. In der Supraleiterschicht wird aber kein weiteres Zirkonium gefunden. Es treten außerdem fast keine Risse und Poren in der $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Schicht auf. Dies liegt vermutlich daran, daß das $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ wesentlich weicher ist als das $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und somit Eigenspannungen besser kompensiert werden können.

Die besten Ergebnisse können also mit einem Schicht-Substrat-Verbund erreicht werden, der eine ZrO_2-Diffusionsbarriere zwischen Metallsubstrat und Supraleiter aufweist. Die folgenden Angaben beziehen sich alle auf diesen Schicht-Substrat-Verbund.

6.3.2 Eigenschaften optimierter Funktionsschichten

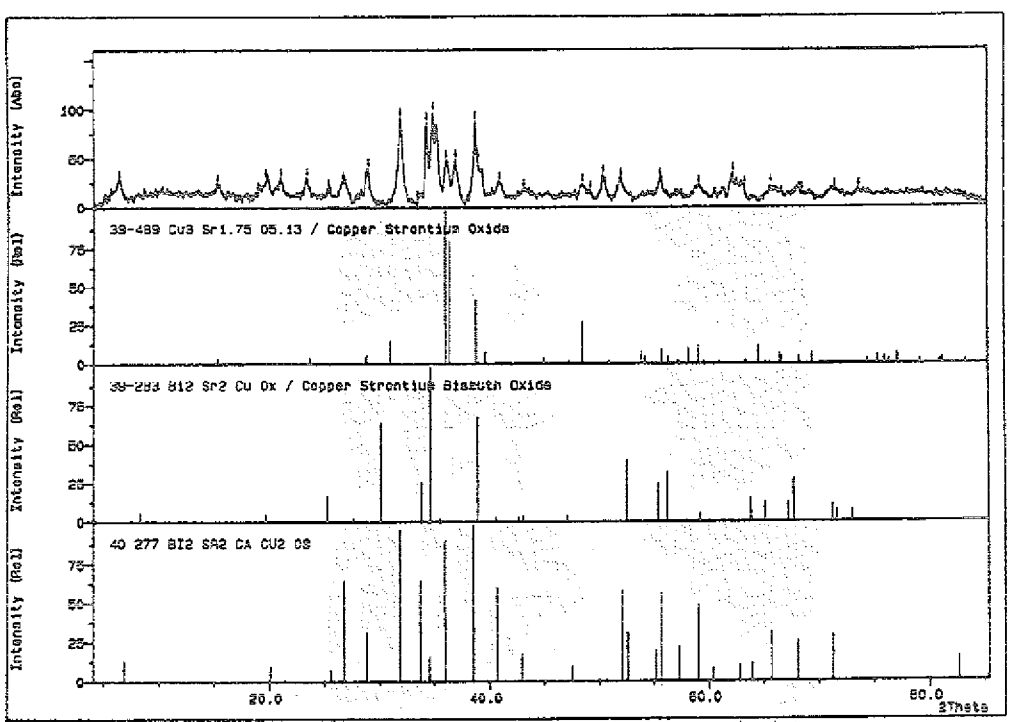


Abb. 42: *Röntgendiffraktogramm einer Bi 2212-Schicht nach dem Tempern; Co-K_α-Strahlung, Transmissionsmessung; oben: Diffraktogramm; 2. von oben: JCPDS-Karte Nr. 39-489, $Cu_3Sr_{1.75}O_{5.13}$; 2. von unten: JCPDS-Karte Nr. 39-283, $Bi_2Sr_2CuO_6$; unten: JCPDS-Karte Nr. 40-277, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$;*

Wie schon beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ kann auch bei den BSCCO-Schichten die supraleitende $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Phase durch eine Nachbehandlung wiederhergestellt werden (Abb. 43, oben).[6]

Es tritt neben $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ bei den Bi 2212-Schichten aber auch noch ein erheblicher Anteil $Bi_2Sr_2CuO_6$ auf. Ein weiterer, meßbarer Materialverlust durch das Tempern wird aber wie beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ nicht beobachtet.

Bei den Bi 3212-Schichten hingegen erfolgt eine bessere Umsetzung zu $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ während des Temperns (Abb. 43, unten). Die ICP-OES-Analyse zeigt aber deutlich, daß auch nach dem Tempern noch ein Wismut-Überschuß vorhanden ist (Abb. 44).

Das Mikrogefüge der Proben (Abb. 45 und 46) hat sich nach dem Tempern erheblich verändert (vgl. Abb. 35). Einzelne Körner des Gefüges sind, bis auf die der Fremdphasen, aber nicht zu erkennen. Das liegt wahrscheinlich daran, daß die $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Phase in Form von kleinen, sehr dünnen Plättchen kristallisiert.

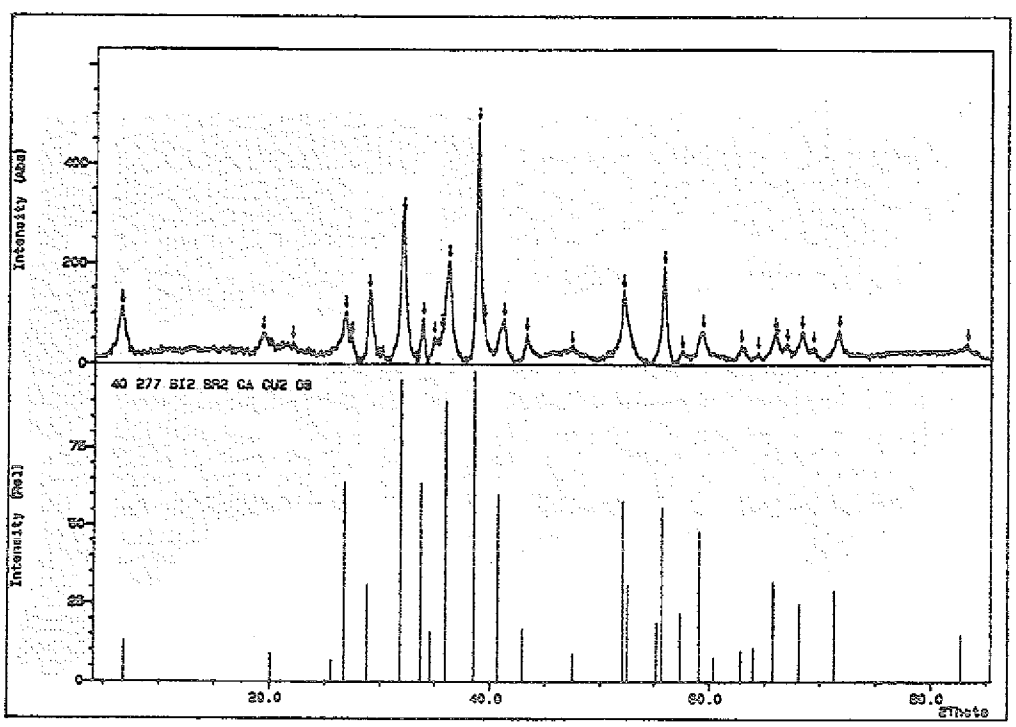


Abb. 43: *Röntgendiffraktogramm einer Bi 3212-Schicht nach dem Tempern; Co-K_α-Strahlung, Transmissionsmessung; oben: Diffraktogramm; unten: JCPDS-Karte Nr. 40-277;*

[6] Parameter siehe Tab. 4, Kap. 3. 3

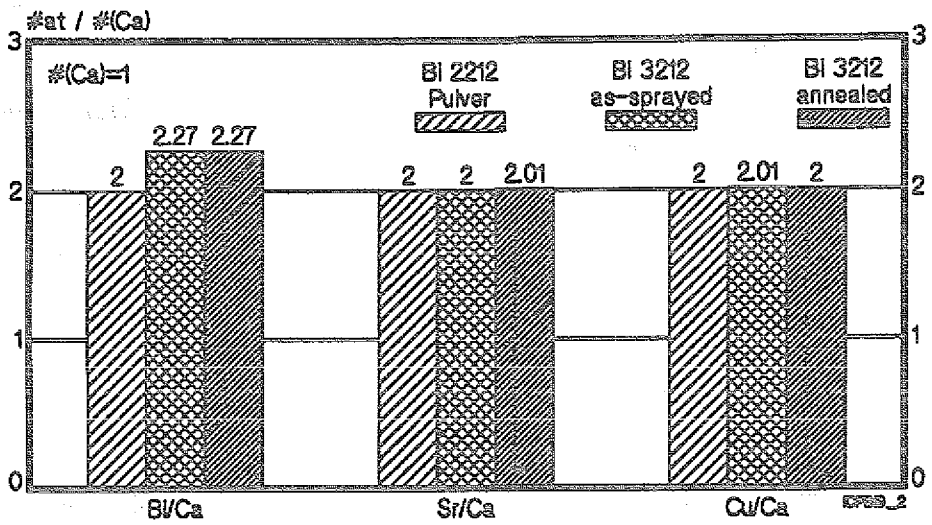


Abb. 44: *ICP-OES-Analyse einer Bi 3212-Schicht nach dem Tempern im Vergleich zur gespritzten Schicht und zum Bi 2212-Pulver*

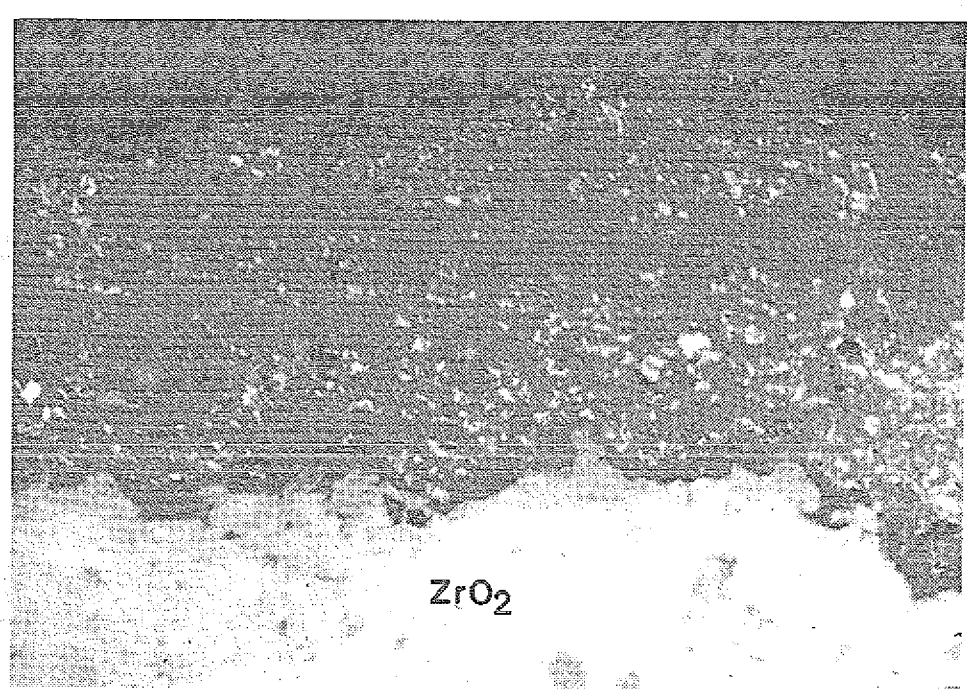


Abb. 45: *Gefüge einer Bi 2212-Schicht nach dem Tempern; LM-Aufnahme, V= 500;*

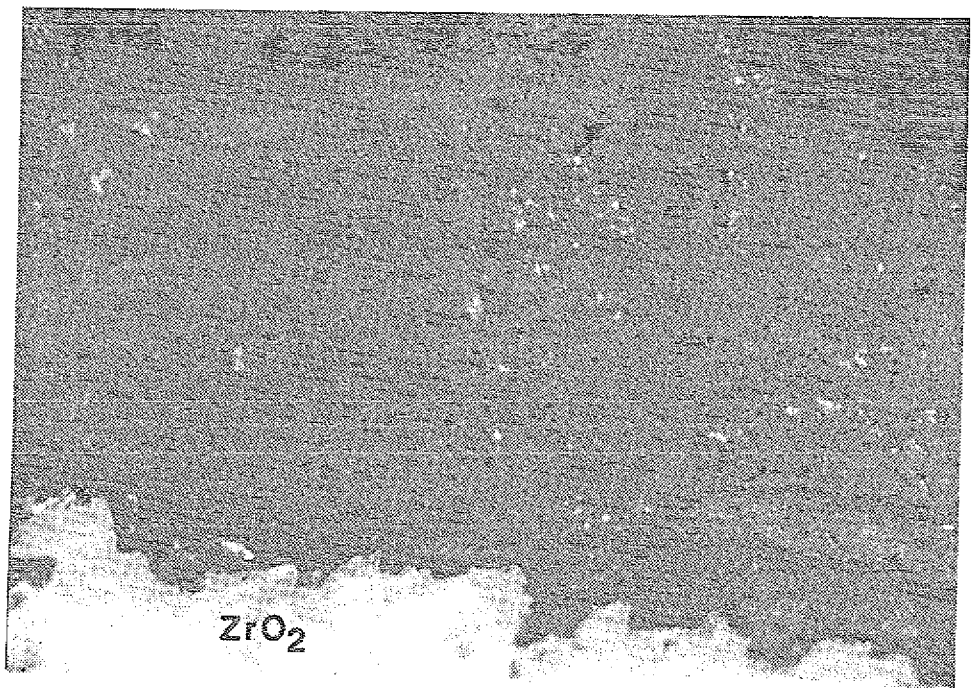


Abb. 46: *Gefüge einer Bi 3212-Schicht nach dem Tempern; LM-Aufnahme, V= 500;*

Bemerkenswerter Weise ist die Widerstandscharakteristik der Bi 2212- und der Bi 3212-Schichten nicht sehr unterschiedlich (Abb. 47). Der supraleitende Übergang ist bei beiden Schichtarten sehr breit (T_{con}= 83 K, T_{czero}= 40 K). Auch der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur ρ(300 K) ist mit 20-50 μΩm sehr hoch. Das Widerstandsverhältnis R(300 K):R(100 K) bleibt mit 1.6-1.8 unter dem Idealwert von 3.

Unterschiedlich sind hingegen die kritischen Stromdichten der Bi 2212- und Bi 3212-Schichten (Abb. 48). Bei den Bi 2212-Schichten werden nur Stromdichten von 40 A/cm^2 (4.2 K, 0 T) erreicht. Mit den Bi 3212-Schichten erreicht man Stromdichten von 280 A/cm^2 (4.2 K, 0 T).

Daß beide Schichtarten fast gleiche supraleitende Eigenschaften besitzen, obwohl der Anteil der supraleitenden $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Phase verschieden hoch ist, liegt wahrscheinlich an der sehr feinkörnigen Struktur der Proben. Eine Verbesserung der Eigenschaften ist daher von der Schmelztexturierung der Proben zu erwarten.

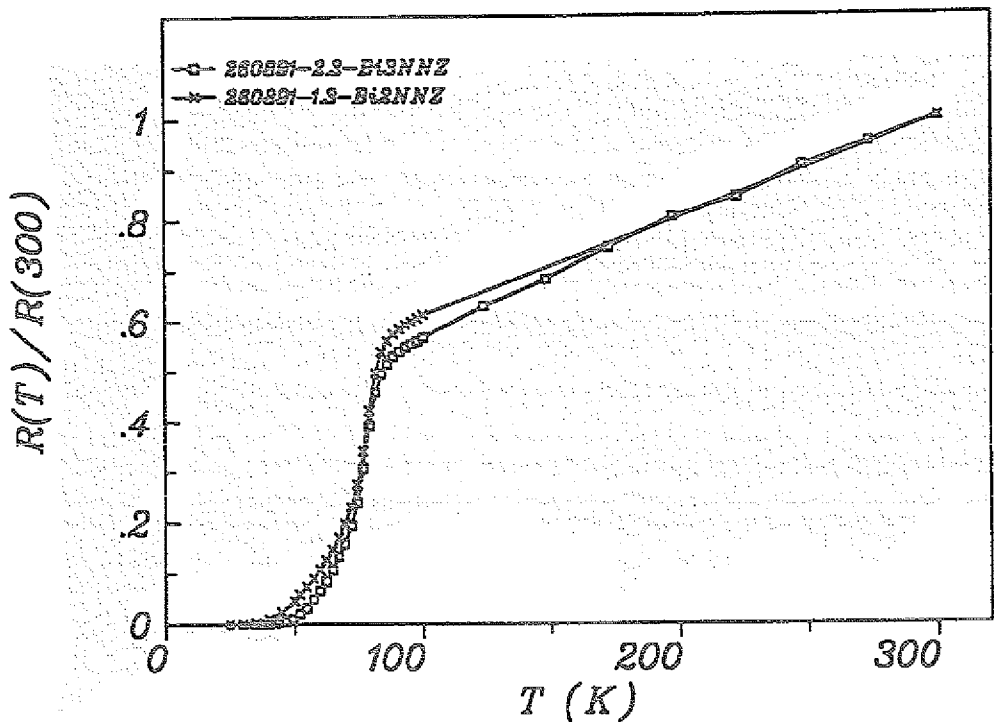


Abb. 47: *Ohmscher Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur für eine nachgetemperte Bi 2212- (x) und Bi 3212-Schicht (□)*

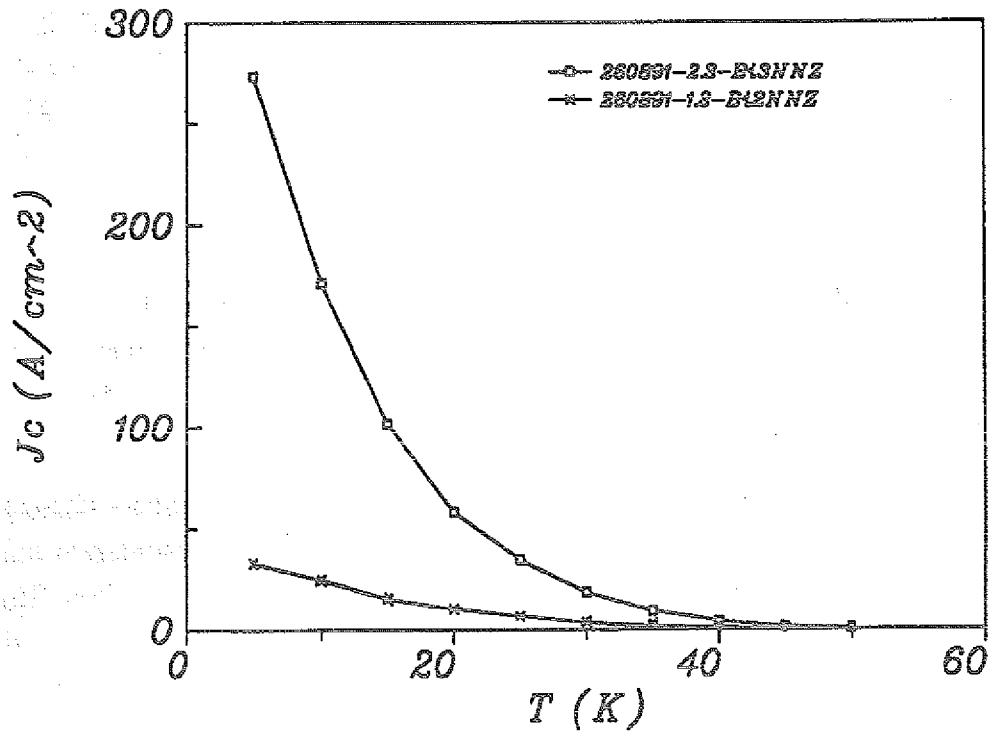


Abb. 48: *Kritische Stromdichte j_c (B=0T) in Abhängigkeit von der Temperatur für eine nachgetemperte Bi 2212- (x) und Bi 3212-Schicht (□)*

6.4 Untersuchungen an schmelztexturierten $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Schichten

Während der Schmelztexturierung des $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ waren wiederum stärkere Reaktionen mit dem Substratmaterial zu erwarten als beim Tempern. Daher wurden die Versuche zur Schmelztexturierung von $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ nur mit Proben durchgeführt, die mit einer Diffusionsbarriere aus Zirkonoxid versehen worden waren. Als Substrate wurden Nickel und Edelstahl verwendet. Die Haftgründe bestanden aus denselben Materialien. Wegen der Wismutverluste beim Plasmaspritzen wurde als Ausgangspulver für die Funktionsschichten nur das Bi 3212-Pulver verwendet.

Probleme traten bei Verwendung dünner Substrate (0.5 mm Dicke) auf. Beim Sandstrahlen und anschließenden Beschichten mittels Plasmaspritzen verbiegen sich diese Substrate. Da die Schmelze des $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ eine sehr niedrige Viskosität hat, läuft sie teilweise von den verbogenen Substraten herunter. Über die Ränder der Proben kommt es auf diese Weise zu Reaktionen mit dem Substratmaterial. Werden Substrate mit einer Dicke von 1 mm verwendet, so können die beschriebenen Probleme verringert werden; völlig verhindern lassen sich die Reaktionen indes nicht.

Außerdem kommt es bei der Schmelztexturierung zur Oxidation von Substrat und Haftgrund, wodurch die Haltbarkeit des Schicht-Substrat-Verbundes weiter vermindert wird. Der Grad der Oxidation ist abhängig von der Bewegungsgeschwindigkeit und der Maximaltemperatur im Ofen. Bei kleinen Bewegungsgeschwindigkeiten, das heißt ab 30 mm/h, ist die Haftung der Schichten auf dem Substrat bereits soweit vermindert, daß schon die Messung der supraleitenden Eigenschaften schwierig wird.

Das $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ reagiert - wie schon beim Tempern - auch bei der Schmelztexturierung mit der ZrO_2-Diffusionsbarriere. Es bildet sich auf der Zirkonoxidseite eine Reaktionszone aus Strontium und Zirkon wie beim Tempern beschrieben (in der REM-Aufnahme, Abbildung 49, nur schwach zu erkennen, da sich das Zirkonoxid auflädt). Sie ist etwa 10 µm breit. Auf der Supraleiterseite bildet sich eine strontiumreiche Zone (in der Abbildung 49 als dunkles Band an der Grenzfläche zum Zirkonoxid zu erkennen). Die Reaktion ist aber weniger stark als bei der Schmelztexturierung von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, wobei zu bedenken ist, daß die beim $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ verwendeten Abkühlraten wesentlich höher sind. Eine deutliche Abhängigkeit der Elementgehalte von

Temperatur oder Ziehgeschwindigkeit wie beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ist nicht zu beobachten.

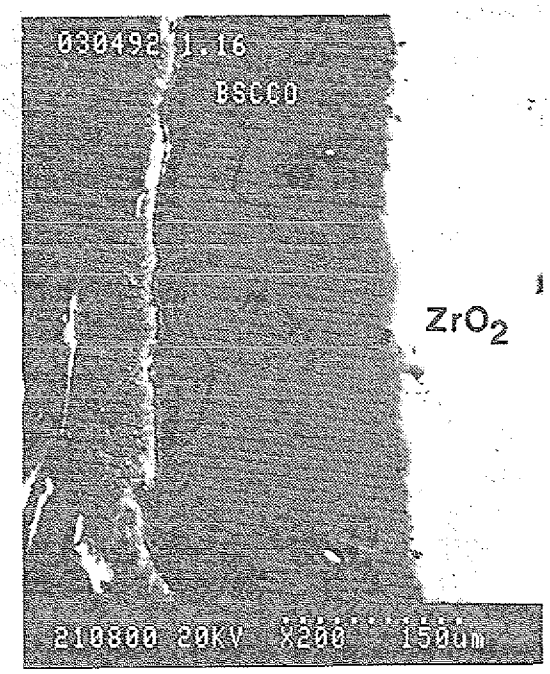


Abb. 49: *Reaktionszone zwischen $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ und ZrO_2-Diffusionsbarriere bei schmelztexturierten Proben; REM-Aufnahme*

Die Röntgenbeugungsanalyse, die in diesem Fall am gesamten Schicht-Substrat-Verbund und nicht an abgelösten und gepulverten Schichten durchgeführt wurde, zeigt als Hauptphase bei allen Proben $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$; daneben wird teilweise $Bi_2Sr_2CuO_6$ beobachtet. Einige kleinere Peaks konnten keiner der beiden Phasen zugeordnet werden (Beispiele siehe Abb. 51). Es ist aber anzunehmen, daß die beobachteten Fremdphasenpeaks zu verschiedenen Strontiumcalciumcupraten gehören.

In guter Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen zeigt der Querschliff der Proben eine helle Matrix, deren Elementzusammensetzung laut EDX derjenigen von $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ entspricht (Abb. 50). Weiterhin ist eine dunkle, nadelartige Fremdphase erkennbar, die einen stark verminderten Wismutgehalt aufweist. Der Anteil und die Größe dieser Fremdphasenkörner nimmt mit höheren Temperaturen und kleineren Bewegungsgeschwindigkeiten durch den Ofen zu. Bei der höchsten verwendeten Temperatur (950 °C)

treten CuO-Ausscheidungen auf (Abb. 50). Auch für die übrigen Körner ist ein erhöhtes Wachstum bei höheren Temperaturen zu verzeichnen.

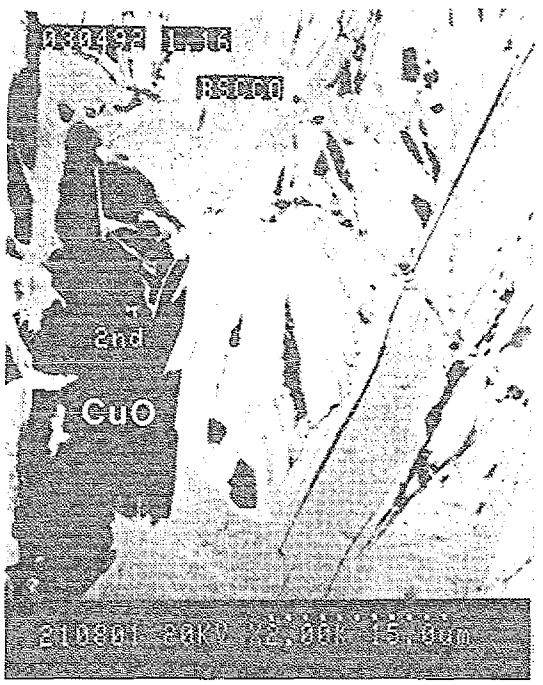


Abb. 50: *Querschliff einer schmelztexturierten Probe; REM-Aufnahme; helle Matrix: $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$; dunkle Nadeln: stark verminderter Bi-Gehalt; schwarz (2nd): CuO-Ausscheidung*

Einen Hinweis auf das Vorliegen einer c-Achsen-Textur liefert ebenfalls die Röntgenbeugungsanalyse: Sind die Intensitäten der (0,0,l)-Reflexe deutlich höher als die theoretisch erwarteten, so kann man davon ausgehen, daß eine c-Achsen-Textur vorliegt. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Informationstiefe der Röntgenbeugungsanalyse nur etwa 10-20 µm beträgt. Die Abbildung 51 zeigt Beispiele von Schichten mit unterschiedlich starker Textur.

Zur Abschätzung des Grades der Textur kann das folgende semiquantitative Kriterium herangezogen werden: Bei einer nicht texturierten $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Probe ist der (0,2,0)-Peak derjenige mit der höchsten Intensität. Bei einer Probe mit c-Achsen-Textur hingegen ist es der (0,0,10)-Peak. Das Verhältnis I(0,0,10)/I(0,2,0) beträgt bei einer nicht texturierten Probe (lt. JCPDS-Datei) 0.2. Liegt eine Textur vor, so wird dieses Verhältnis größer.

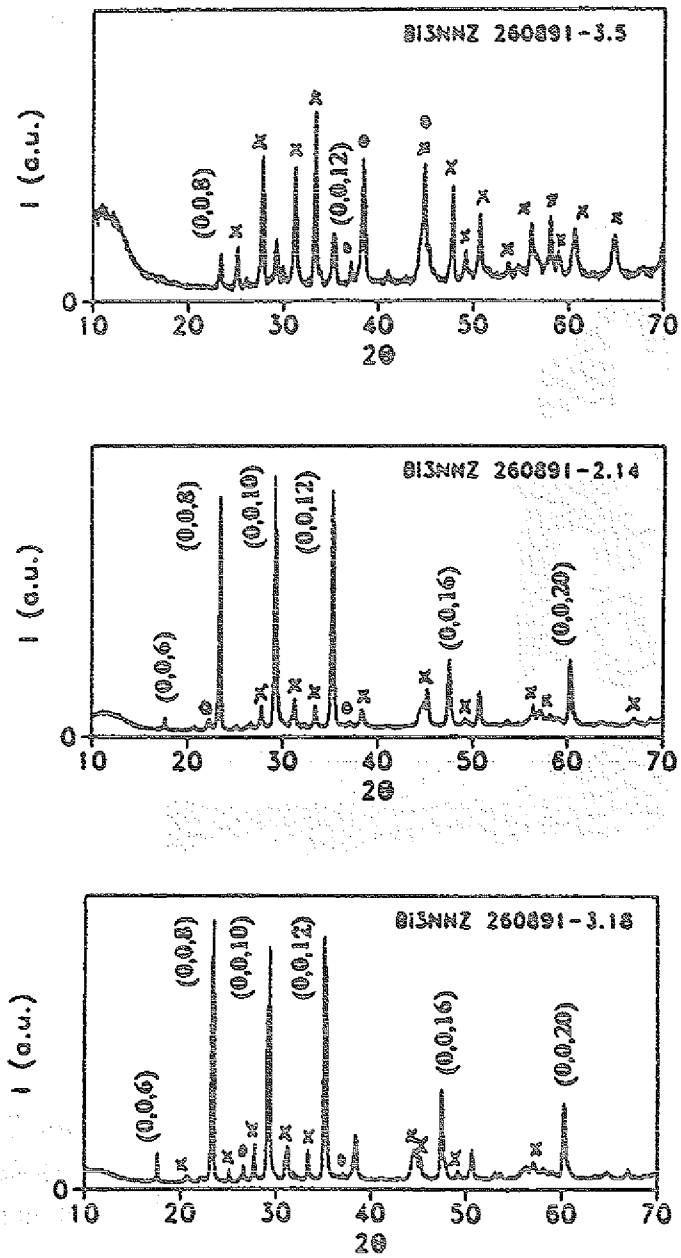


Abb. 51: *Röntgendiffraktogramme unterschiedlich stark texturierter $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Schichten; Cu-K_α-Strahlung; (x) $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$; (●) Substrat; (o) Fremdphase; Die (0,0,l)-Reflexe des $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ sind indiziert.*

Aufschluß darüber, ob sich diese Textur auch auf tiefer liegende Bereiche der Schicht erstreckt, geben zum einen die Querschliffe: Eine durchgehende Textur ist in diesen nicht erkennbar. Zum anderen müßte, wenn es sich tatsächlich um einen Oberflächeneffekt handelt, die beschriebene Erhöhung des Verhältnisses von I(0,0,10)/I(0,2,0) verschwinden, wenn die texturierte

Oberflächenschicht abgeschliffen und die Probe erneut mittels Röntgenbeugungsanalyse untersucht wird. Dies ist in der Tat der Fall. Die folgenden Betrachtungen zum Grad der Textur beziehen sich daher nur auf diesen Oberflächenbereich.

In den untersuchten Proben werden Intensitätsverhältnisse zwischen 0.2 (untexturiert) und 60 beobachtet. Wie die Abbildung 52 zeigt, ergibt sich bei Temperaturen unterhalb 900 °C nur ein geringes Intensitätsverhältnis. Gleiches gilt für Temperaturen oberhalb 950 °C und sehr hohe Bewegungsgeschwindigkeiten.

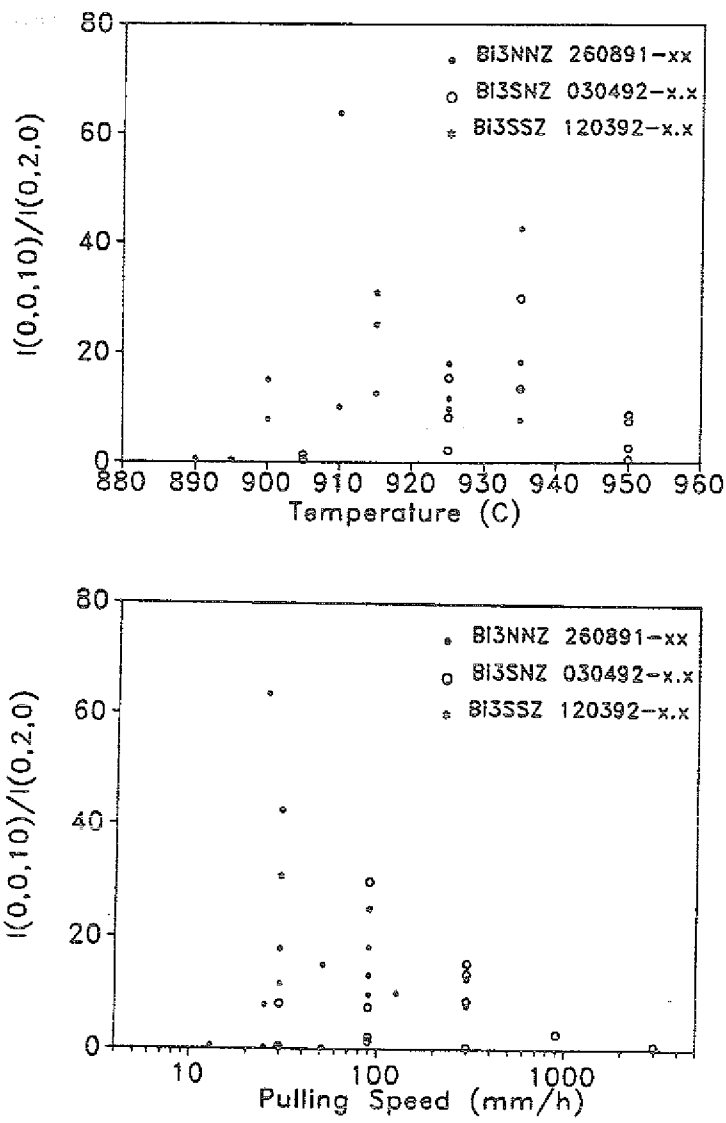


Abb. 52: *Intensitätsverhältnis I(0,0,10)/I(0,2,0) in Abhängigkeit von Temperatur (oben) und Bewegungsgeschwindigkeit (unten) bei der Schmelztexturierung*

Weiterhin zeigt die Abbildung 52 eine Tendenz zu höheren Intensitätsverhältnissen bei niedrigeren Bewegungsgeschwindigkeiten. Das bedeutet nach dem oben definierten semiquantitativen Kriterium, daß der Grad der Textur der Oberfläche zunimmt. Wegen der oben beschriebenen Stabilitätsprobleme des Schicht-Substrat-Verbundes bei kleineren Abkühlraten konnten geringere Bewegungsgeschwindigkeiten mit diesem Schicht-Substrat-Verbund jedoch nicht untersucht werden.

Darüberhinaus hat sich an plasmagespritzten Bi 3212-Schichten auf Silbersubstraten herausgestellt, daß selbst bei wesentlich geringeren Abkühlraten (etwa fünfzigmal geringer), die hierbei realisierbar sind, die Textur auf die oberste Schicht (ca. 50 µm) der Probe begrenzt bleibt. Warum dies so ist, konnte bislang nicht geklärt werden. /Asc92/

An den beschriebenen Proben wurden Widerstandsmessungen durchgeführt. Die Messungen erfolgten zum einen auf der texturierten Oberfläche. Dabei zeigen alle Proben unabhängig von den verwendeten Texturierungsparametern ein metallisches Verhalten bis 100 K und ein T_{conset} von etwa 92 K. Trägt man das T_{czero} gegen den Grad der Textur nach obigem Kriterium auf, so erkennt man eine Zunahme der kritischen Temperatur mit steigendem Grad der Textur (Abb. 53).

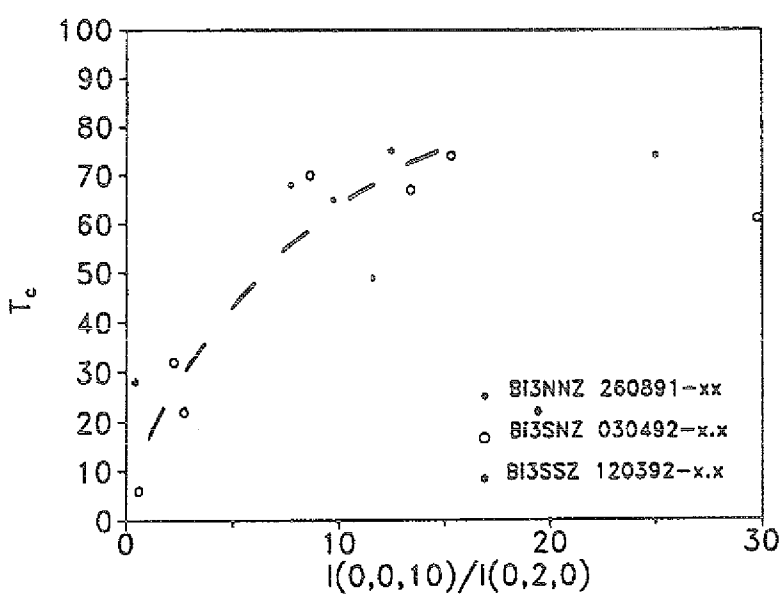


Abb. 53: *Kritische Temperatur T_c als Funktion des Texturierungsgrades*

Zum anderen wurden die Oberflächen schon vor der Widerstandsmessung für eine spätere Messung der kritischen Stromdichte j_c poliert. Dabei wurde der texturierte Teil der Schicht im wesentlichen abgetragen. Bei der Messung des verbleibenden Teils konnten systematische Unterschiede bezüglich der Spruntemperatur T_{czero} festgestellt werden. Proben, die bei Temperaturen unterhalb 915 °C unabhängig von der Bewegungsgeschwindigkeit oder bei 950 °C und Bewegungsgeschwindigkeiten oberhalb 90 mm/h behandelt wurden, zeigen eine Übergangstemperatur von 30 K und ähneln damit in ihrem Widerstandsverhalten den getemperten Proben (Beispiele siehe Abb. 54, unten).

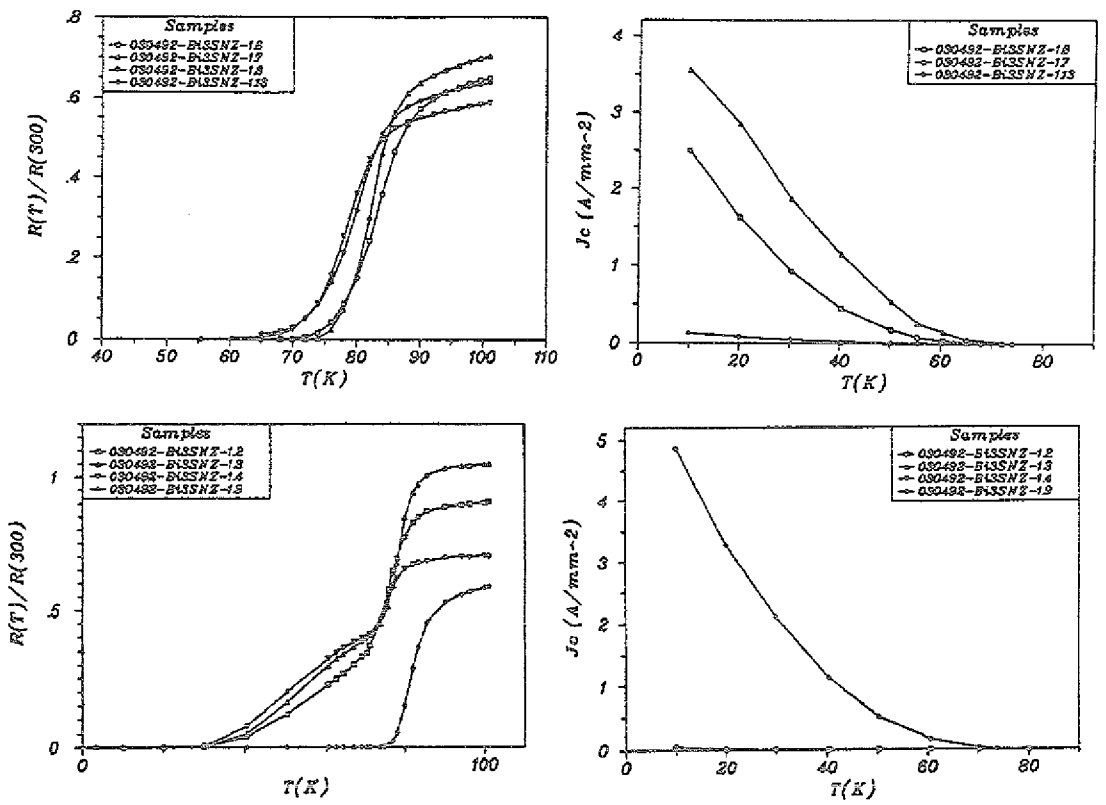


Abb. 54: *Widerstands- (R(T)) und Stromdichtemessungen (j_c) für schmelztexturierte Proben; 1.2: 905°C, 300 mm/h; 1.3: 905°C, 30 mm/h; 1.4: 905°C, 90 mm/h; 1.9: 925°C, 90 mm/h; 1.6: 925°C, 300 mm/h; 1.7: 935°C, 300 mm/h; 1.8: 935°C, 90 mm/h; 1.13: 950°C, 900 mm/h;*

Bei den Proben, die bei Temperaturen zwischen 915 °C und 935 °C und Bewegungsgeschwindigkeiten von 90-300 mm/h nachbehandelt wurden, liegen die Übergangstemperaturen bei 70-72 K (Beispiele siehe Abb. 54, oben).

Da der texturierte Teil der Schicht vor der Messung entfernt wurde, können die verbesserten Eigenschaften nur mit dem erhöhten Kornwachstum erklärt werden.

An diesen Proben wurden auch Messungen der kritischen Stromdichte j_c durchgeführt (Beispiele siehe Abb. 54). Teilt man die Proben nach den erreichten Stromdichten in drei Gruppen ($j_c = 0$ A/mm^2, $j_c < 0.5$ A/mm^2, $j_c > 0.5$ A/mm^2), so kann man ein Pseudo-Phasendiagramm für das Auftreten von Supraleitung in den schmelztexturierten Proben erstellen (Abb. 55). Bei zusätzlicher Berücksichtigung der Ergebnisse der übrigen Untersuchungsmethoden (Gefügeuntersuchungen, Röntgenbeugungsanalyse, Widerstandsmessungen) kann man den Parameterbereich angeben, in dem mit der Schmelztexturierung die besten Resultate erzielt wurden (Abb. 55, umrandeter Bereich).

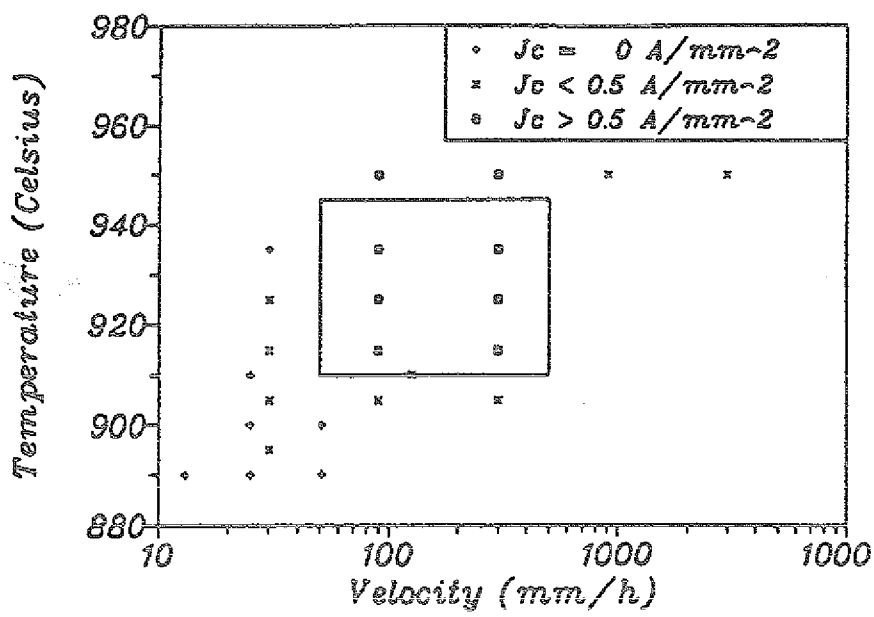


Abb. 55: *Pseudo-Phasendiagramm für das Auftreten von Supraleitung in schmelztexturierten Proben*

Die schmelztexturierten Schichten erreichen somit Stromdichten von 500 A/cm^2 (10 K, 0 T) (Texturierungsparameter: 925 °C, 90 mm/h; siehe Abb. 54). Damit konnte die Stromtragfähigkeit durch die Schmelztexturierung verbessert werden. Die erreichten Werte bleiben jedoch weit hinter der Erwartung zurück.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Hochtemperatursupraleiter-Dickschichten aus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ konnten mittels Plasmaspritzen hergestellt werden. Da das Plasmaspritzen ein Pulververarbeitungsverfahren ist, ergibt sich die Notwendigkeit, geeignete Pulver für dieses Verfahren auszuwählen.

Frühere Arbeiten kamen zu dem Schluß, daß ein möglichst homogenes, supraleitendes Ausgangspulver die besten Voraussetzungen für gute Supraleitereigenschaften der Funktionsschicht bietet. /WEB91, ROH90/

Im Gegensatz dazu zeigt diese Arbeit, daß bedingt durch das Aufschmelzverhalten der verwendeten Verbindungen und der damit verbundenen Elementverluste während des Plasmaspritzens nicht die Phasenreinheit des verwendeten Pulvers ausschlaggebend ist sondern seine Stöchiometrie. Dabei sind die genannten Elementverluste zu berücksichtigen, das heißt, beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ist ein Kupfer- und beim $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ein Wismutüberschuß notwendig.

Da zudem die Schichten nach dem Spritzen auch bei Verwendung eines supraleitenden Ausgangspulvers im wesentlichen amorph und nicht supraleitend sind, müssen sie nachbehandelt werden, um die jeweilige supraleitende Verbindung wiederherzustellen. Die Verwendung eines supraleitenden Ausgangspulvers ist also nicht notwendig.

Unter Berücksichtigung der Reaktionen des Substratmaterials mit der Supraleiterschicht, die während der verschiedenen Nachbehandlungsverfahren auftreten, kommt der Auswahl geeigneter Substrate ebenso große Bedeutung zu wie der des Pulvers. Die üblichen Konstruktionswerkstoffe sind auf diesem Hintergrund betrachtet höchstens bedingt geeignet.

Werden die Schicht-Substrat-Verbunde nach dem Plasmaspritzen mittels Tempern nachbehandelt, so können haltbare und funktionsfähige Schicht-Substrat-Verbunde aus reinen Nickel-Substraten mit Nickel-Haftgrund und $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ hergestellt werden.

Eine Diffusionsbarriere aus 8%-yttriumstabilisiertem Zirkonoxid, die die unerwünschten Diffusionsvorgänge bei chrom- oder eisenhaltigen Substraten unterdrücken würde, kann wegen der auftretenden Rißbildung beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ nicht verwendet werden. Beim $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ist dies jedoch

möglich, so daß auch chrom- und eisenhaltige Substrate verwendet werden können.

Soll als Nachbehandlung eine Schmelztexturierung erfolgen, um die kritische Stromtragfähigkeit zu erhöhen, so gibt es für das $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bislang kein geeignetes Substratmaterial.

Beim $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ können die genannten Konstruktionsmaterialien mit ZrO_2-Diffusionsbarriere in begrenztem Rahmen verwendet werden. Bei sehr kleinen Abkühlraten, das bedeutet, bei einer thermischen Behandlung über einen großen Zeitraum, ist dieser Schicht-Substrat-Verbund allerdings auch nicht mehr anwendbar.

Bei den Nachbehandlungsverfahren ist das Tempern das schonendere für den Schicht-Substrat-Verbund. Die Anforderungen bezüglich der Oxidationsbeständigkeit des Substratmaterials sind aufgrund der niedrigeren Temperaturen geringer als bei der Schmelztexturierung. Auch die auftretenden Reaktionen mit dem Substratmaterial sind weniger stark.

Die mit Hilfe des Temperns erreichten supraleitenden Eigenschaften der Funktionsschicht sind geringfügig schlechter als die polykristallinen Vollmaterials ohne Textur. Limitierende Faktoren für die supraleitenden Eigenschaften sind im wesentlichen der hohe Korngrenzenanteil und die Bildung von Rissen. Mangelnde Reinphasigkeit und Reaktionen mit dem Substratmaterial konnten durch die Wahl geeigneter Schicht-Substrat-Verbunde reduziert werden.

Die Schmelztexturierung hat sich als geeignetes Nachbehandlungsverfahren zur Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften plasmagespritzter Schichten erwiesen. Bislang konnte eine Textur aber nur in einer Oberflächenschicht erzielt werden. Die supraleitenden Eigenschaften der Funktionsschicht konnten durch die Schmelztexturierung aber dennoch verbessert werden; dies ist jedoch im wesentlichen auf das bessere Kornwachstum und die damit verbundene Verringerung des Korngrenzenanteils zurückzuführen.

Die bislang erzielten Stromdichtewerte reichen für Anwendungen im Bereich supraleitender Bänder zwar noch nicht aus; für großflächige, magnetische Abschirmungen ergeben sich jedoch Einsatzmöglichkeiten.

Von elementarer Bedeutung für weitere Arbeiten ist die erfolgreiche Suche nach geeigneten Substratmaterialien. Diese dürfen einerseits nicht mit den Supraleitern reagieren; andererseits müssen sie den extremen Anforderungen, das heißt, langen Verweilzeiten bei hoher Temperatur und in oxidierender Atmo-

sphäre, gewachsen sein. Die Auswahl geeigneter Materialien wird dabei auch unter dem Gesichtspunkt wirtschaftlicher Erwägungen zu sehen sein.

Das Plasmaspritzen von Hochtemperatur-Supraleitern wird außerdem mit anderen Verfahren, zum Beispiel elektrophoretischer Abscheidung für magnetische Abschirmungen und "Powder in Tube" für supraleitende Bänder, in Konkurrenz treten müssen.

Anhang

A. Literaturhinweise

ARE91 *R. H. Arendt, M. F. Garbauskas, C. A. Meyer, F. J. Rotella, J. D. Jorgensen, R. L. Hitterman;*
Physica C 182 (1991), 73-78

ASC92 *W. Aschern;*
persönliche Mitteilung

BED86 *J. G. Bednorz, K. A. Müller;*
Z. Phys. B 64 (1986), 189 f

BOC89 *J. Bock, E. Preisler;*
Sol. St. Comm. 72 (1989), no. 5, 453-458

BOC90 *J. Bock, E. Preisler;*
in:
"High-Temperature Superconductors - Materials Aspects" 1, S. 215-226;
Proceedings of the ICMC '90 Topical-Conference on Materials Aspects of High-Temperature Superconductors
Herausgeber: H. C. Freyhardt, R. Flükiger, M. Peuckert
Verlag DGM Informationsgesellschaft mbH, Oberursel

BUS90 *A. A. Bush, I. S. Dubenko, V. P. Sirotinkin, V. V. Zhurov, S. A. Ivanov;*
Superconductivity: Physics, Chemistry, Technology 3 (1990), no. 1, 148-152

CER88 Ceramic Source 4 (1988), T 103

FAR88 *W. E. Farneth, R. K. Bordia, E. M. McCarron III, M. K. Crawford, R. B. Flippen;*
Sol. St. Com. 66 (1988), 953

GOT90 *T. Goto, T. Aoki;*
Physica C **170** (1990), no. 5-6, 427-430

HER88 *H. Herman;*
Spektrum der Wissenschaft, Nov. 1988,

HER90 *H. Herman, H. Wang;*
"High Current Density of Y-Ba-Cu-O HTSC by Plasma Spraying and Texturerd Growth Process"
3. National Thermal Spray Conference 1990,
20.- 26. May 1990, Long Beach, USA

HEW90 *A. W. Hewat;*
Neutron News **1** (1990), no. 1, 28-34

HOV91 *H. Hoven;* persönliche Mitteilung

INC90 Materialzertifikat des Herstellers

JÄG91 *D. Jäger;* persönliche Mitteilung

JON89 *T. E. Jones, P. M. Thibado, W. C. McGinnis, R. D. Boss, J. W. Schindler, S. Oseroff;*
Physica C **162-164** (1989), 25-26

JOR87 *J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang und M. S. Kleefisch;*
Phys. Rev. B **36** (1987), no. 7, 3608-3616

KAM90 *G. W. Kammlott, T. H. Tiefel, S. Jin;*
Appl. Phys. Lett. **56** (1990), no. 24, 2459-2461

KAS90 *J. Kase, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich, N. Irisawa, T. Morimoto, H. Maeda;*
Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990), no. 7, L 1096-1099

KIJ88 *N. Kijima, H. Endo, J. Tsuchiya, A. Sumiyama, M. Mizuno, Y. Oguri;*
Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988), L 1852

KRA90 *H. Krauth;*
in: "Physics and Materials Science of High Temperature Superconductors", Proceedings of the NATO Advanced Study Institute;
Herausgeber: R. Kossowsky, S. Methfessel, D. Wohlleben;
Kluwer-Verlag, Dordrecht (Niederlande), 1990, S. 477-508

KUL90 *P. Kulkarni, S. K. Kulkarni, A. S. Nigavekar, S. K. Agarwal, V. P. S. Awana, A. V. Narlikar;*
Physica C **166** (1990), 530-534

MAE88 *A. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutumi, T. Asano;*
Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988), L 1207

MAE90 *A. Maeda, T. Yabe, S. Takebayashi, M. Hase, K. Uchinokura;*
Phys. Rev. B **41** (1990), no. 7, 4112-4117

MAN74 Datenblatt der Mannesmann Röhrenwerke

MOT89 *Y. Motoi, Y. Ikeda, H. Uwe, T. Sakudo;*
Physica C **162-164** (1989), 929-930

MUR89 *M. Murakami, M. Morita, K. Doi, K. Miyamoto;*
Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989), 1189-1194

NEI89 *R. A. Neiser;*
Doktorarbeit an der State University of New York in Stony Brook, 1989

ONN11 *H. K. Onnes;*
Comm. Leiden **120b** (1911)

PEN89 *O. Pena, A. Dinia, C. Perrin, A. Perrin, M. Sergent;*
Physica C **162-164** (1989), 1215-1216

PEU89 *M. Peuckert, W. Becker, J. Bock, B. Hettich, H.-W. Neumüller, M. Schwartz;*
Physica C **162-164** (1989), 893-894

PT 90 *N. N.;*
"Funktionelle Beschichtungen durch Plasmaspritzen", Plasmatechnik AG, Wohlen, Schweiz

ROA90 *B. Roas, L. Schultz, G. Saemann-Ischenko;*
Phys. Rev. Let. 64 (1990), no. 4, 479-482

ROH90 *S. Rohr, G. Eckard, U. Schläfer, I. Bächer, H. Vinzelberg, A. Teresiak, R. Müller;*
Verhandlungen der DPG, Frühjahrstagung Regensburg 1990, Festkörperphysik, TT 5.3

SCH90 *K. Schulze, P. Majewski, B. Hettich, G. Petzow;*
Z. Metallkde. 81 (1990), no. 11, 836-842

SUL88 *E. J. M. O'Sullivan, B. P. Chang;*
Appl. Phys. Letters 52 (1988), 1441-1443

SUM88 *A. Sumiyama, T. Yoshitomi, H. Endo, J. Tsuchiya, N. Kijima, M. Mizuno, Y. Oguri;*
Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988), L 541

TAR88 *J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, P. Barboux. D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. W. Hull, Y. LePage, N. Stoffel, M. Giroud;*
Phys. Rev. B 38 (1988), 8885

TSU89 *J. Tsuchiya, H. Endo, N. Kijima, A. Sumiyama, M. Mizuno, Y. Oguri;*
Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989), no. 11, L 1918-1921

VEI88 *M. Veit, J. Langen, M. Galffy, H. D. Jostarndt, A. Erle, S. Blumenröder, H. Schmidt, G. Güntherodt;*
Physica C 153-155 (1988), 900-901

WEB91 *T. Weber;*
Doktorarbeit RWTH Aachen, erschienen in:
Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr. 219
Düsseldorf: VDI-Verlag 1991

WIG76 Wiggin Alloy Company, Materialzertifikat

WU 87 *M. 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

YOS89 *Y. Yoshida, S. Kitahara, K. Togano, M. Yuyama, K. Inoue, H. Maeda, M. Funaki;*
Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989), no. 4, L 639-642

ZHA91 *W. Zhang, K. Osamura;*
Z. Metallkde. 82 (1991), no. 5, 408-415

B. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

123-Phase	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$; $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ und andere Sauerstoffgehalte
211-Phase	Y_2BaCuO_5
316L	Edelstahl; Zusammensetzung siehe Kap. 2
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
Bi 2201	$Bi_2Sr_2CuO_6$
Bi 2212	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$
Bi 2212-Schicht	Plasmaspritzschicht, die aus dem phasenreinen $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Pulver hergestellt wurde
Bi 2223	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$
Bi 3212-Schicht	Plasmaspritzschicht, die aus dem mehrphasigen Bi 3212-Pulver hergestellt wurde
BSCCO	Bi-Sr-Ca-Cu-O
EDX	Energiedispersive Röntgenspektralanalyse
EPMA	Electron-Probe-Micro-Analysis, Mikrosonde
ICP-OES	Optische-Emissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Argonplasma
In 600	Nickel-Basis-Legierung; Zusammensetzung siehe Kap. 2
IPS	Plasmaspritzen in inerter Atmosphäre bei hohen Drucken
$j_c(B, T)$	Kritische Stromtragfähigkeit in Abhängigkeit von Magnetischer Induktion und Temperatur

LM	Lichtmikroskop
LPPS	Plasmaspritzen in inerter Atmosphäre bei niedrigen Drucken
NiCr 80/20	Nickel-Chrom-Legierung mit 80 % Nickel und 20 % Chrom
Ni 200	Nickel-Basis-Legierung; Zusammensetzung siehe Kap. 2
Ni 75	Nickel-Basis-Legierung; Zusammensetzung siehe Kap. 2
R(T)	Ohmscher Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur
REM	Rasterelektronenmikroskop
ρ(300 K)	Spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur
SLPM	standard liter per minute
T_{conset}	Beginn des supraleitenden Übergangs
T_{czero}	Ende des supraleitenden Übergangs
V=x	Vergrößerung x-fach
VPS	Vakuumplasmaspritzen
YBCO	Y-Ba-Cu-O
YsZ, 8%-YsZ	yttriumstabilisiertes Zirkonoxid mit 8% Yttrium
ZCH	Zentralabteilung für Chemische Analysen des Forschungszentrums Jülich

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Angewandte Werkstofforschung des Forschungszentrums Jülich im Rahmen eines Brite-Euram-Projektes.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Hecker für die freundliche Aufnahme in seinem Institut sowie für sein beständiges wohlwollendes Interesse am Fortgang meiner Arbeit. Herrn Prof. Dr. E. El-Magd danke ich ebenfalls für das meiner Arbeit entgegengebrachte freundliche Interesse sowie für die Übernahme des Korreferates.

Dem Nachfolger von Herrn Prof. Dr. Hecker, Herrn Dr. D. Stöver, danke ich in seiner Eigenschaft als kommissarischem Institutsleiter.

Frau Dr. D. Jäger und den Herren Dr. H. P. Buchkremer und Dr. W. Malléner gilt ebenfalls mein Dank für ihre Unterstützung.

Weiterhin danke ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Brite-Euram-Projektes und der Zentralabteilung für Chemische Analysen des Forschungszentrums Jülich.

In Vertretung für die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des IAW, die auf vielfältige Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle Frau Romes und Frau Moitroux für die Photoarbeiten sowie Herrn Dipl.-Ing. Romes und Herrn Adamietz für die Unterstützung bei der Durchführung der Plasmaspritzversuche danken.

Last but not least, gilt mein Dank meinen Doktoranden-Kollegen, den Herren Dipl.-Min. W. Aschern und Dipl.-Min. H. Jansen, für die fruchtbaren Diskussionen und die angenehme Zusammenarbeit.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2784
Juni 1993
ISSN 0944-2952