FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

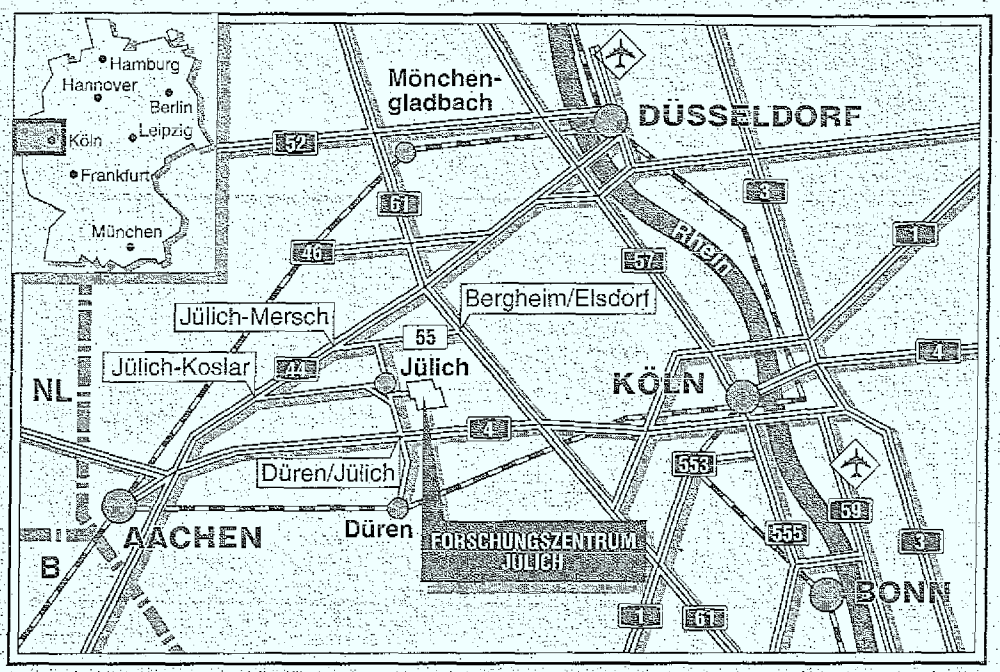


Institut für Werkstoffe der Energietechnik

Plasmagespritzte Hochtemperatur-supraleiter-Dickschichten auf metallischen und keramischen Substraten

Herstellung, Nachbehandlung, Mikrostruktur und Eigenschaften

Winfried Aschern



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3073
ISSN 0944-2952
Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-3073
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d



Plasmagespritzte Hochtemperatur-supraleiter-Dickschichten auf metallischen und keramischen Substraten

Herstellung, Nachbehandlung, Mikrostruktur und Eigenschaften

Winfried Aschern

Plasmagespritzte Hochtemperatursupraleiter-Dickschichten auf metallischen und keramischen Substraten- Herstellung, Nachbehandlung, Mikrostruktur und Eigenschaften

von

Winfried Aschern

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird die plasmaspritztechnische Herstellung von $YBa_2Cu_3O_7$- und $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Dickschichten auf keramischen und metallischen Substraten beschrieben. Vergleichend werden das Niederdruckplasmaspritzen und das atmosphärische Plasmaspritzen behandelt.

Nach dem Spritzprozeß sind die Schichten mehrphasig und nicht supraleitend. Eine thermische Nachbehandlung der Schichten ist erforderlich. Die spritztechnische Herstellung der Schichten und die Auswahl des Spritzpulvers erfolgt in Hinblick auf eine für die thermische Nachbehandlung optimale Mikrostruktur. Als Nachbehandlungsverfahren werden das Sintern in unterschiedlichen Atmosphären und das Schmelztexturierungsverfahren angewendet. Die mikrostrukturellen Änderungen nach den einzelnen Verfahrensschritten werden untersucht. Der Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und supraleitenden Eigenschaften wird diskutiert. Es werden geeignete Nachbehandlungsmethoden aufgezeigt, die an das jeweilige Substratmaterial angepasst sind.

Es wird die chemische und physikalische Wechselwirkung zwischen Schicht und unterschiedlichen Substraten untersucht. Dabei wird auch die Eignung von Zwischenschichten geprüft, die eine Wechselwirkung zwischen Substrat und Schicht während der thermischen Nachbehandlung verhindern sollen.

Anwendungsmöglichkeiten und -grenzen dieser Dickschichten werden diskutiert. Abschließend werden komplex geformte Substrate mit Hochtemperatursupraleiter-Dickschichten beschichtet. Diese Verbunde werden auf ihre Eignung als magnetische Schirmungskörper untersucht.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis 1
1. Einleitung 4
2. Supraleitung 6
3. Hochtemperatursupraleiter 9
3.1. $YBa_2Cu_3O_7$ 11
3.1.1. Kristallstruktur und verwandte Phasen 11
3.1.2. Sauerstoffdiffusion 13
3.1.3. Phasengleichgewichte 14
3.1.4. Thermische Dehnung 17
3.1.5. Grundlagen der Schmelztextur von $YBa_2Cu_3O_7$ 18
3.2. $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 21
3.2.1. Kristallstruktur 21
3.2.2. Phasengleichgewichte 22
3.2.3. Thermische Dehnung 27
3.2.4. Grundlagen der Schmelztextur von $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 28
4. Plasmaspritzen 30
4.1. Bisherige Untersuchungen zum Plasmaspritzen von Hochtemperatursupraleitern 33
5. Untersuchungsmethoden und experimentelle Einrichtungen 37
5.1. Röntgenbeugungsanalyse (RBA) 37
5.2. Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG) 38
5.3. Mikroskopie 38
5.3.1. Lichtmikroskopie 38
5.3.2. Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektralmikroanalyse (REM/EDX) 38
5.4. Partikelgrößenbestimmung 39
5.5. Chemische Analyse 39
5.5.1. Induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie (ICP/OES) 39
5.5.2. O, N, S und C-Bestimmung 39
5.6. Plasmaspritzen 39
5.7. Thermische Nachbehandlung 40
5.8. Supraleitende Eigenschaften 40

5.8.1. Widerstandsverhalten und kritische Stromdichte....40
5.8.2. Suszeptibilitätsmessungen....41
5.8.3. Magnetisches Schirmungsverhalten....41
6. Ziel der Untersuchungen....42
7. Ergebnisse $YBa_2Cu_3O_7$....43
7.1. Spritztechnische Herstellung....43
7.1.1. Spritzpulver....43
7.1.2. Spritzparameter und Mikrostruktur der Spritzschichten....46
7.2. Wiederherstellung der supraleitenden Eigenschaften....53
7.2.1 Auswahl der Substratwerkstoffe....53
7.2.2. Nachbehandlung unterhalb des Schmelzpunktes....56
7.2.2.1. Einfluß von Temperatur und Haltezeit....56
7.2.2.2. Einfluß der Spritzpulverstöchiometrie....62
7.2.2.3. Einfluß der Spritzatmosphäre....64
7.2.3. Schlußfolgerung: Nachbehandlung unterhalb des Schmelzpunktes....67
8. Schmelztexturierung der 123-Phase....68
8.1. Auswahl der Diffusionsbarrieren....68
8.2. Einfluß von Abkühlgeschwindigkeit, Gradient und Temperatur....75
8.3. Möglichkeiten zur Reduzierung der Risse in schmelztexturierten Schichten....83
8.4. Bewertung der Ergebnisse der Schmelztextur von $YBa_2Cu_3O_7$....85
9. Ergebnisse $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$....86
9.1. Spritztechnische Herstellung....86
9.1.1. Spritzpulver....86
9.1.2. Spritzparameter....89
9.1.2.1. Schichtherstellung mit dem 2212-Pulver....89
9.1.2.2. Schichtherstellung mit 3212-Spritzpulver....92
9.2. Untersuchungen zur Wiederherstellung der supraleitenden Eigenschaften....97
9.2.1. Thermische Analyse....97
9.2.2. Nachbehandlung der Spritzschichten....100
9.2.2.1. Nachbehandlung unterhalb des Schmelzpunktes....100
10. Schmelztexturierung der 2212-Phase....106
10.1. Mikrostrukturuntersuchungen....107

11. Verwendung plasmagespritzter HTSL 125
11.1. Magnetische Schirmung 127
11.1.1. Bewertung 134
12. Zusammenfassung und Ausblick 136
13. Literaturverzeichnis 140
Abkürzungen 147

1. Einleitung

Seit der 1986 mit dem Nobelpreis gewürdigten Entdeckung der oxidischen Supraleiter durch Müller und Bednorz setzte eine intensive Suche nach neuen Verbindungen mit höheren Sprungtemperaturen ein /Bed86/. Im Februar 1987 konnte im Zuge dieser Entwicklung mit dem $YBa_2Cu_3O_7$ erstmals eine Verbindung hergestellt werden, die mit 92 K oberhalb der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff (77 K) supraleitend ist /Wu87/. Flüssiger Stickstoff ist um eine Größenordnung preisgünstiger und einfacher zu handhaben. Gegenüber den konventionellen metallischen Supraleitern, die mit verflüssigtem Helium (4,2 K) gekühlt werden mußten, ließen diese neuen Hochtemperatursupraleiter (HTSL) aufgrund der entscheidend verbilligten Kühlung neue Einsatzmöglichkeiten erwarten.

Platzsparendere und einfachere Konstruktionen sind möglich, da die Stickstoff-vorkühlung der mit Helium gekühlten klassischen Supraleiter entfällt. So wurden hohe Erwartungen in die kommerziell vielversprechend erscheinenden Bereiche Energiekabel, Generatoren und Magnetfeld-Energiespeicherung gesetzt. Die praktische Durchsetzbarkeit hängt neben den Herstellungskosten entscheidend davon ab, ob sich die erforderlichen supraleitenden Eigenschaften unter mechanischer Belastung bei praktisch nutzbaren Probenabmessungen verwirklichen lassen. Ein großes Problem sowohl bei der Herstellung als auch im späteren Betrieb stellt die Sprödigkeit und geringe mechanische Festigkeit der keramischen HTSL dar /Agf91,Hoe91/.

Die Formgebung der HTSL ist ein Schlüsselproblem für zukünftige Anwendungen. Technische Anwendungsreife haben bislang einige Dünnschichtverfahren erlangt, mit denen die HTSL epitaktisch auf einkristalline Substrate abgeschieden werden. Die Haupteinsatzbereiche sind hierfür mikroelektronische Bauteile und Sensoren. Es können jedoch nur einkristalline Substrate begrenzter Abmessungen mit geringen Abscheidungsraten beschichtet werden /Hoe91/.

Die wohl größte Anwendungsbreite im kommerziell wichtigsten Bereich Energietechnik weisen die Supraleiter in Form von Dickschichten und Drähten auf. Das in dieser Arbeit behandelte Plasmaspritzen ermöglicht hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten und bei entsprechender Prozeßführung eine ausgezeichnete Haftung zwischen Substrat und Schicht. Bei Pulverfördermengen von bis zu 10 kg/h lassen sich Flächen von einigen m^2/h beschichten. Das zu den thermischen Spritzverfahren zählende Verfahren wird hauptsächlich zur Herstellung von Verschleißschutz- und Wärmedämmschichten verwendet. Es ist eines der wenigen Dickschichtverfahren, welches die Möglichkeit bietet, auch große und komplex geformte Bauteile zu beschichten. Die Schichtdicken können zwischen etwa 20 µm bis zu einigen Millimetern variiert werden. Das Plasmaspritzen bietet sich daher zur Herstellung von supraleitenden Bändern an. Bislang waren die technisch wichtigsten supraleitenden Charakteristika, nämlich die kritische Stromdichte in Abhängigkeit vom Magnetfeld und die Sprungtemperatur supraleitender Dickschichten, unabhängig vom Beschichtungsverfahren, unbefriedigend. Die Gründe dafür sind die Schicht-Substrat Wechselwirkung und das granulare Gefüge. Die Korngrenzen, Mikrorisse und isolierende Phasen an den Korngrenzen erlauben nur den Transport geringer Ströme. Zusätzlich ist die Stromtragfähigkeit, ebenso wie andere physikalische Eigenschaften in den HTSL, aufgrund der ausgeprägten Zweidimensionalität der Schichtstruktur stark anisotrop.

Durch Verwendung von Schmelztexturierungsverfahren konnte die kritische Stromdichte aufgrund der verbesserten Kornkontakte und der gewünschten Orientierung der Kristalle in

Richtung der höheren Stromtragfähigkeit entscheidend verbessert werden. Diese liegt nur noch wenig unter dem für viele technische Anwendungen geforderten Werten. Dieses Verfahren konnte sowohl bei Vollmaterial für die Verbindung $YBa_2Cu_3O_7$ als auch bei Dickschichten für die supraleitende Verbindung $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ erfolgreich angewendet werden /Jin88, Kas90/.

In dieser im Rahmen eines Brite-Euram Projektes durchgeführten Arbeit wird die plasmaspritztechnische Verarbeitung der keramischen Supraleiter $YBa_2Cu_3O_7$ und $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ untersucht. Dies wird in Hinblick auf eine für die thermische Nachbehandlung optimale Mikrostruktur durchgeführt. Dazu finden kommerzielle Spritzpulver Verwendung, die durch geeignete Zusätze chemisch und mineralogisch variiert werden. Eine Nachbehandlung der Spritzschichten ist erforderlich, da das Pulver bei dem Spritzvorgang aufgeschmolzen wird und durch den Abschreckvorgang auf dem Substrat als mehrphasige, teilweise amorphe Schicht vorliegt /Nei89/. Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist die Optimierung der Nachbehandlung der so hergestellten Dickschichten zur Erzielung besserer supraleitender Eigenschaften. Dabei wird das Sintern unterhalb des Schmelzpunktes und das Schmelztexturierungsverfahren angewendet. Die $YBa_2Cu_3O_7$-Schichten werden vergleichend über Niederdruckplasmaspritzen und über atmosphärisches Plasmaspritzen hergestellt. Die $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Schichten werden über Niederdruck-plasmaspritzen produziert. Die mikrostrukturellen Änderungen vom Ausgangspulver über die Spritzschicht bis zur nachbehandelten Schicht werden untersucht. Der Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und supraleitenden Eigenschaften wird diskutiert.

Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität und zur besseren Handhabbarkeit werden metallische Konstruktionswerkstoffe als Substratmaterial verwendet. Dem Substrateinfluß kommt bei der thermischen Nachbehandlung eine entscheidene Bedeutung zu. Schon durch geringen Einbau von metallischen Fremdelementen in die supraleitende Phase und durch eine Verschiebung der Stöchiometrie infolge chemischer Grenzflächenreaktion kann es zu einer deutlichen Änderung der supraleitenden Eigenschaften kommen. Daher wird in dieser Arbeit auch die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und der Schicht, sowie die Eignung diffusionshindernder Zwischenschichten untersucht.

Abschließend wird die potentielle Anwendung der so hergestellten HTSL unter Berücksichtigung ihrer supraleitenden Eigenschaften behandelt. Es wird die Eignung der supraleitenden Dickschichten als magnetisches Abschirmungsmaterial anhand von plasmage-spritzten Prototypen untersucht.

2. Supraleitung

Das gemeinsame Charakteristikum aller Supraleiter ist der bei einer materialspezifischen Temperatur Tc oberhalb des absoluten Nullpunktes auftretende diskontinuierliche Abfall des Widerstandes auf einen nicht meßbar kleinen Wert. Es kommt also nicht, wie im metallischen Zustand, zu verlustbehafteten Stößen zwischen Elektronen und Gitter.

Die für metallische Supraleiter allgemein annerkannte Theorie wurde von Bardeen, Cooper und Schrieffer entwickelt (BCS-Theorie). Diese Theorie basiert auf gekoppelte Phonon-Elektron Wechselwirkungen. Hiernach ist die Beeinflußung des Gitters durch ein Leitungselektron bei Unterschreiten der Sprungtemperatur größer als die Wärmebewegung des Gitters, die das Elektron behindert. Das Gitter wird "polarisiert". Dadurch wird die Bewegung eines zweiten Leitungselektrons beeinflußt. Es entsteht ein effektives Anziehungspotential zwischen den beiden Elektronen, das größer ist als die abstoßende elektrostatische Kraft. Die durch diese Elektron-Phonon Wechselwirkung entstehenden Elektronenpaare, sogenannte Cooper-Paare, bilden den Zustand kleinstmöglichster Energie und bleiben daher in diesem Zustand (der mittlere Abstand zwischen den Elektronen des Cooper-Paares wird als Kohärenzlänge bezeichnet, bei den metallischen Supraleitern 100-1000 nm). Die zur Trennung des Cooper-Paares und damit zur Aufhebung des supraleitenden Zustandes nötige Energie kann durch Temperaturerhöhung oberhalb Tc, Überschreiten eines kritischen Magnetfeldes Bc, oder einer kritischen Stromdichte Jc bewirkt werden. Diese kritischen Parameter sind voneinander abhängig. Je kleiner die Temperatur, desto größer ist Jc (B). Das durch einen Transportstrom induzierte Magnetfeld kann dabei ohne ein angelegtes Magnetfeld das kritische Magnetfeld überschreiten.

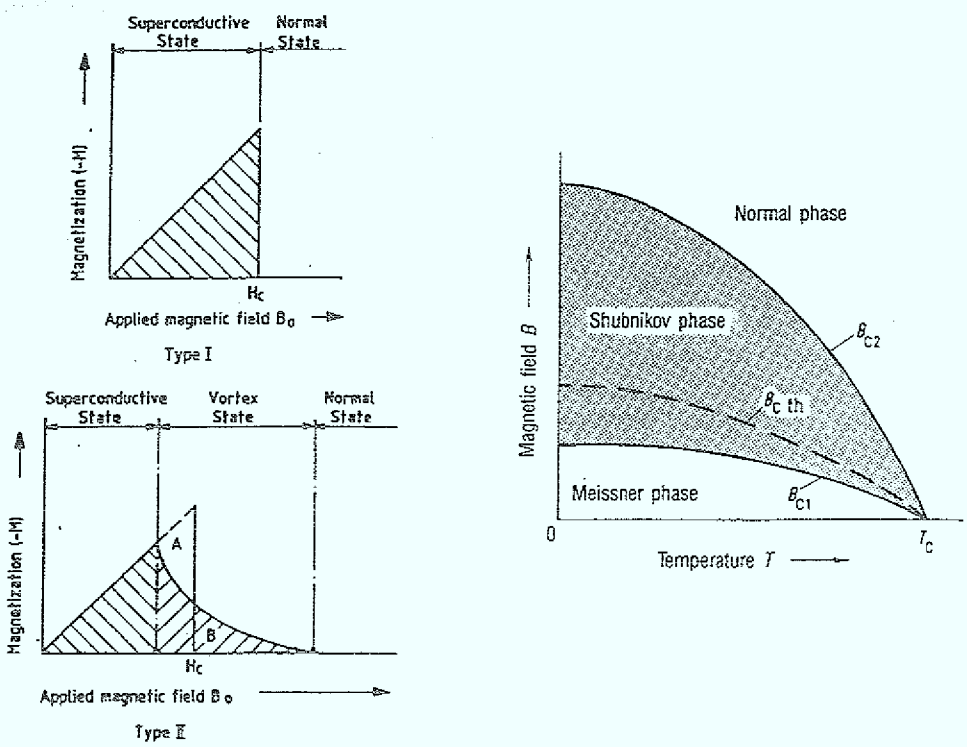


Abb. 1: Links: Verhalten von Supraleitern 1. Art (oben) und 2. Art (unten) im Magnetfeld. Rechts: B-T Zustandsdiagramm eines Supraleiters 2. Art /Buc91/.

Nach ihrem Verhalten in einem äußeren Magnetfeld unterscheidet man Supraleiter 1. und 2. Art, was sich mit dem Magnetisierungsverhalten in Abhängigkeit vom Magnetfeld darstellen läßt (Abb. 1). Fast alle reinen Metalle sind Supraleiter 1.Art. Die Supraleiter sind ideale Diamagnete. Im supraleitenden Zustand wird der magnetische Fluß bis auf eine geringe Oberflächenschicht (Eindringtiefe λ) vollständig aus dem Inneren des Leiters verdrängt (Meißner-Ochsenfeld-Effekt). Bei Supraleitern 1. Art bricht oberhalb der kritischen magnetischen Flußdichte B_c die magnetische Abschirmwirkung zusammen und das Material geht sprunghaft in den normalleitenden Zustand über, was thermodynamisch eine Umwandlung 1. Art darstellt.

Die Supraleiter 2. Art, zu denen auch die Hochtemperatur-Supraleiter gehören, sind bis zur unteren kritischen Flußdichte B_{c1} ebenfalls ideal diamagnetisch (Meißner-Phase). Oberhalb B_{c1} gehen sie über einen größeren Magnetfeldstärkebereich bis zu B_{c2} in einen Mischzustand zwischen Supraleitung und Normalleitung über (Shubnikov-Phase). In diesem Feldstärkebereich dringt der magnetische Fluß in Form von dünnen Flußschläuchen in der Größe eines Flußquantums reversibel parallel zum angelegten Feld in den Leiter ein, ohne daß dieser seine supraleitenden Eigenschaften dadurch unstetig verliert (Umwandlung 2. Art). Die Matrix zwischen den eingedrungen Flußschläuchen bleibt supraleitend. Die Kerngebiete der Flußschläuche sind normalleitend. Die Parameter B_{c1} und B_{c2} sind temperaturabhängig. (Abb. 1).

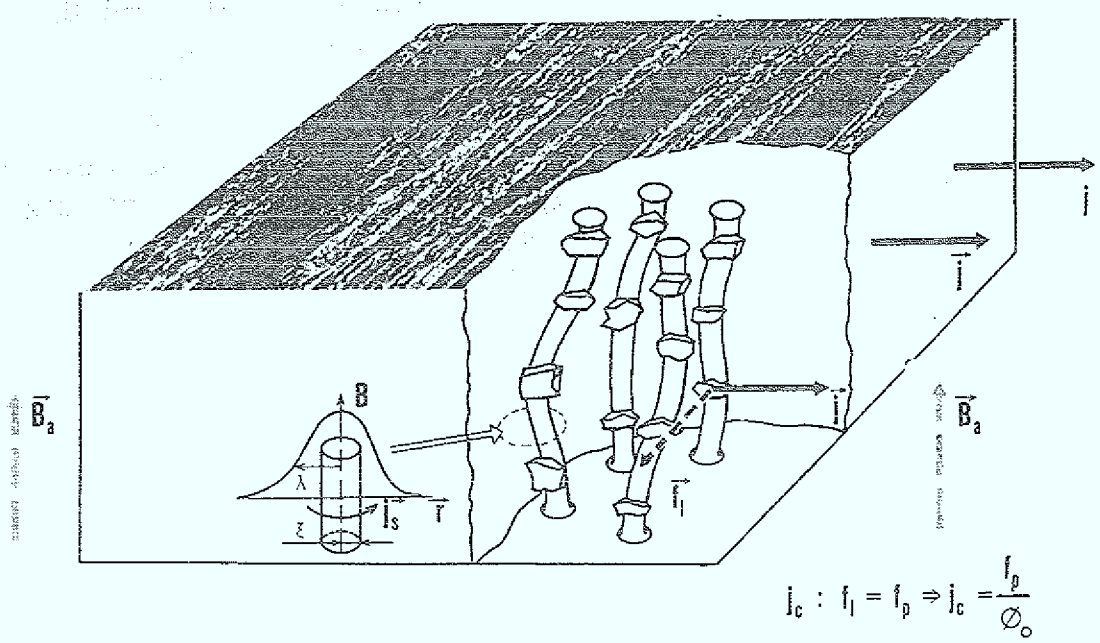


Abb. 2: Einwirkung des Transportstromes auf die Flußschläuche im Supraleiter 2.Art. Die Flußschläuche sind parallel zum angelegten Feld Ba ausgerichtet. Übersteigt die Lorentzkraftdichte f_l die Verankerungskraftdichte f_p, so wandern die Flußfäden in Richtung der Lorentzkraft. Bei $f_p=f_l$ ist die Grenze des verlustlosen Stromtransportes erreicht /Agf91/.

Die eingedrungenen Flußschläuche bilden ein sogenanntes Flußschlauchgitter. Jeder Flußschlauch ist von zirkularen Suprasträmen umgeben, die die supraleitende Matrix

magnetisch abschirmen (ähnlich wie die Oberflächenschicht bei den Supraleitern 1. Art). Bei zunehmender Feldstärke nimmt auch die Anzahl der normaleitenden Flußschläche zu, bis kontinuierlich der normalleitende Zustand erreicht wird. Auf jeden Flußschlauch wirkt aufgrund des angelegten Feldes und der Transportstromdichte eine Lorentzkraftdichte, die senkrecht zum Strom und zum Magnetfeld gerichtet ist. Sobald diese Lorentzkraftdichte die Verankerungskraftdichte übersteigt, beginnen die Flußschläuche durch den Leiter in Richtung der Lorentzkraft zu wandern. Diese Bewegung ist mit einer Energiedissipation verbunden, wodurch elektrische Verluste entstehen (Abb.2).

Durch Einbau geeigneter Haftzentren, sogenannter Pinning-Zentren, kann die Verankerungskraftdichte deutlich erhöht werden. Die Flußschläuche können durch Einbringen von Leerstellen, Fehlstellen oder Ausscheidungen verankert werden. Diese Störstellen müssen bei den klassischen metallischen Supraleitern idealerweise eine Ausdehnung von etwa 5-10 nm aufweisen.

So konnten bei dem aufgrund der guten Verarbeitbarkeit technisch wichtigsten Supraleiter NbTi, der eine kritische Temperatur von 10 K aufweist, kritische Magnetfelder von 12 Tesla (4,2 K) erreicht werden. Die durch optimierte Verformungs- und Glühschritte hergestellten, bis zu mehreren Kilometer langen Drähte aus NbTi weisen bei 10 T Stromdichten von 100000 A/cm^2 auf, was für viele technische Anwendungen ausreichend ist. Die klassischen Supraleiter, die höhere Sprungtemperaturen und höhere kritische Stromdichten aufweisen, wie z. B.: Nb_3Sn mit einem T_c von 18 K und B_{c2} von 25 T (4,2 K), sind aufgrund ihrer Sprödigkeit und geringen mechanische Belastbarkeit problematischer verarbeitbar. Es werden jedoch Hochfeldmagnetspulen (bis zu 20 T) aus diesem Material durch geeignete Herstellungsverfahren kommerziell produziert.

1971 wurden die sogenannten Chevrelphasen der allgemeinen Zusammensetzung $M_xMo_6S_8$ (M: Metall, S: Schwefel oder Selen) entdeckt. Die Vertreter $PbMo_6S_8$ und $SnMo_6S_8$ weisen Sprungtemperaturen von 15 K und ein extrem hohes B_{c2} von 50-60 T auf. Die Drahtherstellung mit Längen von 100 Metern ist bei diesem keramikähnlichen Material aufgrund der hohen Sprödigkeit noch nicht gelungen /Buc91, Agf91/.

3. Hochtemperatursupraleiter

Mit der Entdeckung der Supraleitung im La-Ba-Cu-O System konnte erstmals Supraleitung oberhalb von 25 K beobachtet werden /Bed 86/. Mit $SEBa_2Cu_3O_7$ (SE = Y oder andere Seltene Erden außer Pr) wurde ein Verbindungstyp entwickelt, dessen Sprungtemperatur mit 95 K weit über dem nach der BCS-Theorie vorausgesagten maximalen Wert von 40 K lag.

Mittlerweile wurde eine Vielzahl von supraleitenden oxidischen Verbindungen hergestellt, die untereinander strukturelle Verwandschaften aufzeigen. Die Strukturen der Hochtemperatursupraleiter (HTSL) basieren alle auf der Perovskitstruktur der allgemeinen Zusammensetzung ABO_3. In der ideal kubischen Struktur werden die größeren A-Kationen kubooktaedrisch von 12 Sauerstoffionen umgeben, die kleineren B-Kationen werden vom Sauerstoff oktaedrisch koordiniert, wobei es zu einer dreidimensionalen BO_6 Eckenverknüpfung kommt. Diese dreidimensionale Oktaederverknüpfung (CuO_6) ist bei den HTSL jedoch nicht vorhanden. Typisch ist das Vorhandensein von zweidimensionalen Cu-O Ebenen, in denen das Cu-Ion annähernd quadratisch planar oder verzerrt pyramidal koordiniert wird (CuO_4). Dies hat eine deutliche Anisotropie der Eigenschaften zur Folge hat. In den HTSL tritt üblicherweise eine Mischung aus Cu^{2+} und Cu^{3+} Ionen auf. Die Strukturen der schichtartigen HTSL lassen sich nach Raveau aus Wechsellagerungen von perovskit- und steinsalzartigen Lagen ableiten /Rav91/:

$(ABO_3)_m\,(AO)_n$ m: Anzahl der perowskitartigen Schichten

n: Anzahl der steinsalzartigen Schichten

Für Cuprate mit Sauerstoffdefizit gilt:

$(ACuO_{3-x})_m\,(AO)_n$

Die hier behandelten Phasen (fett) lassen sich in das Schema einordnen:

m	n	Summenformel	oxidische Supraleiter	
3	0	ABO_3	$\mathbf{YBa_2Cu_3O_{7-\delta}}$	mit Y,Ba = A
1	0		$SrTiO_{3-\delta}$	
1	0		$(Ba,K)BiO_{3-\delta}$	
1	1	A_2BO_4	$La_{2-x}Ba_xCuO_4$	
1	3	A_4BO_6	$Bi_2(Sr,Ca)CuO_6$	
2	3	$A_5B_2O_8$	$\mathbf{Bi_2Sr_2CaCu_2O_8}$	
3	3	$A_6B_3O_{12}$	$Bi_2(Sr,Ca)_4Cu_3O_{10}$	
3	3		$Tl_2(Ba,Ca)_4Cu_3O_{10}$	

Die HTSL sind extreme Supraleiter 2. Art mit sehr kleinen kritischen Feldern B_{c1} (etwa 0,01 T (77K) 123-Phase) und sehr hohen Feldern B_{c2} (etwa 100 T (77K)) 123-Phase)

Die HTSL weisen eine sehr niedrige Kohärenzlänge ξ der Cooper-Paare auf, so z. B. die 123-Phase etwa 25 A für ξ_{ab} und etwa 5 A für ξ_c (damit deutlich geringer als der c-Achsenparameter) /Bra92/. Die Eindringtiefe ist (etwa 2000 A parallel a,b für die 123-Phase) sehr hoch. Die Supraleiter im Bi- und Tl-System sind noch deutlich anisotroper, so z. B. die 2212-Phase mit ξ_{ab}=31 A, ξ_c=4 A (bei einer c-Achse von etwa 30 A). Die Bi-Supraleiter zeigen eine Anisotropie von 10^3 für Jc (ab) / Jc (c) bei Temperaturen kurz unterhalb Tc /Mar89/. Das Verankerungspotential ist bei allen HTSL bei 77 K sehr klein. Durch thermisch aktivierte Flußlinienentankerung tritt bei T>0 K schon unterhalb des kritischen Stromes Jc Flußlinienkriechen auf. In konventionellen Supraleitern spielt dieser Effekt kein Rolle /Bra92/. Die höhere Betriebstemperatur und die kleinere Verankerungsenergie pro Strecke sind der Grund für das thermisch aktivierte Losreißen der Flußlinien. Die Verankerungsenergie ist klein, da die Kohärenzlänge der Cooper-Paare und somit der Radius des verankerten Flußlinienkerns sehr klein ist.

Gerade bei den HTSL im Bi und Tl-System mit der ausgeprägten Schichtstruktur wirkt sich dieses extrem aus. Die Flußlinie setzt sich hier aus einzelnen Punktwirbeln zusammen (sogenannte "pancake vortices"), welches zweidimensionale Wirbel im Suprastrom einer CuO-Schicht sind. Die supraleitenden CuO-Schichten sind über den Josephson-Effekt nur schwach elektrisch miteinander gekoppelt. Auch die magnetische Wechselwirkung der Punktwirbel ist in den verschiedenen Schichten schwach. Die Aktivierungsenergie zum Losreißen entspricht dann der sehr kleinen Haftenergie eines einzelnen Punktwirbels. Daher kommt es sogar bei tiefen Temperaturen zu einem kleinem Widerstand, der erst bei Anlegen des Magnetfeldes parallel zu den CuO-Ebenen verschwindet, da dann alle Flußlinienkerne zwischen zwei CuO-Schichten liegen und fest verankert sind /Bra92/.

Aufgrund der äußerst geringen Kohärenzlänge ist bei den HTSL ein deutlicher Einfluß von Defekten, Korngrenzeffekten, Fremdphasen und Rißbildung, also der Kopplung der supraleitenden Körner (als "weak links" bezeichnet) vorhanden, die als Josephson Kontakte wirken. Zusätzlich ist aufgrund der extremen Anisotropie die Kornorientierung von entscheidender Bedeutung. **Die Qualität der HTSL setzt sich aus den intrakristallinen und durch Kontaktstellen zwischen den Kristallen verursachten interkristallinen Eigenschaften zusammen. Einkristalle und polykristalline Vollkörper, sowie texturiertes Vollmaterial weisen deutlich unterschiedliche Materialeigenschaften auf.**

Die Entwicklungstendenz der HTSL geht dahin, neue Verbindungen höherer Sprungtemperatur zu suchen. Der Rekord liegt derzeit bei 133 K für die $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$ Verbindung, deren Sprungtemperatur durch Druckausübung von 150 Kbar auf 150 K erhöht werden kann /Chu93/. Zusätzlich wird versucht gezielt Materialien zu entwickeln, bei denen das Auftreten des thermisch aktivierten Widerstandes zu höheren Temperaturen verschoben werden kann, so durch Ausschaltung der extremen Zweidimensionalität. Bei vorhandenen Verbindungen wird nach Verfahren gesucht, die auch bei praktisch verwendbaren Probenabmessungen negative Korngrenzeffekte ausschalten und mit denen eine Vorzugsorientierung erreicht werden kann. Zusätzlich wird versucht, durch gezielt eingebrachte Defekte das Verankerungs- oder Haftpotential bei 77 K zu erhöhen. Bei Probenabmessungen von mehreren Metern weisen die über die "powder-in-tube"-Methode hergestellten Bi 2223-Supraleiter in Silberrohren bei 77 K mit mehreren 10^4 A/cm^2 derzeit die besten kritischen Stromdichten auf /Sat 91A/.

3.1. $YBa_2Cu_3O_7$

3.1.1. Kristallstruktur und verwandte Phasen

Der Vergleich der supraleitenden Phase mit der idealen Perovskitstruktur zeigt, daß bei der $YBa_2Cu_3O_7$-Phase zwei Sauerstoffatome fehlen (Abb. 3). Die Sauerstoffdefizite liegen bei (1/2,0,0) und (0,0,1/2). Dadurch ergeben sich in a,b-Richtung zweidimensional verknüpfte CuO-Ebenen (CuO_5-Pyramiden), die in c-Richtung durch eine Y-Ebene getrennt sind, sowie in b-Richtung die bei den HTSL einzigartigen CuO-Ketten. In dieser Modifikation ist die 123-Phase orthorhombisch. Bei O=7 liegt Kupfer zweimal zweiwertig und einmal dreiwertig vor. Ohne Zusammenbruch der Struktur kann der Sauerstoff der CuO-Ketten von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bis zu δ=1 entfernt werden. Ab δ=0,65 wird die Phase jedoch tetragonal /Jor90/. Bei δ=1 liegt nur noch zweiwertiges Cu vor. Die Sprungtemperatur ist vom Sauerstoffgehalt der CuO-Ketten abhängig (Abb. 4). Bis zu δ=0,17 sinkt das T_c nur geringfügig bis zu etwa 90 K. Dann folgt ein scharfer Abfall bis zu δ=0,3, wo nur noch T_c Werte von weniger als 60 K erreicht werden.

Bei der Umwandlung tetragonal zu orthorhombisch kommt es zu einer Bildung von (110)-Zwillingsebenen. Es wird angenommen, daß diese Zwillingsebenen gebildet werden, um die Umwandlungsspannungen abzubauen. Die Zwillingsbildung wird durch den Abkühlvorgang und die Korngröße entscheidend beeinflußt. Bei isothermer Sauerstoffbeladung werden parallele Zwillingsebenen gebildet, deren Abstände abhängig sind von der Korngröße: zwischen 20 nm für < 1 µm bis zu 200 nm Abstand bei 30 µm Korngröße. Bei langsamer Abkühlung bestehen die Körner aus verzwillingten Bereichen, die von nicht verzwillingten Bereichen, beide mit einer typischen Ausdehnung von 0,5-1 µm, isoliert sind. In den verzwillingten Bereichen bilden sich überkreuzende Zwillingsebenen, die unabhängig von der Korngröße Abstände von 20 nm aufweisen /Sha89/.

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm^3)
δ=0,07	0,38227	0,38872	1,16802	0,17356
δ=0,27	0,38275	0,38875	1,17063	0,17418
δ=0,52	0,38415	0,38778	1,17470	0,17499
δ=0,66	0,38617	= a	1,17799	0,17567

Tab. 1: Zusammenhang zwischen Sauerstoffgehalt und Gitterparametern bei $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ /Jor90/.

Neben der 123-Phase existieren noch als verwandte supraleitende Phasen die $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$- (247), sowie die $YBa_2Cu_4O_8$-Phase (124), die sich durch die Anzahl der Kupferoxidketten unterscheiden. Die 247-Phase steht zwischen der 123 und 124-Phase und enthält alternierend CuO Einer- und Zweierketten. Die Doppelketten weisen eine feste Sauerstoffstöchiometrie auf, wohingegen die Sauerstoffbesetzung der Einerketten variabel ist. Wie bei der 123-Phase variiert das Tc der 247-Phase mit der Sauerstoffstöchiometrie von O=14 zwischen 14 K und O= 15 bis 70 K. Die 124-Phase weist nur noch Doppelketten

auf. Jedes Sauerstoffatom hat daher 3 nächste Kupfer Nachbarn anstelle von 2 Nachbarn in den Einerketten. Die höhere Koordination bewirkt eine höhere Sauerstoffstabilität der 124-Phase, wobei der Sauerstoff bis zu 880°C bei O=8 stabil ist. Da der Sauerstoff schon bei hohen Temperaturen in den Ketten fixiert ist, ist eine Sauerstoffbeladung wie bei der 123-Phase nicht erforderlich. Somit sind auch nicht die Anomalien in der thermischen Ausdehnung wie bei der 123-Phase vorhanden, was natürlich zu geringeren Spannungen während des Abkühlvorganges führt. Je nach Herstellungsart und Dotierung kann ein Tc von etwa 90K erreicht werden. Thermodynamische Untersuchungen haben gezeigt, daß die 123-Phase bei einer Temperatur <750°C und einem Sauerstoffpartialdruck von einer Atmosphäre instabil ist. Sie zersetzt sich in die 124-Phase. Der vollständige Ablauf dieser Reaktion wird nur durch eine langsame Kinetik verhindert, jedoch kann es zu einer Bildung der Reaktionsprodukte an den Korngrenzen kommen, was die supraleitende Kopplung zwischen den 123-Körnern beeinflußt. Durch hohen Sauerstoffdruck kann die Zersetzung in die 124-Phase deutlich beschleunigt werden. In 123 Vollmaterial und Dünnschichten wurden Verwachsungen von 247-, 124-Phase, sowie anderen neuen Defektstrukturen gefunden /Zan88, Cav89, Kar90, Gar91, Gen91, Nar91/.

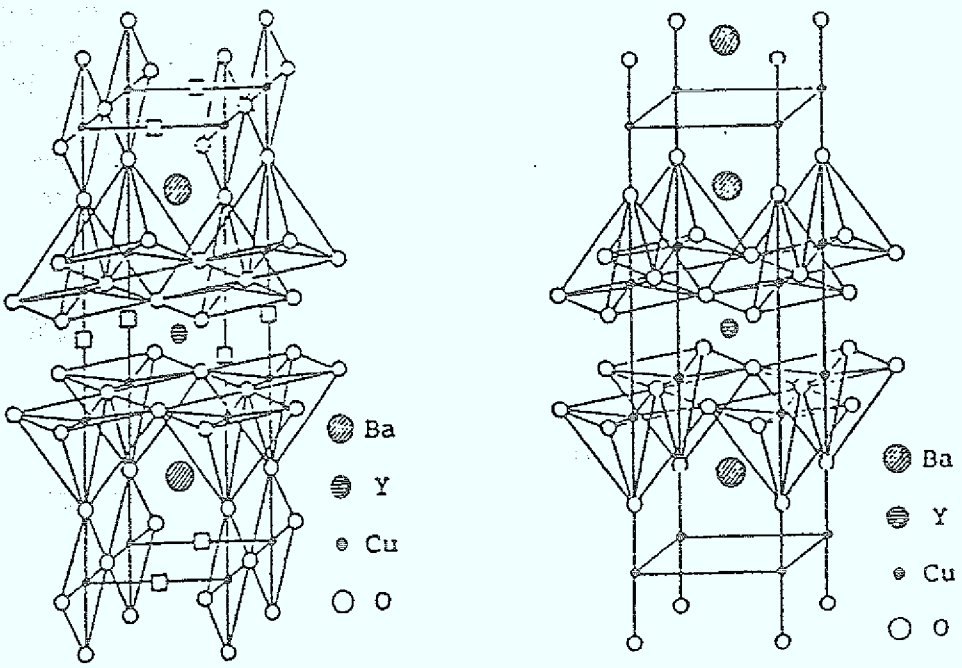


Abb. 3: Struktur der orthorhombischen und tetragonalen $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-Phase nach /Fue89/.

In der 123-Phase kann das Selten Erdenion teilweise Ba-Plätze besetzen. Ein kleiner Ionenradius des Seltenen Erdenions begünstigt diesen Einbau. Dieser Vorgang kann auch durch hohe Sauerstoffdrücke und niedrige Temperaturen stabilisiert werden. Dabei entsteht das tetragonale $SE(Ba_{2-x}SE_x)Cu_3O_{7+d}$. Diese Phase ist sauerstoffreicher. Durch die

Substitutionsvorgänge werden die elektrischen Eigenschaften deutlich beeinflußt. So fand Takita für $Nd(Ba_{2-x}Nd_x)Cu_3O_{7+d}$ bei Nd-Werten zwischen x= 0-0,05 ein Tc von über 90 K, bei einem x-Wert von 0,1 aber schon ein Absinken auf unter 80 K, wobei jedoch kaum nachweisbare Gitterkonstantenänderungen auftreten. Für x=0,5 führt der maximale Einbau zur halbleitenden Verbindung $Nd_3Ba_3Cu_6O_{14+d}$ /Tak88/. Bei der Nachbehandlung von APS-Spritzschichten unter Sauerstoff bei Temperaturen von 800°C wurde die Bildung der $Y(Ba_{2-x}Y_x)Cu_3O_{7+d}$ Phase anstatt der $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Phase nachgewiesen, was mit einer deutlichen Sauerstoffaufnahme bei etwa 250°C einhergeht. Bei derselben Temperaturbehandlung unter Argon wird die Entstehung der tetragonalen $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Phase beobachtet. Das nicht erwünschte $Y(Ba_{2-x}Y_x)Cu_3O_{7+d}$ läßt sich auch durch Nachbehandlungen bei hohen Temperaturen von >950°C unter Sauerstoff destabilisieren /Nei89/.

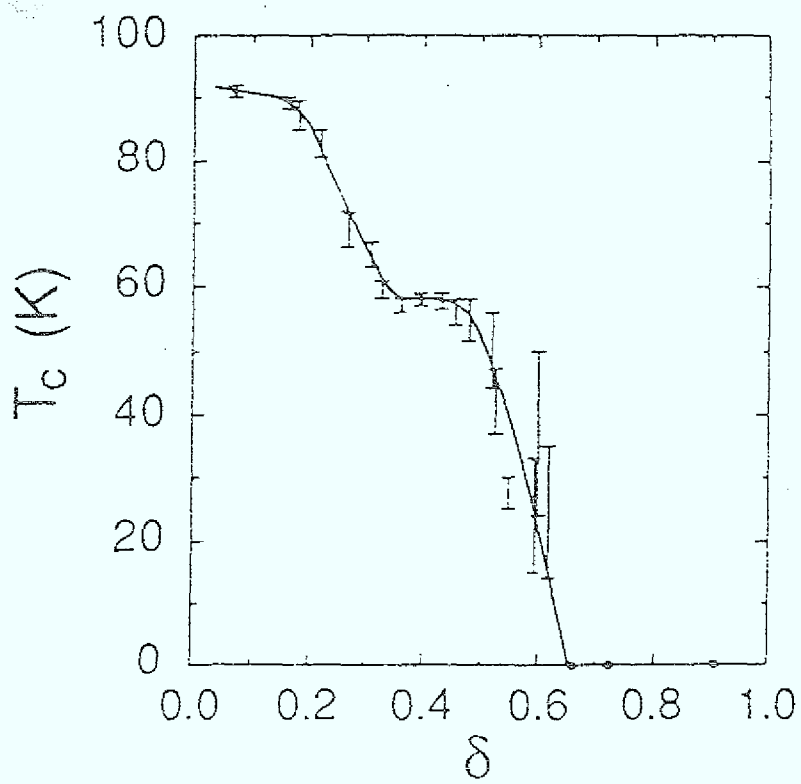


Abb. 4: Zusammenhang zwischen Sprungtemperatur und Sauerstoffgehalt bei $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ nach /Jor90/.

3.1.2. Sauerstoffdiffusion

In Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck stellen sich im Gleichgewicht unterschiedliche Sauerstoffgehalte ein (Abb. 5). Da für die Herstellung einer dichten supraleitenden Keramik Temperaturen oberhalb des Stabilitätszustandes der orthorhombischen Phase erforderlich sind, kommt der Sauerstoffdiffusion in der Keramik eine entscheidene Bedeutung zu. Bei niedrigen Temperaturen (<400°C), welche thermodynamisch einen hohen Sauerstoffgehalt zulassen ist die Diffusion sehr langsam. Die Aktivierungsenergie steigt mit zunehmenden Sauerstoffgehalt von ungefähr 0,5 eV für δ=0,38 auf bis zu 1,5 eV für δ=0. Der Materialfluß wird mit steigendem Sauerstoffgehalt

also immer schwieriger. Da bei etwa 400°C im Gleichgewicht eine ausreichende Sauerstoffsättigung für ein Tc von 90 K vorhanden ist, finden die Sauerstoffbeladungen meist im Temperaturintervall 550-400°C statt. In polykristalliner dichter Keramik wird bei 550°C ein Diffusionskoeffizient von 5 10^{-8} cm^2/s angegeben, der sich aus kombinierter Grenzflächen- und Volumendiffusion zusammensetzt /Sul88/, wohingegen die rein auf Platzwechselvorgänge beruhenden Volumendiffusionskoeffizienten um einige Größenordnungen niedriger liegen (bei 550°C ≈ 10^{-10}, bei 450°C ≈ $10^{-11}cm^2/s$ /Rot89/). Die Diffusionsgeschwindigkeit in a,b-Richtung ist deutlich höher als in c-Richtung. Damit ist neben der Porosität besonders die Korngröße und der Kristallhabitus die diffusionsbestimmende Größe. Zusätzlich sind noch Ausscheidungen an Korngrenzen oder in den Körnern enthaltene Fremdphasen beeinflußend. Für hochdichte, grobkristalline und rißfreie, schmelztexturierte Proben sind somit andere Sauerstoffbeladungszeiten erforderlich als für feinkörnige, poröse Keramiken. Die Sauerstoffdiffusion ist für die plasmagespritzten Schichten von entscheidender Bedeutung, da durch den Spritzprozeß Sauerstoff- und auch deutliche Kupferverluste auftreten, wie später noch gezeigt wird.

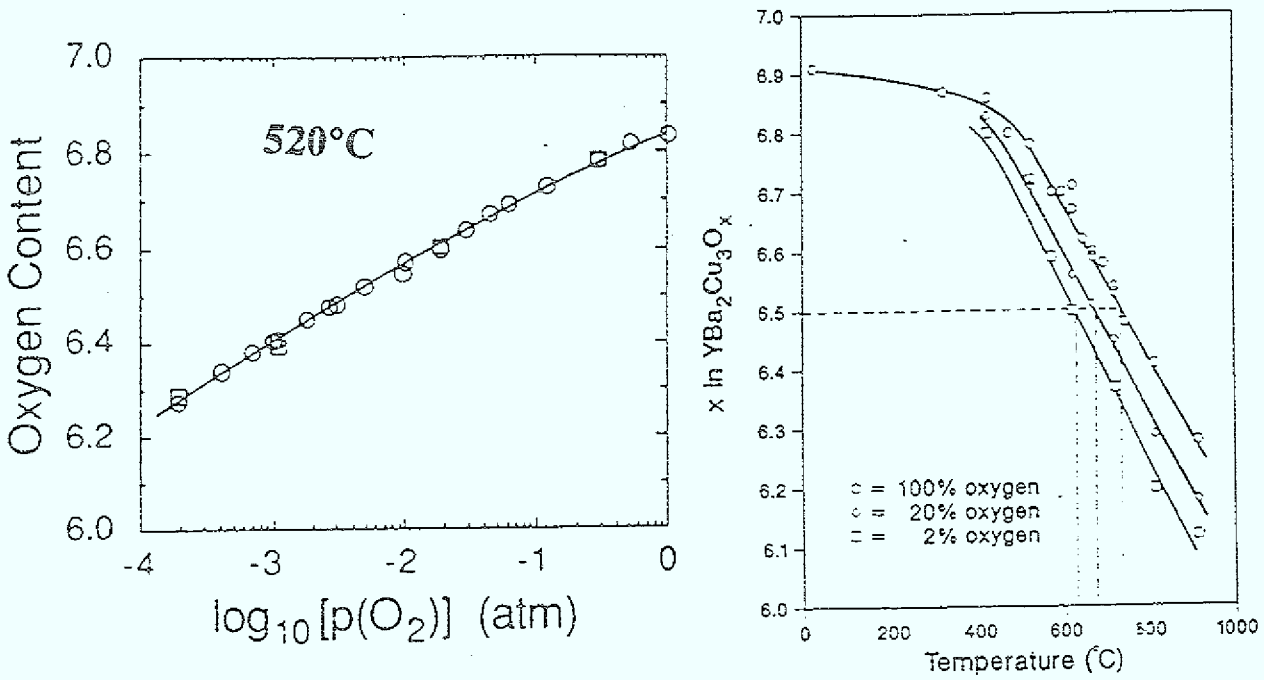


Abb. 5: Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck /Jor90/.

3.1.3. Phasengleichgewichte

Die meisten Untersuchungen der Phasengleichgewichte im System Y-Ba-Cu-O sind auf das ternäre System Y_2O_3-BaO-CuO vereinfacht. Für die Beurteilung der Vorgänge während des Spritzprozeßes und für die Wiederherstellung der 123-Phase sind besonders die Phasenbeziehungen (einschließlich der Schmelzphasenbildung) in unmittelbarer Nachbarschaft zur 123-Phase in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck von Bedeutung.

Einen Einfluß auf die entstehenden Phasen kann auch die Wahl der Ausgangsmaterialien ausüben. So steht bei Verwendung von BaO_2 anstelle von $BaCO_3$ in synthetischer Luft

$YBa_4Cu_3O_x$ im Gleichgewicht mit der 123-Phase. Bei Verwendung von normaler Luft bildet sich statt dessen unter anderem ein Oxycarbonat $YBa_8Cu_4(O,CO_3)_x$ /Osa91/.

Abb. 6 zeigt die Primärausscheidungsbereiche im System Y_2O_3-BaO-CuO. Von großer Bedeutung für die Schmelzbehandlung ist der sehr schmale Primärausscheidungsbereich der 123-Phase, der von der stöchoimetrischen Zusammensetzung stark abweicht. **Die 123-Phase liegt im Primärausscheidungsbereich der 211-Phase dicht an der Grenze zum Feld des Y_2O_3, welches das größte Primärausscheidungsfeld aufweist.** Die 123-Phase schmilzt also inkongruent. Bei stöchiometrischer 123 Zusammensetzung erkennt man im pseudobinären Phasendiagramm entlang der Konode Y_2BaCuO_5-$YBa_2Cu_3O_7$ deutlich bei ~1000°C die Zersetzung in 211+Schmelze. Bei ~1200°C zersetzt sich 211 in Y_2O_3+Schmelze (Abb. 7).

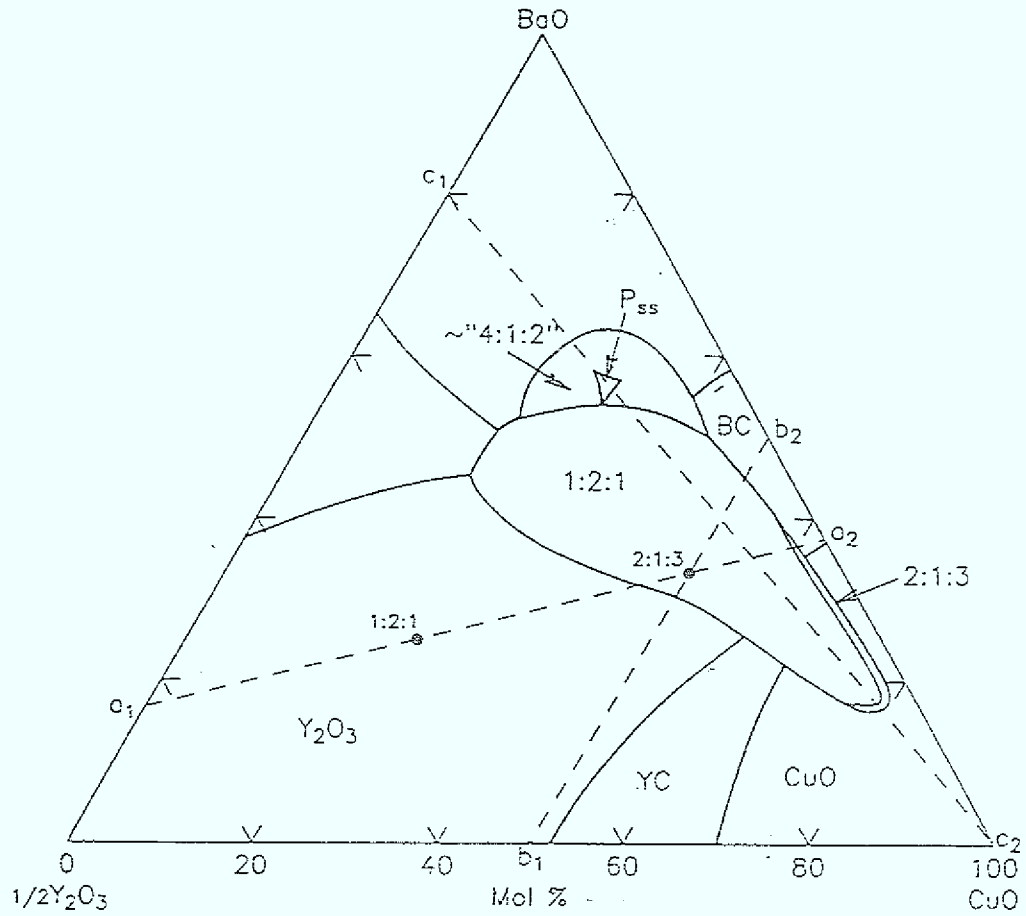


Abb. 6: Primärausscheidungsfelder im System Y_2O_3-BaO-CuO /Rot88/.

Wichtig für die Nachbehandlung unterhalb des Schmelzpunktes sind die Liquidusreaktionen der 123-Phase mit den im Gleichgewicht stehenden Phasen, da besonders nach dem Spritzprozeß selbst bei Erhaltung der 123-Stöchiometrie lokale Elementverteilungsinhomogenitäten auftreten können. In Tabelle 2 sind die Reaktionen und die dazu gehörenden Temperaturen dargestellt, wobei die für die Nachbehandlung besonders wichtigen Reaktionen fett gekennzeichnet sind.

e2: $BaCuO_2$ + CuO ---> Schmelze	816	902	938
e3: Y_2BaCuO_5 + $BaCuO_2$ ---> Schmelze			1015
p1: $YBa_2Cu_3O_7$ + CuO ---> Y_2BaCuO_5 + Schmelze	**862**	**933**	**962**
p2: Y_2BaCuO_5 + CuO ---> $Y_2Cu_2O_5$ + Schmelze	897	956	990
p3: $YBa_2Cu_3O_7$ + $BaCuO_2$ ---> Y_2BaCuO_5 + Schmelze			1010
m1: $YBa_2Cu_3O_7$ ---> Y_2BaCuO_5 + Schmelze		**999**	**1028**

Tab. 2: Reaktionen im YBaCuO-System nach /Ase88/ und deren Temperaturabhängigkeit von der Atmosphäre/Ull88/. e: Eutektikum, p: Peritektikum, m: inkongruentes Schmelzen.

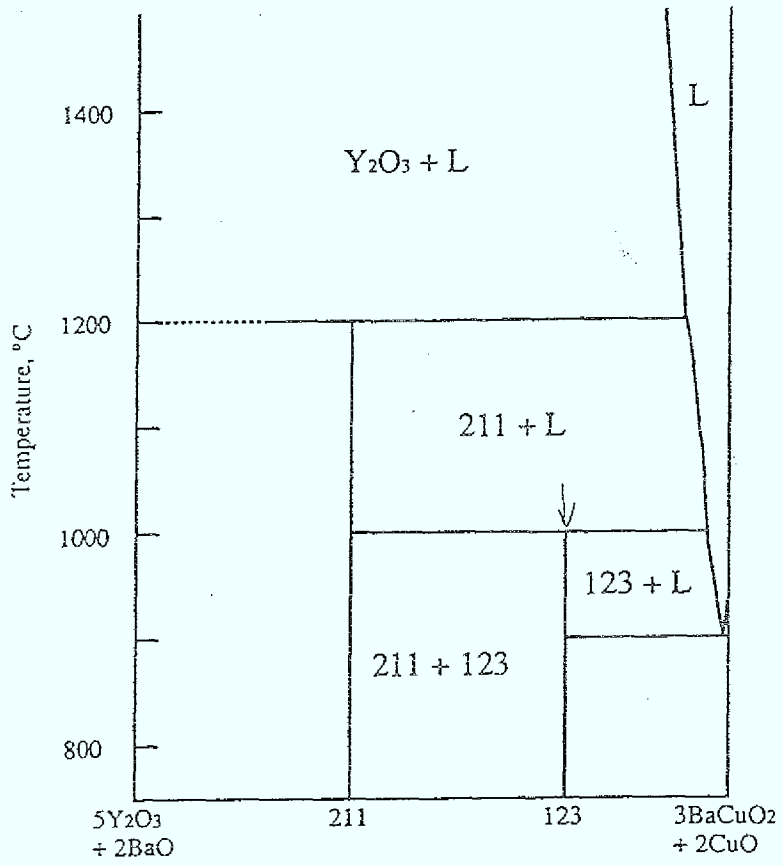


Abb. 7: Phasendiagramm entlang der Konode Y_2BaCuO_5-$YBa_2Cu_3O_7$ nach /Rot88/.

Die Reaktionen sind deutlich vom Sauerstoffpartialdruck (Po_2) abhängig, wobei diese in reinem Sauerstoff im Vergleich zu den atmosphärischen Bedingungen etwa um 30°C nach oben verschoben sind. Bei einem Po_2 von 3% wird z. B. die Reaktion p1 auf unter 900°C und m1 auf 980°C emiedrigt. Zusätzlich bewirkt ein niedrigerer Sauerstoffpartialdruck unterhalb des Peritektikums p1 für die 123-Phase eine deutlich erhöhte Verdichtungskinetik bei polykristallinen Keramiken /Che89/. Die eutektischen und peritektischen Reaktionen

werden von der Art des Seltenen Erden Ions nicht beeinflußt. Die für das Schmelztexturverfahren bedeutsame Reaktionstemperatur ml jedoch nimmt mit zunehmenden Ionenradius des Seltenen Erden Ions zu. So weist $NdBa_2Cu_3O_7$ einen um etwa 80°C höheren Schmelzpunkt als $YBa_2Cu_3O_7$ auf /Ull88/.

3.1.4. Thermische Dehnung

Die 123-Phase zeigt eine deutliche Anisotropie der thermischen Ausdehnung mit bevorzugter Kontraktion der c-Achse beim Abkühlvorgang, sowie eine deutliche Anomalie der Dehnung durch die Sauerstoffaufnahme, was zu starken Spannungen und Mikrorissen führen kann (Abb. 8). Experimentell und rechnerisch wurde gezeigt, daß die Mikrorisse durch Korngrößen ≤ 1 µm vermieden werden können. Diese kritische Korngrößengrenze wird durch überlagerte äußere Spannungen beeinflußt (z.B. Substrateinfluß), so daß bei überlagerter Zugspannung die kritische Korngröße weiter reduziert werden muß /Sha89/.

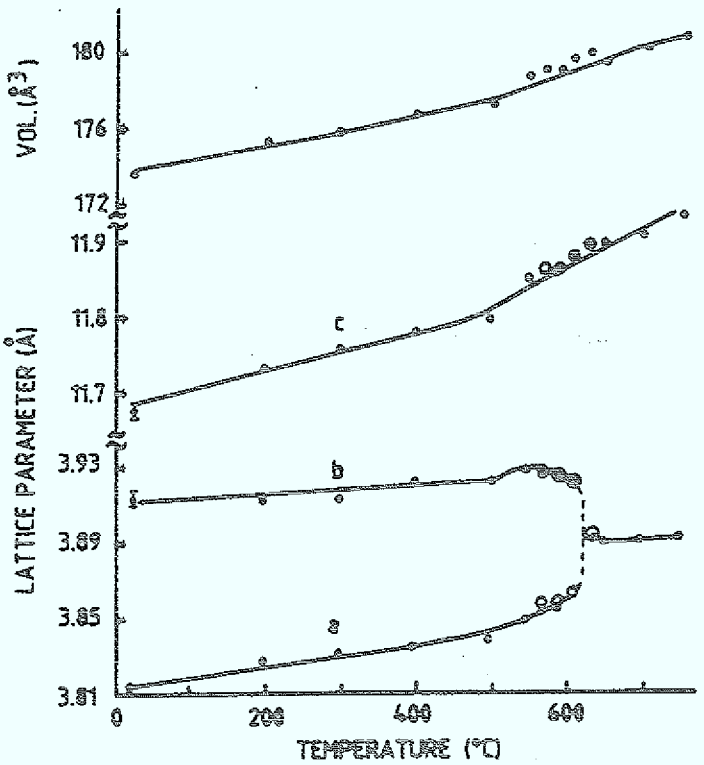


Abb. 8: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter und des Volumens der Elementarzelle der 123-Phase nach /Jor90/.

Die deutlichsten Änderungen der Dehnung treten in dem Temperaturbereich auf, in dem es durch Sauerstoffaufnahme bzw. -abgabe zu der deutlichsten Volumenänderung kommt, also zwischen etwa 400-650°C. So gibt O'Bryan für die orthorhombische Phase die mittlere Ausdehnung von $25 \cdot 10^{-6}$/°C im Bereich 400-610°C an, aber nur $12{,}9 \cdot 10^{-6}$/°C zwischen 25-400°C /Bry87/. In Stickstoffatmosphäre dagegen verläuft die thermische Ausdehnung annähernd konstant, mit $10{,}9 \cdot 10^{-6}$/°C zwischen 25-800°C /Bry91/. Die Volumenabnahme der Elementarzelle durch die Sauerstoffaufnahme beim Abkühlvorgang bewirkt Zugspannungen im äußeren Bereich des Kornes, welcher aufgrund der langsamen Volumendiffusion einen höheren Sauerstoffgehalt aufweist als der innere Bereich.

3.1.5. Grundlagen der Schmelztextur von $YBa_2Cu_3O_7$

Optimiert gesintertes, dichtes $YBa_2Cu_3O_7$ weist im Allgemeinen nur Stromdichtewerte von 10^2-10^3 A/cm^2 auf. Selbst in c-Achsen texturiertem, aber nur gesinterten Vollmaterial werden nur Stromdichten von weniger als 10^3 A/cm^2 erzielt /Jin92/. Die Schmelztextur der 123-Phase soll neben der Ausrichtung der a,b-Ebenen parallel zum Transportstrom noch einen besseren Kornkontakt bewirken.

Der übliche Weg besteht in dem Aufschmelzen der 123-Phase oberhalb des inkongruenten Schmelzpunktes m1. Die 123-Phase zersetzt sich in Y_2BaCuO_5+Schmelze. Durch Abkühlen bildet sich aus Y_2BaCuO_5+Schmelze ($3BaCuO_2$+2CuO) wieder die 123-Phase. Die Bildung erfolgt durch Auflösung der 211-Phase in der Schmelze und anschließender 123-Keimung.

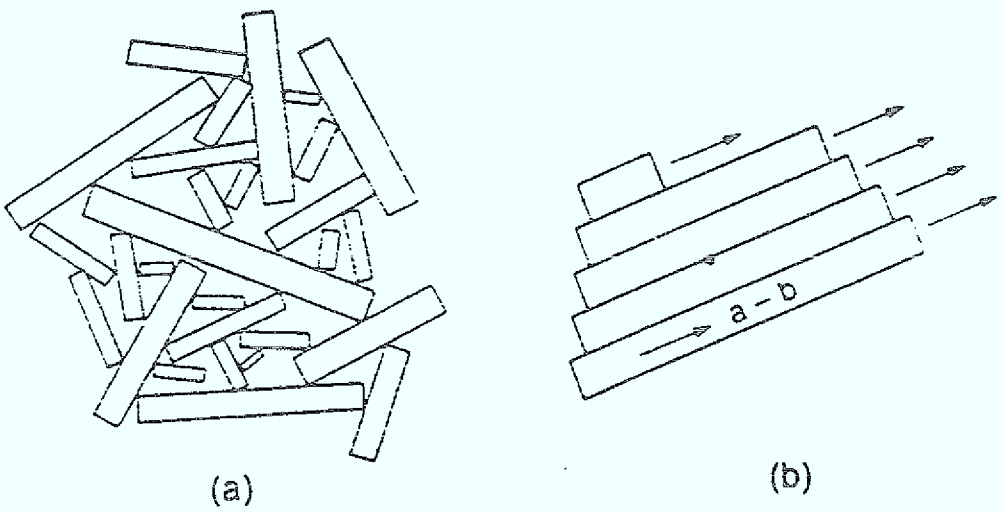


Abb. 9: Schematische Mikrostruktur der 123-Phase nach der Schmelzbehandlung: verursacht durch zu schnelle Abkühlraten (a) und bei ≤ 1-2°C/h Abkühlgeschwindigkeit (b) nach /Jin92/.

Eine deutliche Anisotropie des Wachstums ist vorhanden. Das schnellste Wachstum tritt entlang der CuO-Ebenen auf, also in a,b-Richtung. Die (110) Fläche ist die schnellste Wachstumsfläche /Kna91/. Dadurch werden die 123-Kristalle dünnplattig. Aufgrund von kinetischen Gründen verbleiben immer Reste von 211-Phase nach der Schmelztextur. Diese erhöhen bei Korngrößen im Bereich ≤ 2 µm die Versetzungsdichte, wodurch aufgrund von verbesserter Flußverankerung erhebliche Steigerungen der kritischen Stromdichte hervorgerufen werden /Mir93/. Durch überstöchiometrische Zusätze von 211 und Y_2O_3 in sub-µm Korngröße zu dem 123-Ausgangspulver kann eine 211-Korngröße ≤ 2 µm nach der Schmelztextur erreicht werden.

Je nach Abkühlgeschwindigkeit und somit Kristallwachstumsgeschwindigkeit bzw. Keimbildungsgeschwindigkeit treten verschiedene Mikrostrukturen auf (Abb. 9). Wichtig für den Wachstumsprozeß ist neben der Abkühlgeschwindigkeit die gleichförmige

Verteilung der Komponenten 211 und Schmelze. Die 211-Phase muß sich in der Schmelze an der Wachstumsfront der 123-Kristalle schneller auflösen um das Wachstum fortzusetzen, als das willkürlich neue 123-Keime gebildet werden. Bei Abkühlung in einem Gradienten wachsen nur die Keime mit (110) parallel zum Gradienten schnell genug um der Abkühlgeschwindigkeit zu folgen. Ist die Abkühlrate zu hoch, oder eine entsprechend gleichförmige Komponentenverteilung nicht vorhanden, bleibt für die Auflösung und Diffusion der 211-Körner an der Fest-Flüssigphasengrenze nicht genug Zeit. Die Folge ist das Stoppen der Wachstumsfront und eine spontane Keimbildung mit unkontrolliertem Wachstum, woraus ein polykristallines Gefüge mit kleineren Korngrößen, ähnlich dem gesinterter Proben resultiert /Jin92, Kna91, Mur92/. **Die 211-Partikel sollten daher möglichst feinkörnig und gleichmäßig in der Schmelze der Zusammensetzung BaO:CuO = 3:5 verteilt sein.**

Für die Herstellungsbedingungen ergeben sich daraus wichtige Bedingungen:

-**Vermeidung von zu starkem 211-Kornwachstum und 211-Agglomerationen (Einfluß der maximalen Temperatur).** Das heißt eine zu lange Aufenthaltszeit in dem Zustandsbereich 211+Schmelze (im Temperaturbereich zwischen 1010°C und 1200°C) muß vermieden werden. So beobachtete Knaak bei 1100°C ein annähernd lineare Zeitabhängigkeit der 211-Partikelgröße mit der Zeit /Kna91/. Die Korngröße läßt sich auch durch Verwendung von $(SE)_2BaCuO_5$-Mischkristallen verringern, mit z. B. zwei Seltenen Erden (Y,Ho) /Mor91/. Weiter hat sich gezeigt, daß Zusätze wie $BaSnO_3$, CeO_2, Rh und Pt die Korngröße der 211-Phase reduzieren, ebenso wie die Ausgangsstöchiometrie (Verschiebung der Zusammensetzung zur 211-reichen Seite) /Mur91/. Zusätze von Y_2O_3 reduzieren ebenfalls die 211-Korngröße /Men91/.

-**Für ein (110)-Flächenwachstum sollten Abkühlzeiten bzw. Bewegungsgeschwindigkeiten durch einen Temperaturgradienten von 1-2mm/h/1-2°C/h verwendet werden** /Chu91, Gin90, Jin88, Kas90, Kna91, Men90, Mor91, Mur89, Sal89, Shi90/. Durch überstöchiometrische Zusätze von Y_2O_3 und längere Haltezeiten bei 1050°C kann die Abkühlzeit auf bis zu 5°C/h erhöht werden /Men91/.

-**Der benötigte Temperaturgradient.** In der Angabe der Größe des benötigten Gradienten sind in der Literatur deutliche Unterschiede vorhanden. Dieser ist wohl von der Ausgangsmikrostruktur abhängig. So findet /Mor91/ eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften bei Verwendung eines Gradienten von 100°C/cm gegenüber 70°C/cm. Nach /Mur89/ und /Shi91/ sind 10-20°C/cm ausreichend. Bei optimaler Ausgangsmikrostruktur, d. h. möglichst gleichmäßige 211-/Schmelzverteilung und geringe Korngröße, kann nach /Mur92/ auch ohne Gradient 4 cm texturiert werden (bis zu 4 cm Korngröße). Salama texturiert ebenfalls erfolgreich ohne Gradienten /Sal89/. Nach Meng ist das Verhältnis des Gradienten in Richtung der zu texturierenden Ebene zu der senkrecht dazu stehenden Ebene entscheidend /Men91/. Dieses Verhältnis sollte möglichst groß sein. Ein hoher Gradient bewirkt jedoch eine Rißbildung parallel zu den a,b-Ebenen, welche die Transportstromdichte entscheidend herabsetzt /Men91/. Bei der Texturierung von Dickschichten im Verbund mit einem Substrat kommt es zusätzlich noch zu Problemen aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten.

Aufgrund der die Mikrostruktur beeinflußenden Faktoren existieren unterschiedliche Schmelztexturierungsverfahren (Abb. 10):

-Ein Großteil der Veröffentlichungen verwendet das sogenannte **melt-textured-growth Verfahren (MTG)**, welches von Jin entwickelt wurde /Jin88/. Dies ist je nach Variation mit

den aus der Einkristallzüchtung bekannten Bridgmanverfahren und Zonenschmelzverfahren vergleichbar. Die vorgesinterte Probe wird mit definierter Geschwindigkeit durch einen Gradienten bewegt, oder in einem Gradienten abgekühlt, in dem die maximale Temperatur den Schmelzpunkt der 123-Phase überschreitet. Durch Reduzierung der maximalen Temperatur kann die Korngröße der 211-Phase gesteuert werden, was jedoch auch die Porosität erhöht.

-Zur Veringerung der 211-Korngröße mit gleichzeitiger Verringerung der Porosität wurde der sogenannte **modifizierte MTG-Prozeß** entwickelt /Men90/. Die gesinterte Probe wird für kurze Zeit auf eine Temperatur von etwa 1100°C erhitzt und dann schnell auf die peritektische Temperatur von etwa 1000°C abgekühlt, wo sie langsam in einem Gradienten gekühlt wird. Jc-Werte bis zu 20000 A/cm^2 ohne 211-Zusätze wurden bei Probenabmessungen von 5 cm Länge erreicht /Men90/.

-Das von Murakami entwickelte sogenannte **quench and melt growth-Verfahren (QMG)** zielt darauf ab, die Verteilung und Korngröße der 211-Phase in der Schmelze zu optimieren /Mur89/. Beim Abschrecken (quench) wird eine Pulvermischung der entsprechenden Stöchiometrie schnell auf Temperaturen zwischen 1200-1500°C erhitzt (Zustandsbereich Y_2O_3+Schmelze) und abgeschreckt. Das führt zu einer homogenen Verteilung von sehr feinkörnigem Y_2O_3 in einer verfestigten BaCuO-Schmelzphase. Diese abgeschreckte Proben wird kurzzeitig auf Temperaturen von etwa 1100°C (Zustandsbereich 211+Schmelze) erhitzt. Dabei bilden sich aus der Y_2O_3-Phase 211-Körner in einer BaCuO-Schmelze (da das Y_2O_3 fein verteilt ist, ist die 211-Phase als Entstehungsprodukt aus der peritektischen Reaktion mit dem Y_2O_3 ebenfalls fein und gleichmäßig verteilt). Dann folgt ein schnelles Abkühlen auf 1000°C, wo die Probe langsam in einem Temperaturgradienten von 10-20°C/cm auf 950°C abgekühlt wird (melt growth). Dort kommt es zur Keimbildung und zum Wachstum der 123-Phase. Über zusätzliches Aufmahlen und anschließendes Pressen nach dem Abschrecken wird die Mikrosstruktur noch homogener, was als **melt-powder-melt-growth (MPMG)-Prozeß** bezeichnet wird. Durch diesen Prozeß wird eine homogenere Verteilung der 211-Phase mit deutlich reduzierter Korngröße erreicht, was gegenüber dem MTG-Prozeß zu erhöhten Stromdichtewerten von bis zu 80000 A/cm^2 (bei erhöhtem 211-Gehalt von 25%) /Mur 93/.

Allen Proben gemeinsam sind zwar hohe Stromdichtewerte von mehreren 10^4 A/cm^2, die aber alle nur für Probenabmessungen von wenigen cm verwirklicht werden konnten. Für diese Prozesse sind extrem homogene Temperatureinstellungen und Abkühlraten, sowie aufgrund der hohen Korngröße sehr lange Sauerstoffbeladungszeiten erforderlich. Selbst wenn sich größere Probenabmessungen verwirklichen lassen, wäre bei Anwendung dieser Prozesse für lange Kabel oder Bänder ein immenser zeitlicher und materieller Aufwand erforderlich.

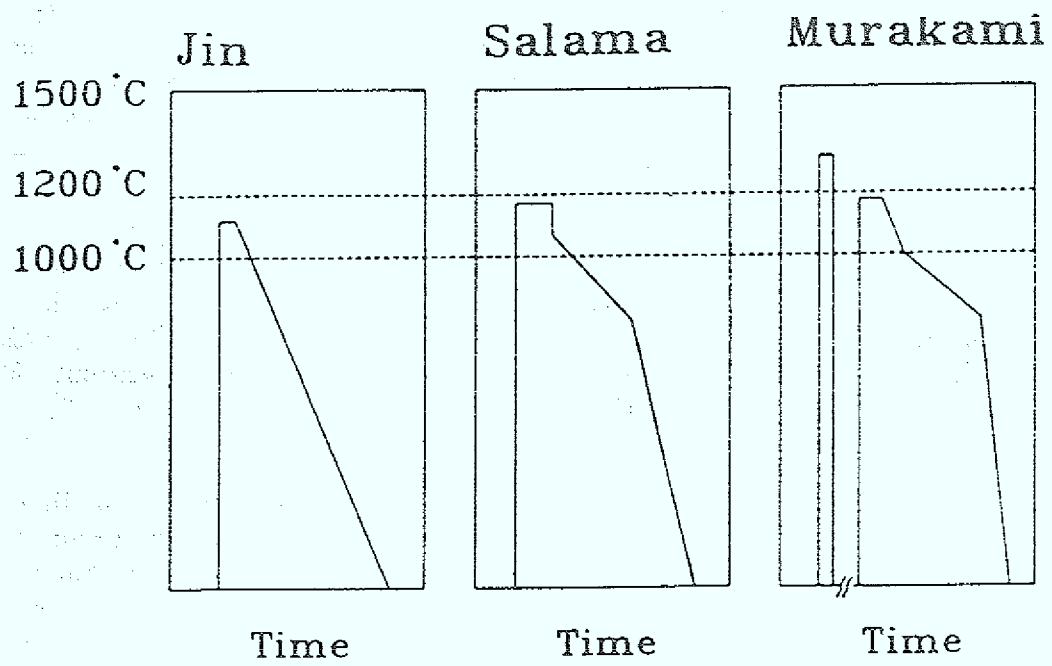


Abb. 10:Schematische Darstellung des Temperatur-Zeit Verlaufes der MTG- /Jin88/, modifizierten MTG- /Sal89/ und QMG (MPMG)- /Mur91/ Prozesse.

Ein großes Problem stellt die gegenüber den gesinterten Proben deutlich reduzierte mechanische Festigkeit dar. Bei dichtem, gesintertem Material liegt die Biegefestigkeit bei etwa 100 MPa /Alf88/. Durch Zusätze von Ag und Zr kann diese auf 280 MPa gesteigert werden /Oka90/. Bei schmelztexturietem 123-Material liegen die Biegefestigkeit bei weniger als 30 MPa. Durch Zusätze ZrO_2 kann die Festigkeit bis auf maximal 55 MPa erhöht werden, wobei jedoch gleichzeitig die kritische Stromdichte drastisch sinkt. Zusätze sowohl der 211-Phase als auch von Ag erhöhen geringfügig die Festigkeit auf 36 MPa, aber deutlich die kritische Stromdichte /Oka92/.

3.2. $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$

3.2.1. Kristallstruktur

Die supraleitenden Substanzen aus dem System Bi-Sr-Ca-Cu-O lassen sich der homologen Reihe $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$ mit n=1,2,3 zuordnen. Die Sprungtemperatur steigt mit zunehmender Anzahl an CuO und CaO Ebenen bis auf 110 K für n=3. In dieser Arbeit wurde die spritztechnische Herstellung der $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Phase mit n=2 behandelt. Das Tc beträgt abhängig vom Bi-Gehalt, von dem Sr/Ca-Verhältnis, von den Präparationstemperaturen und vom Sauerstoffgehalt 65 bis 95 K. Hier besteht ein

komplizierter Zusammenhang zwischen Struktur, Sr-, Ca-, Bi- und O-Gehalt und supraleitenden Eigenschaften, der noch nicht vollständig aufgeklärt ist.

Die 2212-Phase besteht aus einer Abfolge verschiedener Schichten in Richtung der c-Achse (Abb. 11). Es liegen 2 Ebenen von BiO_4 Pyramiden übereinander. Die Pyramiden bilden über Ecken verknüpfte Netze, deren Spitzen alternierend nach oben und unten gerichtet sind. Der große Abstand zwischen den BiO-Lagen läßt auf eine schwache chemische Bindung schließen. Zwischen zwei BiO_4-Doppellagen sind Sr-,Cu-,Ca-O Ebenen sandwichartig eingebaut. Das Cu wird vom Sauerstoff ebenfalls annähernd pyramidal koordiniert (wobei das Sauerstoffion der Pyramidenspitze dem Bi und Cu gemeinsam ist) und bildet ein zweidimensionales Netzwerk in Richtung der a,b-Ebene. Es ist deutlich zu erkennen wie durch zusätzlichen Einbau der CuO und CaO-Ebenen nur die c-Gitterkonstante um jeweils etwa 0,6 nm ansteigt. Nach der Anzahl der CuO-Ebenen werden die Supraleiter im BiSrCaCuO-System auch 1-, 2- und 3-Schichter genannt. Mit zunehmender Anzahl der eingebauten CuO-Ebenen erhöht sich die Anisotropie. Bei der 2212-Phase ist mit $c \approx 5{,}5 \cdot a,b$ eine deutliche Anistropie gegeben .

Bei Annahme der stöchiometrischen Formel ist bei einer Wertigkeit von 3 für Bi kein gemischter Valenzzustand Cu^{2+}/Cu^{3+} vorhanden, was nach dem allgemeinen Verständnis der HTSL erforderlich ist. Dieser gemischte Valenzzustand wird jedoch durch als Leerstellenreservoir dienende BiO-Lagen verursacht. Es besteht ein Redox-Gleichgewicht zwischen Bi (III) + Cu (II) $\Leftrightarrow$ Bi (III-d) + Cu (II+d), was für eine reine O_8 Verbindung nachgewiesen wurde /Pha92/. Dieser Zustand kann natürlich durch Veränderung des Sauerstoffgehaltes beeinflußt werden. In verschiedenen Veröffentlichungen wurde ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Nachbehandlung unter Inertgas/Vakuum und dem Tc,on nachgewiesen /Buc88, Mor89A, Mot89, Pen89, Nag91/. **Mit reduziertem Sauerstoffgehalt ist eindeutig ein Anstieg der Sprungtemperatur von ~65K auf ~95K verbunden.** Deutliche Unterschiede gibt es in der Angabe des Sauerstoffverlustes, der zu dieser deutlichen Tc-Erhöhung führt (was mit der unterschiedlichen Methode der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes zusammenhängt), mit $\Delta O = 0{,}006$ /Nag91/ bis zu 0,4 /Buc88/. Die meisten Werte liegen bei $\Delta \sim 0{,}1$. Sehr geringe Änderungen des Sauerstoffgehaltes führen also zu deutlichen Änderungen der Sprungtemperatur. **Das Maximum des Tc,onset von 90-95K wird durch eine Vakuum- oder Argonnachbehandlung bei 450-550°C, oder durch Abschrecken von hohen Temperaturen erzielt.**

3.2.2. Phasengleichgewichte

Das Phasendiagramm (Abb. 12) zeigt alle im quaternären System Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO bekannten Phasen und deren Phasenbreite. **Besonders auffällig ist die große Ca-Löslichkeit der Sr-Bismuthate, der Sr-Cuprate und der supraleitenden Phasen.** Dadurch kommt es zu ausgedehnten Dreiphasengleichgewichten und sehr flachen Vierphasengleichgewichten. Nach /Sch90/ können folgende Phasen im Gleichgewicht mit der supraleitenden 2212-Phase bei T=850°C in Luft auftreten:

$Bi_2(Sr,Ca)_2CuO_6$, Sr:Ca = 1.9:0.1 - 1.5:0.5; $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$, Sr:Ca = 1.9:2.1 - 2:2;

$Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41-x}$, x = 3 - 7; $Sr_{3-x}Ca_xBi_2O_6$, x = 1 - 1.5; $Ca_{2-x}Sr_xCuO_3$, x=0,2-0,3; Sr-Bi-γ Phase, Sr:Ca=1:1; (Ca,Sr)O, mit Sr:Ca $\leq$ 1:10; CuO;

Schmelze mit Zusammensetzung, die der Ca-reichen 2201-Phase entspricht.

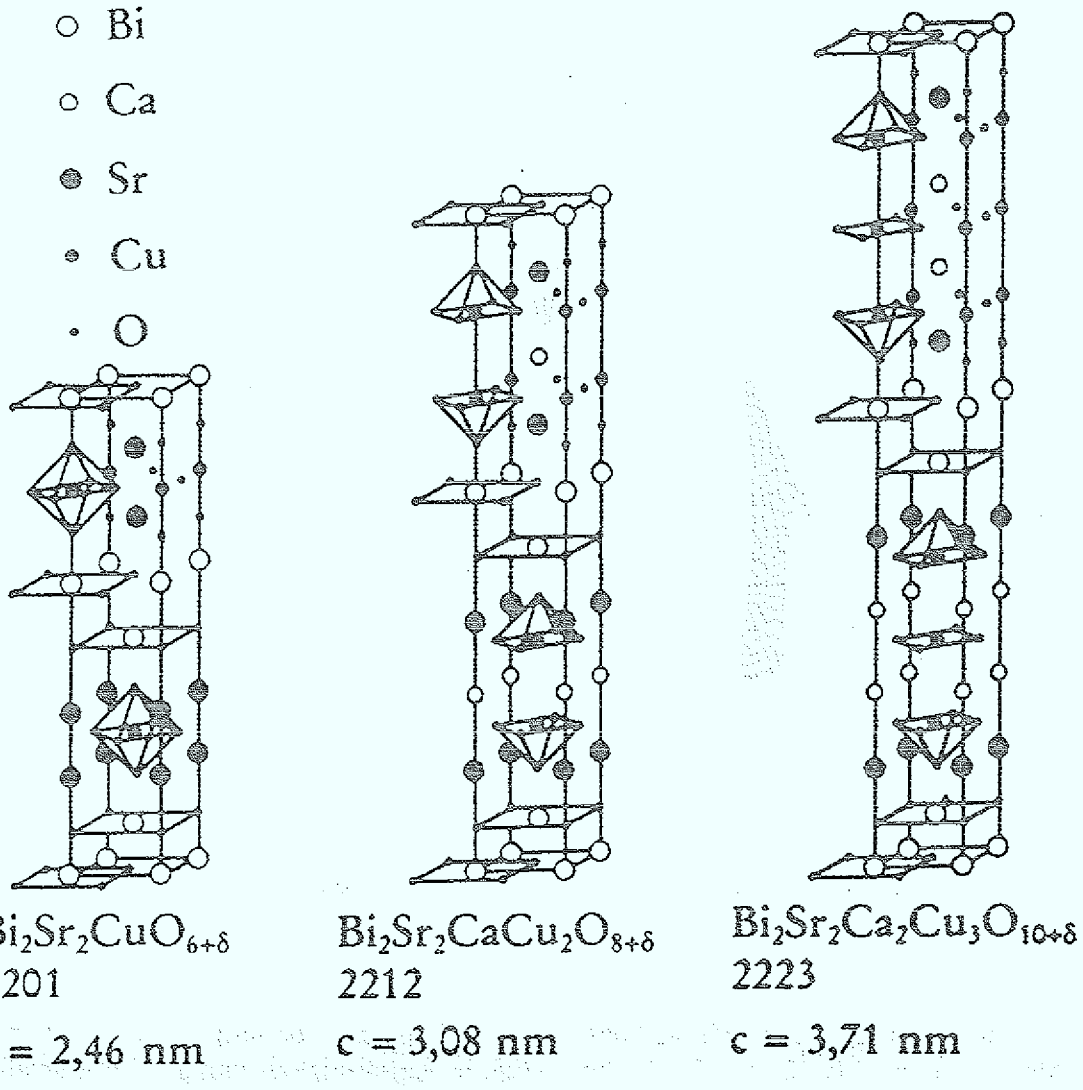


Abb. 11: Struktur von $Bi_2Sr_2CuO_6$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ und $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ aus /Hoe91/.

In Abbildung 13 wird ein Schnitt durch den Tetraeder Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO mit SrO:CaO=2:1 gezeigt. Zur Vereinfachung werden nur Zwei und Dreiphasengleichgewichte gezeigt. Diese schließen meist eine weitere Phase ein. Die 2201-Phase ist nur stabil bei Sr:Ca > 1.5:0.5. Bei höheren Ca-Gehalten schmilzt die 2201-Phase und die 2212-Phase ist im Gleichgewicht mit dieser Schmelzphase. **Verschiedene Autoren geben übereinstimmend als koexsitierende Phasen neben der 2212-Phase bei stöchiometrischer 2212-Zusammensetzung im Temperaturbereich 850°C-870°C das Ca_2CuO_3, $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$ und eine Cu-freie Phase an, die meist als $Bi_2(Sr,Ca)_3O_6$ angegeben wird** /Haz88, Gui91, Maj92/. Da nach Mikrostrukturanalysen sowohl bei aus der Schmelze gezüchteten Kristallen, als auch bei gesintertem Vollmaterial ein Bi-Gehalt von über 2 angegeben wird, ist eine Abweichung von der 2212-Stöchiometrie wahrscheinlich /Bro89, Sch90, Gui91/.

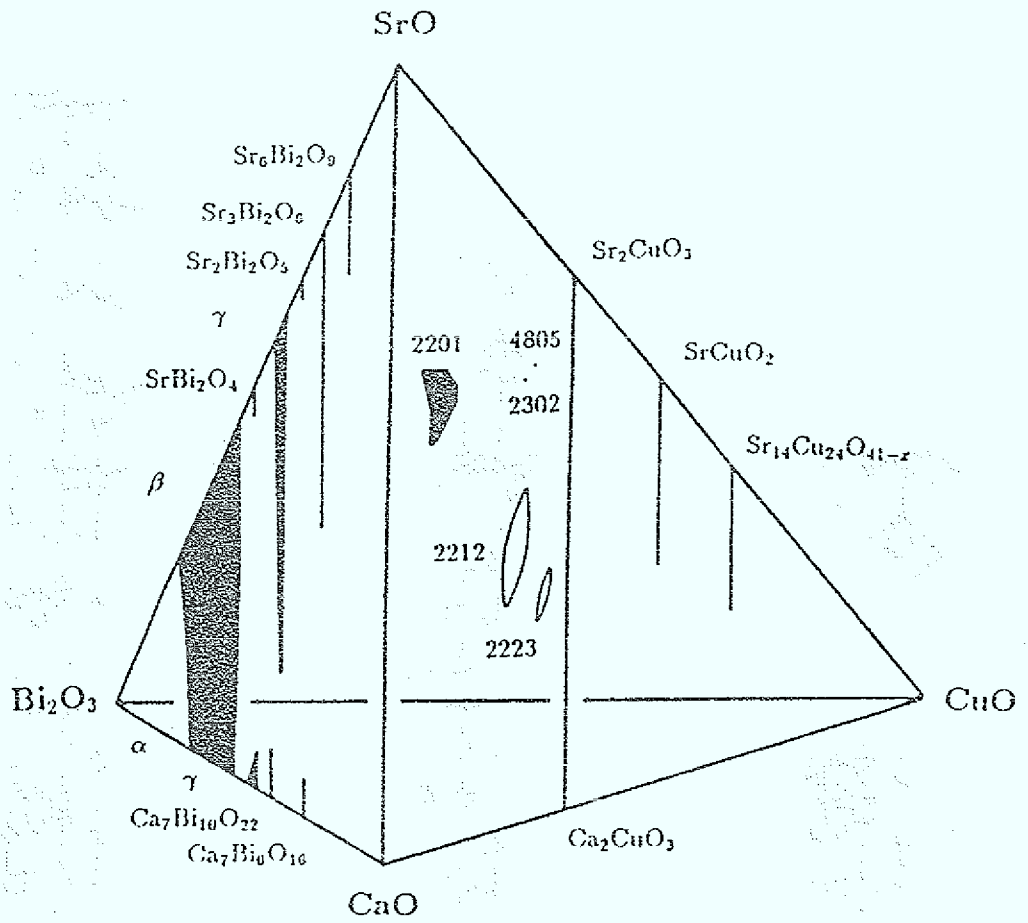


Abb. 12: Komponenten im quaternären System Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO bei 850°C in Luft /Sch90/.

Untersuchungen zur Phasenbreite der 2212-Phase bestätigten diese vermuteten Abweichungen /Maj92/. **Die 2212-Phase zeigt in Abhängigkeit von der Temperatur eine ausgedehnte Einphasenregion, mit variabelen Sr/Ca-Verhältnissen und Bi-Gehalten von 2.1<Bi<2.3.** Bei 820°C dehnt sich der Einphasenbereich auf 2.05/0.95 ≥ Sr/Ca ≥ 1.2/1.8 aus. Bei 870°C ist der Einphasenbereich bei 2.2/0.8 ≥ Sr/Ca ≥ 1.6/1.4 stabil. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich also die Ca-reiche Zusammensetzung und der Einphasenbereich dehnt sich zur Sr-reichen Zusammensetzung aus /Maj92/.

Die Sprungtemperatur der 2212-Phase ist nach diesen Untersuchungen von der Zusammensetzung und der Sintertemperatur abhängig. Mit absinkendem Ca- und Bi-Gehalt steigt das Tc,on signifikant an. So wurde bei gleichen Sintertemperaturen und gleichen Bi-Gehalten von 2.18, aber variierenden Sr/Ca-Verhältnissen Unterschiede von 10 K gefunden (Tc: 93K für Sr/Ca=2.2/0.8; 83K für Sr/Ca=1.7/1.3). Bei gleichen Sr/Ca-Verhältnis von 2/1 und variierendem Bi-Gehalt betragen die Unterschiede im Tc bis zu 7K (Tc: 89K bei Bi=2.1; 82K bei Bi=2.3). Zusätzlich wurde noch ein deutlicher Einfluß der Sintertemperatur festgestellt /Maj92/. Das höchste Tc wurde bei Sr/Ca=2.2/0.8, Bi=2.18 und T=870°C erzielt. Mit zunehmendem Bi-Gehalt und abnehmenden Ca-Gehalt tritt eine deutliche Vergrößerung der c-Achse auf.

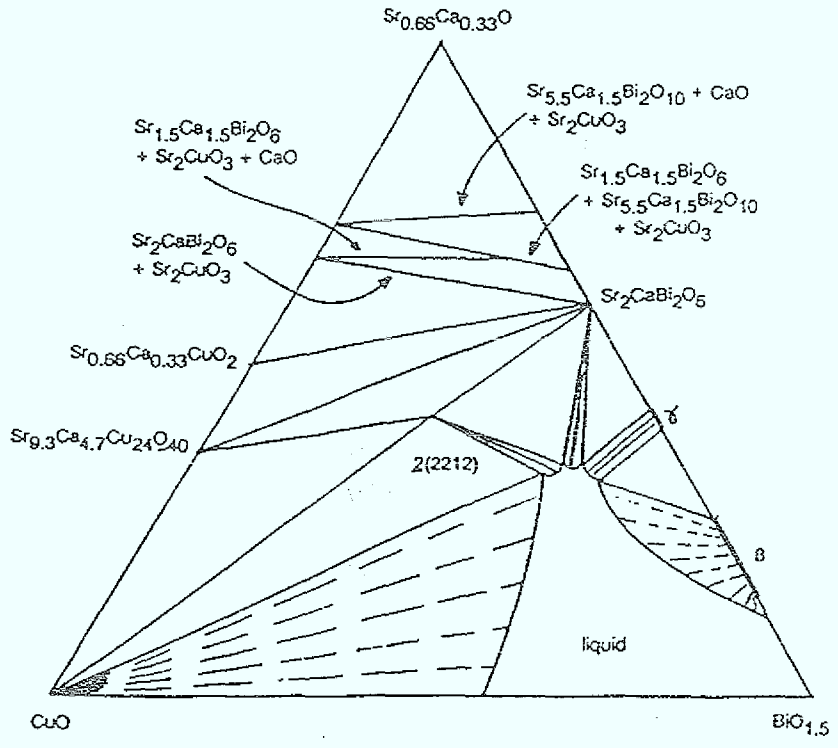


Abb. 13: Schnitt durch den Tetraeder Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO, mit 2SrO/CaO-CuO-Bi_2O_3 bei T=850°C in Luft /Sch90/.

Bei gesintertem Vollmaterial bestehen gerade bei den 2212-Proben deutliche Unterschiede zwischen Tc,on (was in der Literatur meistens angegeben wird) und Tc,0, was durch die Mikrostruktur der Probe bestimmt wird. **Selbst bei hohen Tc,on-Werten von >90K werden in gesinterten 2212 Keramiken oft nur Tc,0-Werte von weniger als 77 K erreicht.** Dies liegt einerseits an der nur unbefriedigend ablaufenden Versinterung (schlechter Kornkontakt), andererseits auch an geringen Abweichungen der Stöchiometrie, besonders an den Korngrenzen (Bildung von schlechter leitenden oder isolierenden Phasen an den Korngrenzen). So bewirken unvollständige Festkörperreaktionen das Vorhandensein der 2201-Phase (Tc <77 K). Bei Kleinwinkelkorngrenzen in 2212-Keramiken wurden lamellare Polytypoide der $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+d}$-Phase mit n=1-4 bis zu einer Ausdehnung von 30 nm beobachtet /Hew88, Mat88, Eib90/. So bewirkt das starke Flußkriechen und die geringe interkristalline Stromdichte selbst bei dem geringen Meßstrom der Vierpunkt-Methode (Kapitel 5.8.) eine deutliche Erniedrigung des Null-Widerstandes.

Untersuchungen des Phasendiagramms oberhalb des Schmelzpunktes, wie sie für die Schmelztextur bedeutsam sind, wurden nur für bestimmte Verbindungslinien in dem quaternären System durchgeführt. Von besonderem Interesse ist die Linie entlang der Zusammensetzungen $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$, weil hier unter anderem die supraleitenden Verbindungen n=1,2,3 behandelt werden. Diese wurde im Temperaturbereich von 825°C-1100°C von Strobel untersucht /Str92/. Es ist anstelle von Bi soviel Pb eingebaut, daß keine zusätzlichen bleihaltigen Fremdphasen entstehen. Ein Vergleich mit Untersuchungen am Pb-freien System /Gui91/ zeigt, daß die thermischen Reaktionen der Bi-haltigen Phasen (also auch für die hier behandelte 2212-Phase) um etwa 15°C zu tieferen Temperaturen verschoben sind.

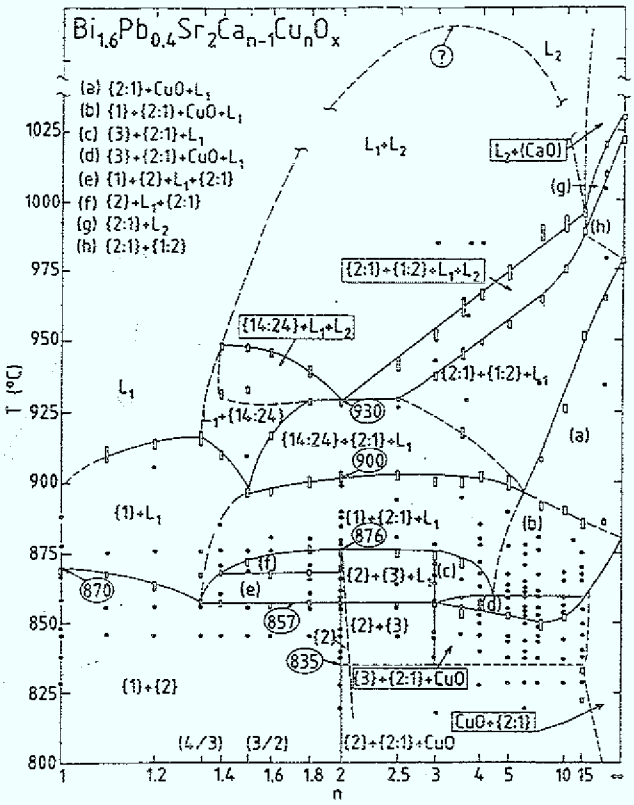


Abb. 14: Phasendiagramm der Zusammensetzungslinie $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$. {1}, {2}, {3}, sind die supraleitenden Phasen mit einer, zwei und drei CuO_2 Ebenen. {2:1}: $(Sr_xCa_{1-x})_2CuO_3$, {1:2}: $(Sr_xCa_{1-x})Cu_2O_3$, {14:24}: $(Sr_xCa_{1-x})_{14}Cu_{24}O_y$. L_1,L_2: zwei Schmelzen unterschiedlicher Zusammensetzung /Str92/.

Bei etwa 855°C (~870°C ohne Pb) tritt unabhängig von der Zusammensetzung von n=1,3 bis n=3 die erste peritektische Zersetzungsreaktion auf. In einem Temperaturintervall von 20°C bis 875°C treten oberhalb dieses Soliduspunktes eine Reihe von Umwandlungen auf, wobei die 2212-Phase ebenso wie die 2223-Phase neben anderen Phasen stabil bleibt. Bei 866°C verschwindet für n < 2 die 2201-Phase. Bei weiterem Aufheizen zersetzen sich die 2212 und 2223-Phasen und die 2201-Phase wird wieder neben einer Schmelzphase und Sr,Ca-Cupraten stabil. Oberhalb 900°C existieren nur noch eine Schmelzphase und Sr,Ca-Cuprate. Bei 930°C tritt für n=2 ein Eutektikum auf, oberhalb dem nur noch zwei nicht mischbare Schmelzen vorhanden sind.

Abgeschreckte Vollschmelzen der 2212-Zusammensetzung kristallisieren nicht, sondern sind vollkommen röntgenamorph. Je höher der SrO,CaO-Gehalt, desto stabiler wird die Glasstruktur. Der glasbildende Bereich wird mit 20 mol%< $0{,}5Bi_2O_3$, CuO, $Ca_{0.5}Sr_{0.5}O$ > 50 mol% angegeben. Die 2201-Phase liegt an der Grenze zwischen den Bereichen Glas und teilweise kristallisiertes Glas /Zhe89/. Als metastabile Phasen bei langsamer abgekühlten Schmelzen der 2212-Zusammensetzung nach dem sogenannten melt-cast Prozeß (oberhalb 1100°C) werden unter anderem Cu_2O und $Bi_2(Sr,Ca)_3O_6$ angegeben. Der Sauerstoffgehalt sinkt dabei auf unter O=7,5 ab /Boc89/.

3.2.3. Thermische Dehnung

Je nach Untersuchungsmethode treten deutliche Unterschiede in der thermischen Dehnung der 2212-Phase auf. Die röntgenographische Methode zur Ermittlung der temperaturabhängigen Gitterkonstanten zeigt erhebliche Abweichungen zu den aus Neutronenbeugung ermittelten Werten. Weil die Neutronenmessungen bezüglich der Gesamtausdehnung -aufgrund der Berücksichtigung des Gesamtprobenvolumens- aussagekräftiger sind, werden diese hier berücksichtigt. Die 2212-Phase zeigt ebenso wie die 123-Phase eine deutliche Anisotropie der thermischen Dehnung. Die thermische Dehnung der c-Achse ist etwa um den Faktor 1,4 größer als die der a- und b-Achse (Abb. 15). Anomalitäten abweichend vom linearen Verlauf treten jedoch im Gegensatz zur 123-Phase nicht auf. (Bei der röntgenographischen Untersuchung der 2212-Phase tritt im Temperaturintervall 200-300°C bei der c-Achse eine Abweichung vom linearen Verlauf auf, was mit Reaktionen an der Grenzfläche Supraleiter-Luft erklärt wird. Diese Abweichung ist daher nicht repräsentativ für die gesamte Probe /Are91/.) Die Ausdehnungskoeffizienten der a- und b-Achse ($13\text{-}15 \cdot 10^{-6}$) und c-Achse ($18\text{-}22 \cdot 10^{-6}$) sind niedriger bis gleich der des wichtigsten Substratmaterials Silber ($19\text{-}23 \cdot 10^{-6}$ /The75/). **Unabhängig ob die 2212-Schichten polykristallin oder orientiert auf dem Silbersubstrat vorliegen, wirken daher bei der Abkühlung dieses Schicht-Substratverbundes (im Falle eines vorher spannungsfreien Zustandes) neutrale bis komprimierende Kräfte auf die 2212-Phase /Are91/. Dies wirkt sich günstig auf die Rißbildungsproblematik aus.**

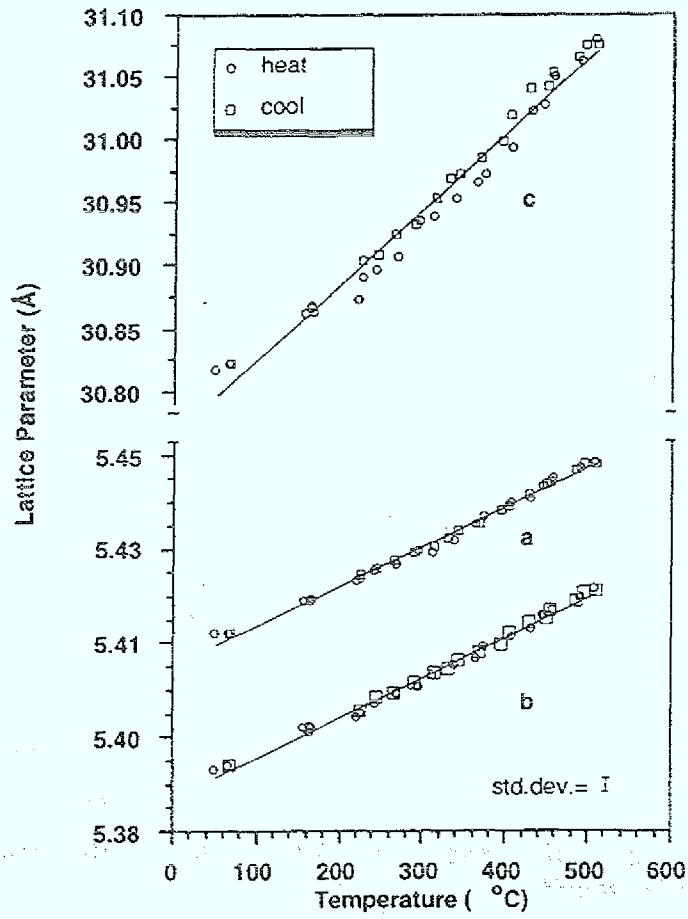


Abb. 15: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter der 2212-Phase nach /Are91/.

3.2.4. Grundlagen der Schmelztextur von $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$

Der Unterschied bezüglich der Mikrostruktur und der supraleitenden Eigenschaften zwischen polykristalliner Keramik und schmelztexturierter Keramik ist bei der 2212-Phase noch deutlicher ausgeprägt als bei der 123-Phase. Bei gesinterten 123-Keramiken lassen sich relative Dichten von > 90% erreichen. Die 2212-Phase zeigt nach dem Sintern unterhalb des Schmelzpunktes meist nur eine geringfügige zusätzliche Verdichtung gegenüber dem Grünkörper. Die 2212-Phase weist dann als polykristalline Keramik sowohl intragranular als auch intergranular bei 77 K eine Stromdichte von Null auf. Selbst bei 4,2 K werden nur Werte von einigen 100 A/cm^2 erreicht /Pau91/. Die schmelztexturierten 2212-Keramiken dagegen weisen sogar den Einkristallen gegenüber -im Gegensatz zu den YBaCuO-Keramiken- bei 77 K höhere Stromdichtewerte auf. Im Gegensatz zu der 123-Phase wird der Stromtransport der 2212-Phase nicht durch "weak links", sondern durch thermisch aktiviertes Flußkriechen bestimmt. Der Grund für die begrenzten Stromdichtewerte bei 77 K sind allein die schwachen Flußverankerungskräfte. Bei schmelztexturierter Keramik wurde gegenüber den Einkristallen ein deutlich erhöhtes Flußverankerungspotential nachgewiesen, möglicherweise verursacht durch Korngrenzeffekte und Ausscheidungen /Hu92/. Unterhalb von 30 K tritt das Flußkriechen bei schmelzbehandelter 2212-Keramik kaum noch auf. So konnten Dickschichten mit einer kritischen Stromdichte von 140000 A/cm^2 bei 4,2 K in Gegenwart von 25 T Feldstärke produziert werden /Kas90/.

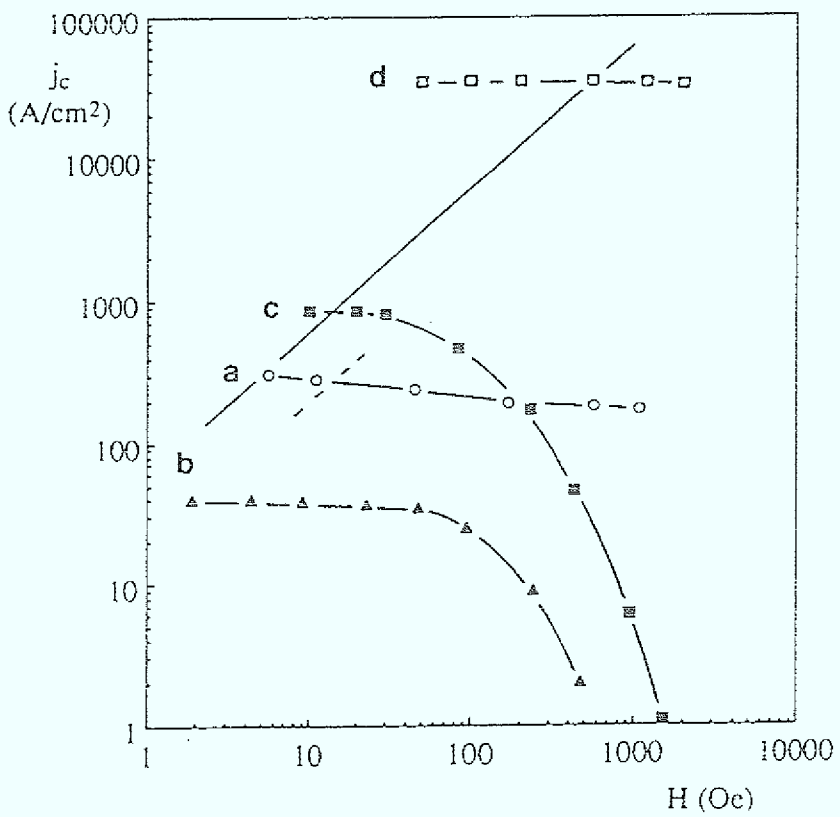


Abb. 16: Jc (H) für 2212. (a) Gesinterte Keramik bei 4,2 K. (b)"Melt cast" Proben (nach dem Hoechst Verfahren /Boc89/) bei 77 K. (c) Schmelztexturierte Keramik bei 77 K. (d) Schmelztexturierte Keramik bei 4,2 K /Pau91/.

Diese Stromdichtewerte werden über das von Heine erstmals bei der 2212-Phase angewandte Teilschmelzverfahren erzielt /Hei89/. Ähnlich wie bei der ebenfalls inkongruent schmelzenden 123-Phase wird der Werkstoff nicht ganz aufgeschmolzen, sondern es wird in einem Temperaturbereich gearbeitet, bei dem eine Teilschmelze über eine Reaktion mit fester Phase bei der Abkühlung ein ausreichendes Kornwachstum und eine Textur ermöglicht. Bei diesem Verfahren wird die 2212-Phase üblicherweise auf maximale Temperaturen zwischen 890-930°C erhitzt. In diesem Temperaturbereich zersetzt sich die 2212-Phase in eine Bi-reiche Schmelze und feste Sr,Ca-Cuprate (Abb. 14). Der genaue Vorgang bei der Abkühlung muß als noch nicht geklärt bezeichnet werden, obwohl bekannt ist, daß ein schnelles Abkühlen oder Abschrecken zur Bildung von 2201-Phase und Sr,Ca-Cupraten sowie Cu-freien Phasen, langsames Abkühlen dagegen (< 2 mm/h Wachstumsgeschwindigkeit) zur direkten Bildung der 2212-Phase führt /Bro89/. Die Reaktion ist nach Dietderich bei 870°C abgeschlossen /Die90/.

Üblicherweise schließt sich eine zusätzliche thermische Nachbehandlung bei Temperaturen zwischen 800-870°C an, um je nach Abkühlgeschwindigkeit vorhandene Mengen an 2201-Phase und Sr,Ca-Cupraten zur 2212-Phase umzusetzen /Die90, Cho91, Fen92/. Bei diesen Festkörperreaktionen wurde eine topotaktische Beziehung zwischen der 2201-Phase und der daraus gebildeten 2212-Phase nachgewiesen /Cho91/. Demnach reicht also ein orientiertes Wachstum der 2201-Phase aus, um anschließend über Festkörperreaktionen eine orientierte 2212-Phase zu erzeugen.

Über dieses Teilschmelzverfahren werden vor allem mit der "Powder in tube"-Methode, aber auch über Foliengießen, jeweils mit Silber als Substratmaterial, sehr gute Texturen mit der a,b-Ebene parallel zum Substrat erreicht. Es wird in keinem Fall die Verwendung eines Temperaturgradienten erwähnt. Die Schichtdicken liegen im Bereich zwischen 5-50 µm. Da bei Verwendung von anderen Substratmaterialien keine Textur beobachtet wird, ist die Ausrichtung in der Wechselwirkung mit dem Silber und der vorhanden Quasi-Zweidimensionalität begründet (Silber ernidrigt die Schmelztemperatur der 2212-Phase um etwa 10 K). So konnte beispielsweise gezeigt werden, daß feinkörniges, gleichmäßig verteiltes Silber die Ausrichtung und das Kornwachstum fördert /Asa92/. Bei der Texturierung von Vollmaterial muß dagegen ein Gradient verwendet werden. Das Verhältnis Gradient/Wachstumsgeschwindigkeit muß dabei möglichst groß sein /Bro89, Cim90/.

4. Plasmaspritzen

Bei den thermischen Spritzverfahren wird ein meist pulverförmiger Werkstoff einer hochenergetischen Wärmequelle zugeführt und aufgeschmolzen. Die aufgeschmolzenen Partikel werden auf den zu beschichtenden Substratwerkstoff mit hoher Beschleunigung aufgespritzt und erstarren mit einer Abkühlgeschwindigkeit von bis zu 10^{-6} K/sec. Es kommt zu einer fladenförmigen Ausbreitung des Partikels, woraus im Allgemeinen ein lamellarer Schichtaufbau resultiert.

Die thermischen Spritzverfahren werden nach der Art der Energieeinbringung unterteilt. Beim Plasmaspritzprozeß wird zwischen einer konisch geformten Wolframkathode und einer als Anode fungierenden zylindrischen, wassergekühlten Kupferdüse durch einen Hochfrequenzfunken ein durch einen Gasstrom stabilisierter Lichtbogen gezündet. Eine zugeführte Gasmischung wird in den Plasmazustand überführt. Durch die hohen Temperaturen im Plasma, von je nach Leistung und Gaszusammensetzung bis zu 15000 K im Plasmakern, werden die Pulverpartikel aufgeschmolzen. Dieses Plasma tritt aufgrund starker Expansion mit hoher Geschwindigkeit aus einer Düse aus und reißt das Pulver mit. Die kinetische Energie des Plasmastrahls wird durch Reibungskräfte auf das Pulver übertragen. Die Übertragung der Wärmeenergie auf das Pulver erfolgt durch Wärmeleitung und Strahlung. Der Plasmaspritzprozeß wird von einer Vielzahl von Parametern beeinflußt. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Parameter zusammengestellt /Var82/.

Leistung und Energie	Spritzwerkstoff	Substrat	Pulver-förderung	Spritzbe-dingungen
Spannung Stromstärke Art der Plasmagase Durchflußmenge der Plasmagase Beschaffenheit der Düse	Pulverpartikelgröße Korngrößenverteilung Kornform Physikalische und chemische Eigenschaften des Pulvers (Schmelzpunkt, thermische Leitfähigkeit etc.)	Physikalische und chemische Eigenschaften des Substrats (thermischer Ausdehnungskoeffizient etc.) Oberflächenrauhigkeit Sauberkeit und Oxidation des Substrates Substrattemperatur während des Spritzens	Art und Massendurchfluß des Fördergases Pulverfördermenge Injektionswinkel und -ort der Pulvereinspritzung Anzahl der Injektionszuführungen Injektionsgeschwindigkeit	Abstand zwischen Substrat und Düse Relative Bewegung zwischen Substrat und Brenner Umgebungsatmosphäre und Kammerdruck Art der Substratkühlung

Tab. 3: Die wichtigsten Einflußgrößen des Plasmaspritzprozeßes /Var82/.

Als Plasmagase werden Argon, Helium, Stickstoff und Wasserstoff und deren Kombinationen eingesetzt. Die Enthalpie und die Wärmeleitfähigkeit des Plasmagases, sowie die eingebrachte elektrische Leistung bestimmen ebenso wie der Schmelzpunkt und die Wärmeleitfähigkeit des Pulvers das Aufschmelzverhalten des Spritzwerkstoffes. Die Enthalpie als auch die Wärmeleitfähigkeit sind bei Verwendung der zweiatomigen Gase

deutlich höher als bei Argon und Helium. Aufgrund der geringen Ionisierungsenergie wird Argon standardmäßig als primäres Gas zur Stabilisierung des Lichtbogens verwendet. Durch Mischung mit zweiatomigen Gasen, bevorzugt Wasserstoff, wird der Zustand gewünschter Temperatur, Enthalpie und Wärmeleitfähigkeit eingestellt.

Eine Voraussetzung für die spritztechnische Verarbeitbarkeit jeweiliger Werkstoffe ist das Vorhandensein eines Schmelzpunktes. Werkstoffe die sich in Gasphase und Flüssigphase zersetzen sind unter normalen Zuständen nicht verspritzbar. Der pulverförmige Werkstoff wird dem Plasma über einen Trägergasstrom mit entsprechender Fördermenge zugeführt. Normalerweise wird das Pulver radial außerhalb der Düse injiziert. Durch die Überlagerung von radialer Einspritzgeschwindigkeit und axialer Plasmagasgeschwindigkeit kommt es je nach Korngröße und Dichte des Pulvers zu deutlich unterschiedlichen Flugbahnen. Da ein extremer Temperatur- und Geschwindigkeitsgradient vom Zentrum zum Randbereich des Plasmastrahls vorliegt (Abb. 17), kommt es zu unterschiedlichen Aufschmelz- und Beschleunigungsvorgängen. Da die Übertragung von Wärme und Geschwindigkeit auf die Teilchen deutlich von der Aufenthaltszeit abhängig ist, ist die Einstellung einer idealen Flugbahn von besonderer Bedeutung. Eine zentrale Injektion und eine möglichst enge Kornfraktion sind für ein gleichmäßiges Aufschmelzverhalten vorteilhaft. Eine zentrale Injektion bewirkt jedoch gerade bei niedrig schmelzenden Werkstoffen ein Verkleben der Düse.

Die Schichtbildung und Haftung wird neben der Geschwindigkeit und der Viskosität der aufgeschmolzenen Partikel auch von dem Substratzustand beeinflußt. Die Oberflächenrauhigkeit, die Substrattemperatur und das Benetzungsverhalten Schmelze/Substrat sind entscheidend. Als Haftmechanismen können neben der mechanischen Verklammerung Diffusionsvorgänge und Grenzflächenreaktionen auftreten. So wurde bei metallischen Substrat-Schichtsystemen Diffusion und zum Teil Durchmischungsvorgänge zwischen den Metallen nachgewiesen. Bei der Beschichtung von einem Metallsubstrat mit einer Keramik wurde für die Kombination Ni/Al_2O_3 eine Diffusion zwischen der oxidierten Substratschicht und dem oxidischen Spritzwerkstoff nachgewiesen /Ste93/. Durch gezielte Vorbehandlung des Substrats (so die Oxidation) und eine entsprechende Wärmezufuhr läßt sich die Haftung also deutlich beeinflußen.

Die verbesserte Haftung mit Hilfe der Vorwärmung wird vor allem durch die bessere Benetzbarkeit des Substrats aufgrund der reduzierten Oberflächenspannung mit Zunahme der Temperatur und wegen des erniedrigten Temperaturgradienten in der Schicht während des Spritzens verursacht. Durch geeignete Substrattemperaturen kann auch der Eigenspannungszustand der Schicht beeinflußt werden. Neben den eigentlichen Spritzparametern hat also die Substratrauhigkeit und die Substrattemperatur enorme Bedeutung für die Schichtqualität /Ber93/.

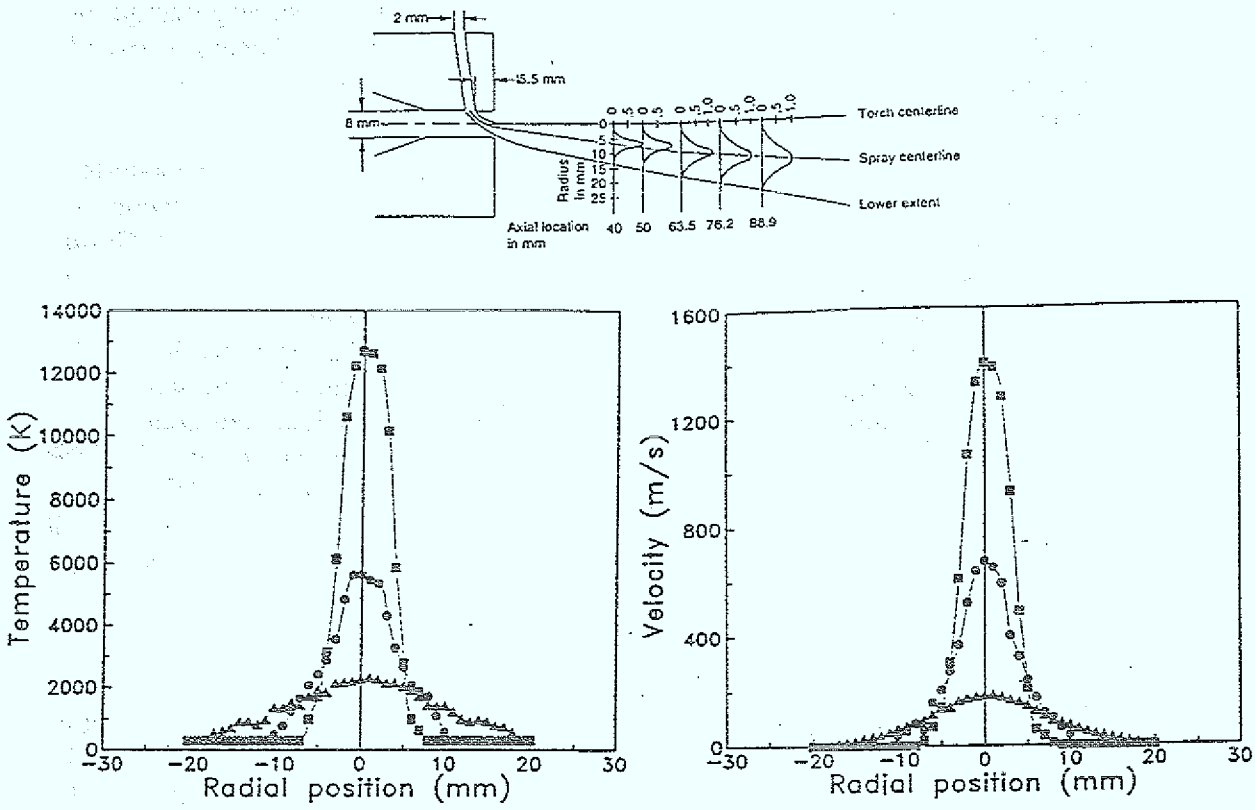


Abb. 17: Radiales Profil der Temperatur (a) und der Gasgeschwindigkeit (b) bei axialen Positionen von 5 (♦), 30 (●) und 76,2 (▲) mm, gemessen von der Stirnseite der Düse in einem Ar/He Plasma /Swa93/.

Die Verfahrensvarianten des Plasmaspritzens unterscheiden sich nach ihren Umgebungsbedingungen /Lug93/:

Luft: Atmosphärisches Plasmaspritzen, bei normalem Umgebungsdruck (APS). Bei diesem industriell am häufigsten angewandten Verfahren kann es auf dem Weg vom Brenner zum Substrat zu einer Reaktion mit dem Luftsauerstoff kommen. Dieses Verfahren ist jedoch an keine Kammer gebunden und benötigt lediglich eine Plasmaspritzpistole und eine Absaugvorrichtung. Dadurch lassen sich auch sperrige Werkstücke einfach und kostengünstig beschichten.

Vakuum: Vakuum- oder auch Niederdruckplasmaspritzen bei Drücken ≤ 200 mbar in kontrollierter Atmosphäre, z. B. Argon (VPS oder LPPS). Dieses Verfahren wird hauptsächlich in der Luft- und Raumfahrtindustrie zur Verarbeitung von Superlegierungen, Refraktärmetallen, intermetallischen Phasen und zur Herstellung von hochdichten keramischen Verschleißschutzschichten verwendet. Eine nicht erwünschte Wechselwirkung zwischen Spritzwerkstoff und Sauerstoff, sowie Plasmagasen wird verhindert. Der stark reduzierte Kammerdruck bewirkt ein schnelleres Ausströmen der Plasmagase aufgrund der geringeren Wechselwirkung mit dem verdünnten Gasraum, woraus eine hohe kinetische Energie der Teilchen resultiert. Die Teichen werden kaum abgebremst und abgekühlt, was zu einer hoch dichten Schicht führt. Der Plasmastrahl dehnt sich zu niedrigeren Drücken stark aus, woraus eine verlängerte heiße Zone mit geringerer Energiedichte resultiert. Durch

Anlegen einer Spannung zwischen Substrat und Anode (übertragener Lichtbogen) können je nach Polung Verunreinigungen wie Oxidhäute entfernt werden (negative Substratpolung) oder die Oberfläche aufgeheizt werden (positive Substratpolung).

Inertgas: Inertgasplasmaspritzen meist in Argon bei bis zu 5 bar Kammerdruck (IPS). Bei den hohen Drücken ist aufgrund des hochverdichteten Gasraums die kinetische Energie geringer. Es wird jedoch eine höhere Energiedichte als beim LPPS erreicht. Durch das Inertgas wird die Sauerstoffaufnahme von stark sauerstoffaffinen Spritzwerkstoffen verhindert. Es können auch Werkstoffe verarbeitet werden, die sich beim APS teilweise zersetzen, die aber beim LPPS aufgrund der geringeren Energiedichte des Plasmas nur unzureichende Auftragswirkungsgrade zeigen, so z. B. bei B_4C /Mal93/. Substratwerkstoffe die sehr sauerstoffaffin sind und nur geringen Temperaturen ausgesetzt werden dürfen, können ebenfalls beschichtet werden.

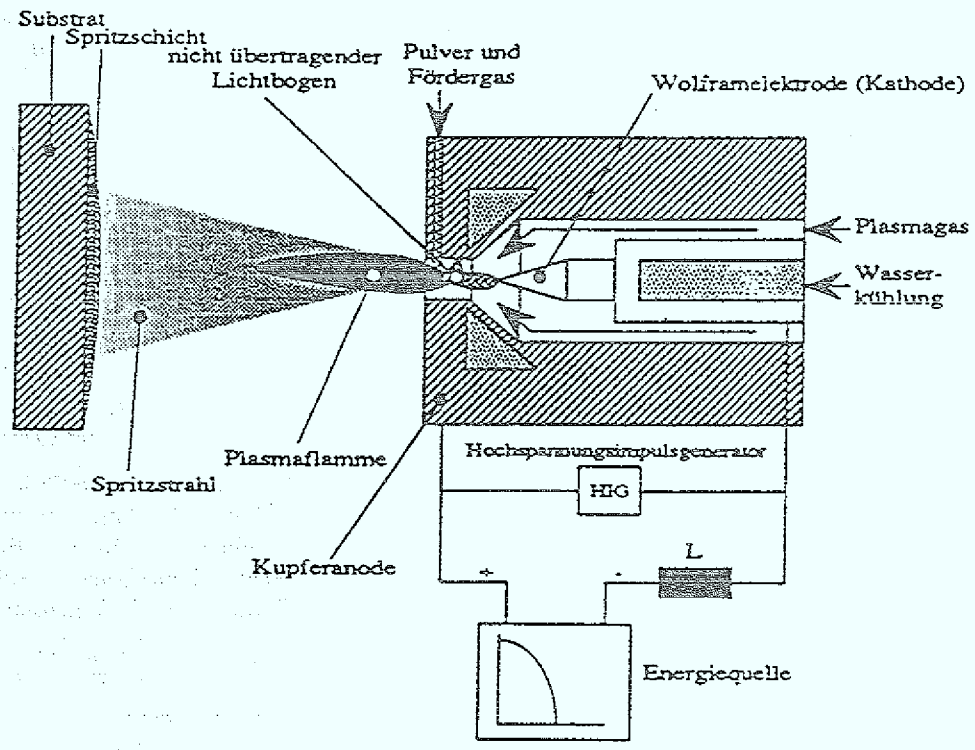


Abb. 18: Schematische Darstellung des Plasmaspritzens /Lug93/.

4.1. Bisherige Untersuchungen zum Plasmaspritzen von Hochtemperatur-supraleitern

Es sind viele Untersuchungen zum Plasmaspritzen und zur Nachbehandlung von $YBa_2Cu_3O_7$ gemacht worden (Tab. 4), die Verbindungen aus dem BiSrCaCuO-System wurden jedoch kaum behandelt. Die Untersuchungen zum YBaCuO beziehen sich zumeist auf die Nachbehandlung (unterhalb des Schmelzpunktes) und berücksichtigen oft nicht die

	Spritz-prozeß	Substrat/Nachbe-handlung	$T_{c,0}$ / Jc	Bemerkungen
/San88/	APS	Nickellegierung auf 500 und 600°C vorgeheizt / 600°C/5h /O_2	86 K	Schicht ist nach 600°C Substratvorheizung bei 22K supraleitend, bei 500°C nur halbleitend, beides ohne Nachbehandlung. 600°C ist die niedrigste bekannte Nachbehandlungstemperatur, die Supraleitung >77K erzeugt.
/Kar88/	APS	Stahl AISI 304 / 950°C/O_2	91 K 3-15 A/cm^2	Bei Nachbehandlungstemperaturen unter 950°C halbleitend. Bei Schichtdicken <100 µm kein $T_{c,0}$ (keine Angabe der Gründe, wahrscheinlich Fe-Diffusion).
/Kon88/	APS	Nickellegierung / 900°C/O_2	88 K 6 A/cm^2	Supraleitend auch nach aufrollen der flexibelen Bändern, bis zu 60 mm Radius. Mit 7,8 m größte untersuchte Länge.
/Mor89/	APS	Al_2O_3 / 950°C / O_2, zwischen 1/4 bis 6 h	87 K bei 0,25 h 80 K bei 0,5 h, kein $T_{c,0}$ bei 6 h Haltezeit	Verschlechterung bei den längeren Haltezeiten wegen der Zerstörung der 123-Phase aufgrund von Grenzflächen-reaktionen (Bariumaluminate).
/Moi89/	APS	Silizium und Al_2O_3 / 900°C / O_2 3h	70 K	Keine Angabe zu Grenzflächen-reaktionen.
/Roh90/	APS	CuGa-Legierung, Nickel / 910-945°C / O_2	92 K auf CuGa 90 K auf Ni	Bei 930°C die besten Tc-Werte. Das Nickel erniedrigt Tc. Sehr geringe O_2-Beladungstemperatur (325°C).
/Alm88/	VPS	Silber / 930°C / O_2	Jc bis zu 100 A/cm^2	Sauerstoff als Pulverfördergas, Substrat während des Spritzens mit Sauerstoff angeblasen. Kein Einfluß des Sauerstoffangebotes während des Spritzens auf die Eigenschaften.
/Tac88/	VPS	Nimonic auf 650°C vorgeheizt / 950°C /O_2 1h	89 K 690 A/cm^2	Sauerstoff in der Kammer während des Spritzens, höchste Jc-Werte für Plasmaspritzschichten bei einfacher Nachbehandlung.
/Dub90 A/	APS	Nickel / Schmelztextur bei > 1040°C	Tc < 20 K	Gute, domänenartige Textur, niedriges Tc (<20 K) aufgrund Ni-Diffusion: 4-7 at% Ni in der 123-Phase. Ni-Einbau abhängig von der maximalen Temperatur.
/Wan90/	APS	Freitragende Schicht. Eine Quarzlampe als Heizquelle wird mit 6 mm/h bei einer maximalen Temperatur von 1100°C über die Scbicht bewegt, ähnlich dem Zonenschmelzen	6800 A/cm^2	Schliffbilder zeigen eine gute, aber auch nur domänenartige Textur mit großen 211-Einschlüssen. Die Schicht ist rißfrei. Einzige Untersuchung, bei der Stromdichten von über 1000 A/cm^2 bei plasmagespritzten Schichten erreicht werden. Da freitragend, kommt es zu keiner Substratwechselwirkung.

Tab. 4: Literaturübersicht plasmagespritzter 123-Schichten.

Wechselwirkungen mit dem Substratmaterial. Zusätzlich wird meist nur der Widerstandsverlauf angegeben. Sowohl die Tc-Werte als auch die Jc-Werte sind bis auf einige Ausnahmen im Vergleich zum Vollmaterial unbefriedigend. Eine Aufklärung zum Zusammenhang von Mikrostruktur und Eigenschaften in Abhängigkeit von den Spritz- und Nachbehandlungsbedingungen hat Neiser ausführlich -für zum Zwecke der Nachbehandlung vom Substrat gelöster APS-Schichten- aufgezeigt /Nei89/:

-Neiser arbeitet mit Cu-Überschuß (124 Zusammensetzung), um selektives Abdampfen auszugleichen.

-je nach Wärmeleitfähigkeit und Vorwärmung des Substrats entstehen andere Phasen und ein anderes Gefüge, wobei Y_2O_3 immer als primäres Kristallisationsprodukt auftritt. Dieses Y_2O_3 liegt in Form von etwa 0,1 µm großen Einkristallen umgeben von einer feinkörnigen, teilweise amorphen Matrix aus BaCuO und CuO vor. Nicht vorgewärmte Kupfersubstrate ergeben eine amorphe Matrix. Nicht vorgewärmte Glassubstrate führen zu einer beginnenden Kristallisation der Matrix mit einer einfachen kubischen Phase (a=0,701 nm). Bei vorgewärmten Substraten reagiert das Y_2O_3 teilweise mit der BaCuO-Matrix und es entstehen geringe Mengen an sekundärer 123-Phase.

-eine thermische Nachbehandlung zur Widerherstellung der 123-Phase ist zwingend erforderlich.

-eine Nachbehandlung unter Sauerstoffabschluß bis 850°C und anschließendem Sintern bei Temperaturen über 950°C verbessert die supraleitenden Eigenschaften. Unabhängig von den Spritzbedingungen bewirkt eine Argonvorbehandlung die notwendige Zersetzung des $Y(Ba_{2-x}Y_x)Cu_3O_{7+\delta}$ zur tetragonalen 123-Phase. Abschließende Sinterzeiten von über 20 h sind erforderlich.

Deutlich werden die extremen Unterschiede in der Qualität der Spritzschichten, je nach Substratmaterial und Nachbehandlung. Ein Vorheizen des Substrates wirkt sich scheinbar unabhängig von dem Substrat und der Nachbehandlung günstig aus. Die von Tachikawa erzielten Stromdichtewerte sind mit Abstand am höchsten /Tac88/. Als Schichtdicken wurden meist weniger als 100 µm verwendet. Vielfach wurden keine Angaben zur Wechselwirkung mit dem Substrat in Abhängigkeit von der Temperatur gemacht. Als ideale Nachbenhandlungstemperatur wird meist 930°C oder weniger angegeben, vermutlich aufgrund von Reaktionen mit dem Substrat bei höheren Temperaturen. Nur bei Neiser wurden quantitative Angaben zur Stöchiometrieänderung in Abhängigkeit von den Spritzparametern angegeben /Nei89/.

Zum Plasmaspritzen der Phasen im Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O System sind nur 3 Untersuchungen bekannt, die sich jedoch erheblich in der Wahl der Spritzparameter und Nachbehandlung unterscheiden /Ast88, Web91, Spl93/. Bei Weber resultierte bei der APS-Herstellung der 2223-Phase auch nach langen Nachbehandlungszeiten von 120 h bei 850°C nur ein Phasengemisch aus 2223, 2212 und anderen Phasen. Es wurde ein Tc,0 von 101 K und eine kritische Stromdichte von weniger als 50 A/cm^2 bei 55 K erzielt. Erklärt wurden die Eigenschaften mit selektiven Abdampfverlusten von Pb, sowie mit Entmischungsvorgängen während des Spritzens (APS und VPS 15-20 KW Spritzleistung) /Web91/. Bei Verwendung von 2212-Ausgangspulver stellt Asthana Schichten mit einem Nullwiderstand von 96 K her. Das stärkste magnetische Signal liegt bei etwa 80 K, was auf die Bildung geringer Mengen 2223 neben der 2212 Hauptphase hindeutet (APS-Schichten,

24 KW Spritzleistung, optimale Nachbehandlung 16 h bei 860°C, dann abschrecken) /Ast88/. Die unterhalb des Schmelzpunktes nachbehandelten VPS-Schichten (32 KW Spritzleistung) bei Splittgerber ergeben unabhängig vom Spritzpulver nur ein Tc,0 von 40 K und eine maximale kritische Stromdichte von $< 200\ A/cm^2$ bei 10 K. Durch eine Schmelzbehandlung konnte bei Bewegungsgeschwindigkeiten von 90-300 mm/h bei maximalen Temperaturen von 915-935°C Tc,0-Werte von maximal 72 K und Jc von 500 A/cm^2 bei 10 K und 50 A/cm^2 bei 55 K erzielt werden. An der Oberfläche sind deutliche Texturen vorhanden. Die Probe ist jedoch mehrphasig. Neben der 2212-Phase wurde 2201 und CuO nachgewiesen /Spl93/.

Als keramische Zwischenschicht wurden bei Weber und bei Splittgerber YSZ verwendet, um Diffusion metallischer Elemente aus dem Substrat zu vermeiden /Web91, Spl93/. Asthana beschichtet polykristalline Al_2O_3-Substrate /Ast88/. Nur bei Splittgerber wird eine geringe Sr-Zr-O Grenzflächenreaktionsschicht nach der Schmelzbehandlung beobachtet /Spl93/.

Als Phasen in der Spritzschicht (und in den bei 780°C nachbehandelten Schicht) werden bei /Ast88/ nur eine nicht identifizierte Phase mit einem starken Reflex bei d=0,3 nm angegeben (möglicherweise der 115-Reflex der 2201-Phase). Bei den VPS-Schichten sind neben 2201 und 2212 hauptsächlich amorphe Phasen als Bestandteile angegeben /Spl93/. Bei der 2223-Spritzschicht werden über Röntgenmikroanalyse eine Phase der Zusammensetzung der 2223-Phase, sowie eine Phase mit deutlich erhöhtem Ca und Cu-Gehalt und eine CuO-Phase nachgewiesen. Die Schicht wird als röntgenamorph charakterisiert /Web91/.

5. Untersuchungsmethoden und experimentelle Einrichtungen

5.1. Röntgenbeugungsanalyse (RBA)

Die RBA wurde mit CoK_α-Strahlung mit einem STOE Stadi Diffraktometer in der ZCH und mit einem SIEMENS 5000 Diffraktometer mit CuK_α-Strahlung (im IWE 1) durchgeführt. Die Phasen wurden anhand von JCPDS-Karteien und Literaturvergleichen identifiziert.

Probleme ergaben sich bei der Zuordnung von Reflexen im BiSrCaCuO-System, da die Beugungsmuster einiger (metastabiler) Phasen nicht bekannt sind. Durch die bei den Phasen im BiSrCaCuO-System vorhandenen Phasenbreiten treten teilweise erhebliche Verschiebungen der Reflexe auf. Die Hauptreflexe einiger Sekundärphasen überlagern sich teilweise mit Reflexen der Hauptphasen. Erschwerend wirkt sich die Tatsache aus, daß die Reflexintensitäten der Bi-freien Phasen aufgrund der geringeren Ordnungszahl deutlich kleiner sind als die der 2212 und 2201-Phase. Bei Untersuchungen zur Bestimmung von Phasengleichgewichten wurde darauf hingewiesen, daß die Sr,Ca-Cupratphasen in Gegenwart der 2201/2212-Phasen nur schwer nachweisbar sind /Str92/.

Die RBA läßt sich auch zur Analyse von Textureffekten heranziehen. Für die supraleitenden Phasen ist dabei das Verhältnis der 00l / hkl - Reflexe eine semiquantitative Möglichkeit zur Analyse von Texturerscheinungen. Berücksichtigt werden muß jedoch die für diese Phasen hoher mittlerer Ordnungszahl sehr geringe Eindringtiefe der Röntgenstrahlung von weniger als 10 µm, so daß diese Methode eher für die Dünnschichttechnik geeignet ist. Über die Textur in der gesamten Schichtdicke von plasmagespritzten Proben bei üblichen Schichtdicken > 100 µm kann keine Aussage gemacht werden. Andere röntgenographische Methoden, die nach Liu zur quantitativen Texturbestimmung bei supraleitendem Vollmaterial besser geeignet sind, wie z.B.: Polfigurmessung oder die sogenannte Orientation Distribution Function (ODF), standen nicht zur Verfügung /Liu91/.

Zwischen dem Sauerstoffgehalt und den Gitterkonstanten, sowohl der 123 als auch der 2212 Verbindung wurde ein linearer Zusammenhang aufgezeigt. Ein sehr geringes Absinken des Sauerstoffgehaltes bewirkt bei der 2212-Phase ein signifikantes Ansteigen des c-Achsenparameters /Nag91/. Allerdings kann dieser Effekt von Gitter-konstantenänderungen aufgrund von erniedrigtem Ca-Gehalt oder erhöhtem Bi-Gehalt überlagert werden /Maj92/. Für eine vergleichende Untersuchung des Sauerstoffgehaltes muß daher immer der Bi-, Sr-, und Ca-Gehalt gleich sein. Über die Differenz b-a und den c-Achsen Parameter kann der Sauerstoffgehalt der 123-Phase bestimmt werden. Bei Änderung des Sauerstoffgehaltes von 6,4 auf 7,0 treten nur geringe Änderungen b-a von nur 0,04 A auf, jedoch stärkere Änderungen des c-Achsen Parameters von 0,27 A /Cav87, Jor88/. Es kann aber auch hier wieder Probleme durch Überlagerung von Effekten geben, so durch den Einbau von Y in Ba-Positionen, welche ebenfalls eine Änderung der Gitterkonstanten hervorruft /Tak88/. Folgende Beziehung zwischen dem Sauerstoffgehalt x und dem c-Achsenparameter wird angegeben /Naz91/: $x = 76{,}400 - 5{,}952 \cdot c$

5.2. Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG)

Die thermische Analyse wurde zur Bestimmung auftretender Reaktionen und Masseänderungen verwendet. Die Messungen wurden im IWE II (LINSEIS) und im IPC (NETSCH STA 409) durchgeführt. Es wurde mit normaler Atmosphäre, sowie mit Stickstoff und Argon gearbeitet.

5.3. Mikroskopie

Zur Gefügeanalyse wurden die mikroskopischen Methoden herangezogen. Es wurde die Porosität, Schichthaftung, Rißbildung, Korngröße sowie Kornform und die Phasenverteilung, z. B. Ausscheidungen von Sekundärphasen an den Korngrenzen bestimmt. Die Textur wurde ebenfalls mikroskopisch beurteilt.

Die Proben wurden zur Präparation kalt mit einem wenig schrumpfenden Einbettmittel (BUEHLER Epoxidharz) eingebettet und auf den Schleifautomaten STRUERS, Typ Abramid und BUEHLER, Typ Ecomet 4 geschliffen. Als Schleifpapier wurde SiC mit 320-2400 Korngröße verwendet. Die Schleifdauer betrug pro Papier 0,5-2 Minuten. Der anschließende Poliervorgang erfolgte je nach gewünschter Qualität mit Diamantpaste und Diamantspray von 3 bis hinab zu 1/4 µm. Teilweise wurde -ohne Diamantspray- direkt mit der Abschlußpolitur Masterpolish oder Mastermet auf der Unterlage Mastertex von BUEHLER poliert. Als Schmiermittel wurde Wasser eingesetzt. Die YBaCuO-Schichten konnten im plasmagespritzten Zustand aufgrund der Hygroskopie nur mit Alkohol als Schmiermittel oder trocken präpariert werden.

5.3.1. Lichtmikroskopie

Zur lichtmikroskopischen Betrachtung wurde das Auflichtmikroskop LEITZ Orthoplan verwendet, wo eine Betrachtung unter polarisiertem Licht möglich ist. Einige Phasen lassen sich unter dem Lichtmikroskop wesentlich besser voneinander unterscheiden als im REM, so z. B. Silberkörner in YBaCuO und BiSrCaCuO-Matrix.

5.3.2. Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektralmikroanalyse (REM/EDX)

Diese Untersuchungen wurden mit einem JEOL JSM T-300 mit angeschlossenem EDX-System zum Nachweis von Elementen bis zur Ordnungszahl >10 durchgeführt. Im Laufe der Arbeit wurde ein Niedrig-Z Detektor nachgerüstet, mit dem sich auch Sauerstoff und Kohlenstoff nachweisen lassen. Punktanalysen bis zu einem minimalen Durchmesser des Elektronenstrahls von einem µm konnten ebenso wie Linienanalysen und Elementverteilungsbilder (Mapping) ausgeführt werden. Zusätzlich wurden die in Twente durchgeführten Untersuchungen an einem HITACHI 800-S REM verwendet.

Zur Untersuchung im Bi-System mußten aufgrund der Phasenbreiten der entsprechenden Phasen Standards herangezogen werden. So wurde Bi_2CuO_4, $SrBi_2O_4$ und $CaBi_2O_4$ als Vergleichsproben gewählt. Es zeigte sich das der Bi-Gehalt gegenüber Sr, Ca und Cu deutlich nach unten korriegiert werden mußte. Eine Unterscheidung der 2212- von der 2201-Phase war aufgrund der äußerst geringen Dicke der plättchenartigen Kristalle von deutlich weniger als 1 µm nicht möglich. Die Identifizierung der Phasen im YBaCuO System war eindeutig.

Die Porositäten und Phasenverteilungen wurden mit einem angeschlossenen Bildanalysesystem über eine Grauwertzuordnung bestimmt. Da dies aufgrund leicht

auftretender Fehler bezüglich der Grauwertzuordnung nicht immer einwandfrei möglich war, wurde auch auf Auszählverfahren zurückgegriffen.

5.4. Partikelgrößenbestimmung

Neben der Partikelgrößenbestimmung im REM wurden zur quantitativen Bestimmung der Korngrößenverteilung lasergranulometrische Messungen herangezogen, die am IEV mit einem FRITSCH Particle Analyser durchgeführt wurden.

5.5. Chemische Analyse

Die quantitative Elementanalyse erfolgte vollständig im ZCH.

5.5.1. Induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie (ICP/OES)

Die abgelösten Schichten werden in einer Säure aufgelöst und im Faktor 1:100 (zur Bestimmung der Hauptelemente) verdünnt. Die BiSrCaCuO-Schichten wurde in verdünnter Salzsäure mit Zusatz von Hydroxylammoniumchlorid gelöst, die YBaCuO-Schichten in verdünnter Salpetersäure. Die Lösung wird in ein Argonplasma zertäubt, wobei die Bestimmung der Elemente über die angeregten Emissionsspektren erfolgt. Der quantitative Nachweis aller Metalle ist bis zu einer Nachweisgrenze von 0,2-100 ppm möglich. Der Fehler für die Hauptelemente wird mit 3%, für Gehalte von 0,1-1% mit 10% und für Gehalte <0,1% mit 50% angegeben. Das Verfahren dient zum Nachweis selektiver Abdampfverluste beim Plasmaspritzen und eventuell bei der Nachbehandlung auftretender stöchiometrischer Verschiebungen der Hauptelemente.

5.5.2. O, N, S und C-Bestimmung

Der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt wurde über eine Heißextraktion im Heliumgasstrom mit anschließender IR-Spektroskopie und Wärmeleitfähigkeitsmessung bestimmt. Die Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff erfolgte nach Verbrennung im Sauerstoffstrom, ebenfalls mit anschließender IR-Spektroskopie. Die Nachweisgrenze für Kohlenstoff liegt bei 0,001%, für Schwefel bei 0,002%.

Der für das Hauptelement Sauerstoff von der ZCH angegebene Fehler von etwa 2% reicht nicht aus, um im Falle $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ oder für das $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ die geringen Abweichungen im Sauerstoffgehalt, die zu entsprechenden Änderungen der supraleitenden Eigenschaften führen, mit Sicherheit nachzuweisen. Auch in der Literatur sind die Genauigkeiten der jeweiligen Verfahren zum Sauerstoffnachweis umstritten. Neben der am häufigsten verwendeten jodometrischen Titration werden noch die Massenspektrometrie, TG-Untersuchungen und die röntgenographisch ermittelten Gitterkonstanten zur Sauerstoffbetimmung herangezogen /Boc89, Pha91, Nag91, Gro89/. Die schon beim Kapitel 2.3 angegeben Streuungen im Sauerstoffgehalt geben die Unsicherheiten bei der genauen Bestimmung des Sauerstoffgehaltes wieder.

5.6. Plasmaspritzen

Zum Plasmaspritzen stand in dieser Arbeit eine Plasmaspritzanlage der Firma Plasma-Technik, Typ A-3000 S zur Verfügung. Diese Anlage ist sowohl für den APS, VPS als auch für den IPS Betrieb ausgelegt. Es kann bei Druckbereichen von etwa 50 bis zu 2000 mbar gespritzt werden. Die eigentliche Plasmakanone ist mit einem fünfachsigen Roboter steuerbar, so daß mit dem zusätzlich rotierbaren Probenhalter auch komplexe Substrate

beschichtbar sind. Es sind vier Pulverinjektoren und Pulverförderer zur radialen Pulverzuführung vorhanden. Das verwendete Argon weist eine Reinheit von >99,999% auf.

5.7. Thermische Nachbehandlung

Zur isothermen Schichtnachbehandlung unterhalb des Schmelzpunktes wurde ein Rohrofen der Firma HEREAUS, Typ ROF 10/100 mit einem Arbeitsrohrdurchmesser von 60 mm verwendet. In diesem Ofen wurde in dem verwendeten Temperaturbereich bis 1000°C eine 100 mm lange Zone mit konstanter Temperatur (±3°C) erreicht. Eine variabele Sauerstoff und/oder Argonzuführung ist möglich. Ein Zehnzonenofen der Firma GERO, Typ ZZ 70, wurde neben der isothermen Behandlung auch zur Schmelzbehandlung der Schichten im Gradienten verwendet. Dieser Rohrofen mit einem Arbeitsrohrdurchmesser von 50 mm und 10 einzelnen Heizzonen a' 45 mm weist bei Gleichschaltung aller Zonen einen konstanten Temperaturbereich von 180 mm auf (zwischen 800°C-1100°C). Die verwendeten Rohröfen zeichnen sich durch einen vernachlässigbaren Gradienten senkrecht zur Arbeitsrohrachse aus. Einige Proben wurden an der Universität Twente nachbehandelt.

Durch unterschiedliche Schaltung der Temperaturzonen ließen sich in den für die Schmelztexturierung interessanten Bereichen von 1050-950°C für die 123-Phase, sowie 930-850°C für die 2212-Phase Gradienten von bis zu etwa 3°C/mm einstellen. Bei dem Zehnzonenofen besteht die Möglichkeit, die beheizten Zonen mit variabeler Geschwindigkeit über die im Arbeitsrohr ruhende Probe zu bewegen. Zur Substrat- und Pulverherstellung wurden ein CERAM-AIX und ein NABERTHERM HT 08/17 Kammerofen mit jeweils etwa 6 l Nutzvolumen verwendet.

5.8. Supraleitende Eigenschaften

5.8.1. Widerstandsverhalten und kritische Stromdichte

Diese Kennwerte wurden über die Standard 4-Punkt-Messung an der Universität Twente, an der Universität Barcelona und an dem 2. Physikalischen Institut der RWTH Aachen (nur Widerstandsverhalten) ermittelt. Die Spritzschichten wurden mit aufgedampften Silber kontaktiert, wobei die Kontakte über ein Indiumlot mit Drähten verbunden wurden.

Die kontaktierten plasmagespritzten Proben weisen teilweise aufgrund großer Oberflächenrauhigkeiten hohe Kontaktwiderstände auf (0,01-100 mΩ). Bei der Messung der kritischen Stromdichte konnte daher abhängig von der Stromstärke eine Wärmeentwicklung an den Kontaktstellen zu erheblichen Meßverfälschungen führen. Die Proben wurden deshalb teilweise poliert, bevor Silberkontakte aufgedampft wurden. Der Poliervorgang kann jedoch auch die Ergebnisse beeinflussen, da teilweise unterschiedliche Mikrostrukturen im oberflächennahen Bereich und im Rest der Probe vorhanden sind.

Als wichtige Kennwerte aus dem Widerstandsverlauf kann die Sprungtemperatur (Temperatur des Überganges vom metallischen in den supraleitenden Zustand, Tc,onset), die Breite des supraleitenden Übergangs (Temperaturdifferenz zwischen Tc,onset und Tc,0) und das Verhältnis des Widerstandes bei Raumtemperatur zu dem Widerstand bei 100 K (R_{300}/R_{100}) ermittelt werden. Ein hohes und scharfes Tc ist ein notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium für die Qualität der Probe, da dieses aufgrund von Perkolationseffekten schon von weniger als 5% des Materials verursacht werden kann.

Zur Bestimmung der kritischen Stromdichte Jc wurde ein 1 µV Kriterium verwendet. Mit einem typischen Abstand von 0,8 cm zwischen den Spannungskontakten ergibt sich ein elektrisches Feldkriterium von 1,25 µV/cm. Diese Messmethode ermöglicht die Beurteilung der makroskopischen Eigenschaften (Gesamtqualität) der Probe. Da sich die kritische Stromdichte aus den interkristallinen und den intrakristallinen Eigenschaften zusammensetzt, ist eine Differenzierung inter- und intrakristalliner Einflüße mit dieser Messung nicht ohne weiteres möglich. So wirken sich maskierende Fremdphasen und Risse ebenso wie die eigentlichen Korneigenschaften auf die Transportstromdichte aus.

5.8.2. Suszeptibilitätsmessungen

Die AC- und DC-Suszeptibilitätsmessungen wurden an pulverisierten Schichten durchgeführt (Abteilung Elektromagnetismus Universität Barcelona und 2. Physikalisches Institut der RWTH Aachen). Die Messungen wurden mit Standard-Squid-Suszeptometern durchgeführt. Die Magnetisierung der Proben wurde zwischen 100-4 K gemessen. Aus dem Magnetisierungsverhalten in Abhängigkeit vom äußeren Feld kann auf die Korneigenschaften und dazu beitragende Phasenanteile geschlossen werden. Zusätzlich erlaubt es eine Bestimmung der Tc,on-Werte.

5.8.3. Magnetisches Schirmungsverhalten

Mit dem Aufbau in Abb. 19 wurde in Twente das magnetische Schirmungsverhalten bestimmt. Das Feld innerhalb des Zylinders (B_{int}) setzt sich aus dem durch eine Spule erzeugten externen Feld (B_{ext}) und dem durch das Rohr erzeugte Schirmungsfeld zusammen. Das Feld innerhalb des Rohres wird mit einem Hall-Sensor gemessen.

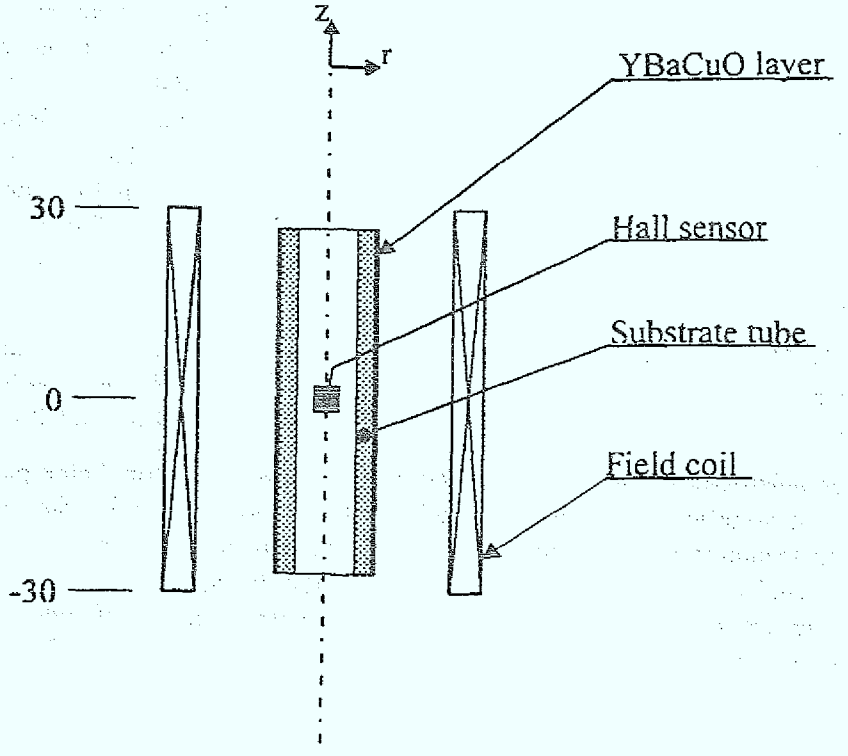


Abb. 19: Experimenteller Aufbau zur Messung der magnetischen Schirmung der supraleitenden Rohre. Der Hall-Sensor kann entlang der Zylinderachse bewegt werden.

6. Ziel der Untersuchungen

Aufgrund der in den vorhergehenden Kapitel aufgezeigten Eigenschaften wird deutlich, daß die Eigenschaften von Formkörpern und Schichten empfindlich von den Herstellungsbedingungen abhängig sind. Es werden hier die wichtigsten Prozeßparameter zusammengefaßt, welche die Qualität der Plasmaspritzschichten beeinflußen und welche untersucht werden sollen:

-Das Ausgangspulver und der Spritzprozeß: Stöchiometrie, Korngröße, Korngrößenverteilung und Phasenzusammensetzung des Ausgangspulvers in Zusammenwirkung mit den Spritzparametern müssen so abgestimmt sein, daß über die Kontrolle des selektives Abdampfens die erforderliche Schichtstöchiometrie eingestellt wird. Ein hoch dichte, gut haftende Schicht bildet ideale Voraussetzungen für eine erfolgreiche Nachbehandlung.

-Die Phasenbildung der Schichten ist unter anderem davon abhängig, welche Spritzleistung verwendet wurde, welche Substrattemperatur (Wärmeleitfähigkeit des Substrates, Vorheizung) vorhanden war und ob eine Wärmeeinkopplung durch nachfolgende Spritzpartikel auftritt. Zusätzlich hat auch die Umgebungsatmosphäre während des Spritzens möglicherweise einen Einfluß.

-Nach Sichtung der Literatur ist es nicht möglich, Schichten herzustellen, die mit dem Vollmaterial vergleichbare Eigenschaften aufweisen, ohne eine genau auf das Substrat abgestimmte Nachbehandlung durchzuführen. Die Eignung der Substrate für das YBaCuO-System wird im entsprechenden Kapitel diskutiert. Als geeignetes Substratmaterial sind für das BiSrCaCuO-System Silber und eingeschränkt MgO bekannt. Die meisten Übergangsmetalle verursachen in diesem System eine deutliche Tc-Erniedrigung /Jon89, Kul90, Mae90/. In der Arbeit von Splittgerber wurde gezeigt, daß eine Ni und Cr-Diffusion schon während der Nachbehandlung unterhalb des Schmelzpunktes stattfindet /Spl93/. Die gängigen Hochtemperaturwerkstoffe, die diese Elemente enthalten, wie z. B. die herkömmlichen NiCr-Basislegierungen, sind daher aufgrund Tc-erniedrigender Diffusion der metallischen Elemente ohne eine Zwischenschicht aus MgO oder Silber nicht verwendbar. Für die Schmelzbehandlung hat sich YSZ für das BiSrCaCuO nur als sehr eingeschränkt geeignet erwiesen /Spl93/.

-Die Nachbehandlungsbedingungen: Temperatur, Haltezeit und die umgebende Atmosphäre haben einen entscheidenen Einfluß auf die Phasenbildung, den Sauerstoffgehalt und das Gefüge und damit natürlich auch auf die supraleitenden Eigenschaften.

-Die Schmelztexturierung zur Verbesserung der kritischen Stromdichte plasmagespritzter Schicht-Substratverbunde: Substrat-Schichtwechselwirkung, sowie die Anpassung der thermischen Dehnung sind hier noch problematischer als bei den gesinterten Schichten. Die chemische Wechselwirkung mit dem Substrat und die durch das starke Kornwachstum und durch die angestrebte gerichtete Kristallisation verstärkt beeinflußende Anisotropie der thermischen Dehnung können die Schichteigenschaften deutlich beeinflußen.

Abschließend soll bewertet werden, ob diese plasmagespritzten Supraleiter aufgrund ihrer Eigenschaften für bestimmte Anwendungszwecke geeignet sind.

7. Ergebnisse $YBa_2Cu_3O_7$

7.1. Spritztechnische Herstellung

Die Qualität der Schichten wird neben den eigentlichen Spritzparametern maßgeblich durch die Güte des Spritzpulvers bestimmt. Es werden identisch hergestellte Pulver mit unterschiedlichem Y:Ba:Cu-Verhaltnis verwendet. Es ist Wert auf die gute Verarbeitbarkeit, also die Fließfähigkeit und Förderbarkeit des Pulvers gelegt worden. Für die spritztechnische Untersuchung wurden in technischem Maßstab produzierte sprühgetrocknete und sintertechnisch hergestellte Pulver verwendet, die durch den Herstellungsprozeß bedingt unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Die in Kapitel 3 behandelten wichtigsten anlagenbedingten Plasmaspritzparameter wurden soweit nicht anders beschrieben, konstant gehalten. So z. B. die verwendete Düse und die Injektionsbedingungen.

7.1.1. Spritzpulver

Als sprühgetrocknetes Pulver wurde Pulver der Firma DORNIER auf die spritztechnische Verarbeitbarkeit untersucht. Beim Sprühtrocknungsprozeß werden die in einer Lösung aufgelösten Ausgangskomponenten durch eine Düse in eine heiße Reaktionskammer gesprüht. Durch schlagartige Verdampfung werden aus den Lösungstropfen Pulverpartikel geformt. Der Vorteil dieser Methode ist eine sehr homogene Elementverteilung und die Vermeidung von Verunreinigungen durch Tiegelwand oder Mahlkörper. Das sprühgetrocknete Pulver ist sehr feinkörnig und neigt zu Agglomerationen (Abb. 20). Beim Spritzprozeß führt das zu ungleichmäßigen Förderraten, sowie zu einem unvollständigen Aufschmelzen bei agglomerisierten Partikeln, oder zu großen Abdampfverlusten bei den feinen Partikeln.

Das sintertechnisch hergestellte Pulver wird aus den entsprechenden Mischungen der Ausgangsoxide und -carbonate über einen Calcinierungs- und Sinterschritt mit zwischenzeitlichem Aufmahlen produziert. Es handelt sich um ein kommerzielles Pulver aus großtechnischer Herstellung von HOECHST. Obwohl eine gute Rieselfähigkeit vorhanden war, wurde das Pulver durch Windsichten in Fraktionen größer und kleiner 10 µm aufgeteilt, um ein möglichst gleichmäßiges Aufschmelzen zu ermöglichen und durch Überhitzung verursachte selektive Abdampfverluste zu vermeiden. Die gröbere Fraktion mit einer mittleren Korngröße d_{50} von etwa 30 µm wurde für die weiteren Spritzversuche verwendet (Abbildung 21, 22).

Bei dem sintertechnisch hergestellten Pulver liegt die 123-Phase auch nicht phasenrein vor. Es lassen sich geringe Anteile **$BaCO_3$, CuO und Y_2BaCuO_5** nachweisen (Abbildung 23). Um für den Plasmaspritzprozeß geeignete Korngrößen zu erhalten, wird der abschließende Sintervorgang bei der Spritzpulverherstellung bei Temperaturen oberhalb der Reaktion $YBa_2Cu_3O_7 + CuO \Rightarrow Y_2BaCuO_5 +$ Schmelze (933°C/Luft /Ase88/, 962°C/O_2 /Ull89/) erfolgen, was das Vorhandensein der 211-Phase erklärt). Es sind vereinzelt CuO- und $BaCuO_2$-Säume an den Korngrenzen der versinterten 123-Körner im Anschliff erkennbar (die hellen Säume in Abb. 21).

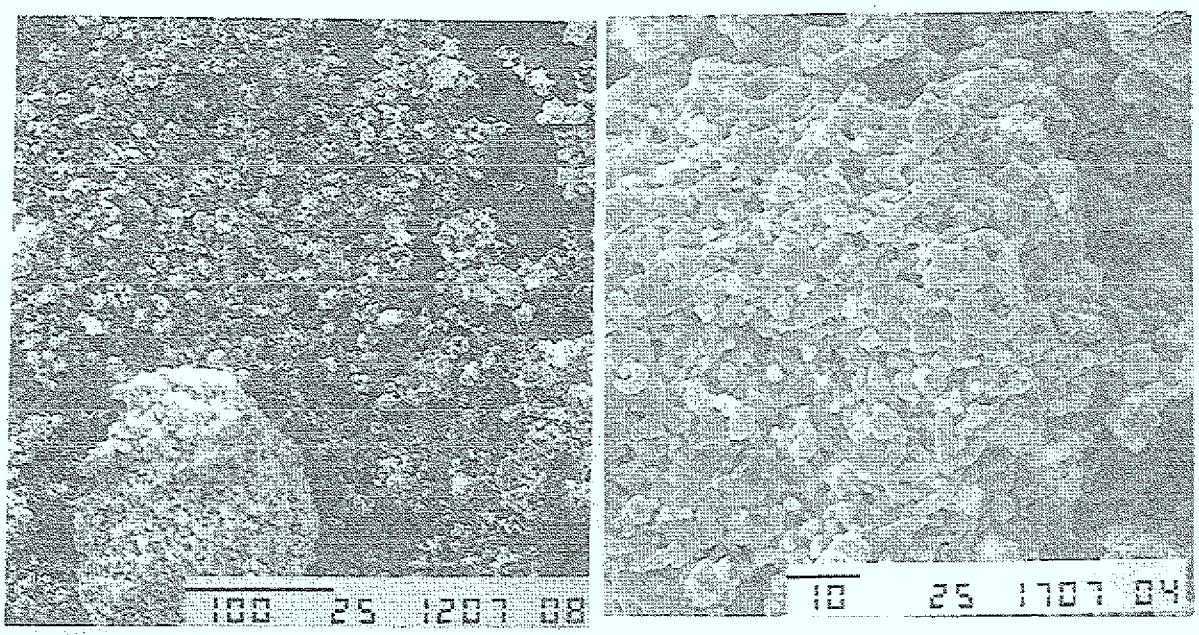


Abb. 20:Sprühgetrocknetes $YBa_2Cu_3O_7$-Pulver (DORNIER), REM-Aufnahme .

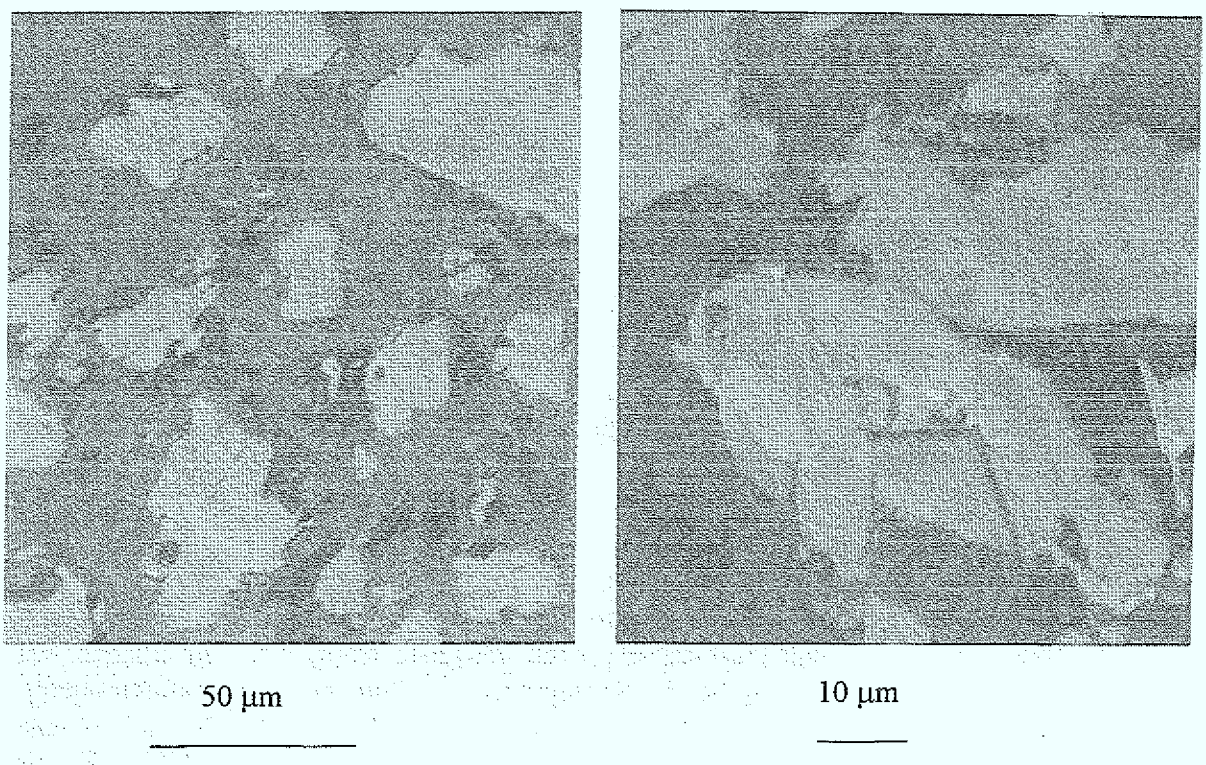


Abb. 21: Querschliff des sintertechnisch hergestellten $YBa_2Cu_3O_7$-Spritzpulvers nach der Fraktionierung (HOECHST), LM.

Zusätzlich wurde ebenfalls sintertechnisch hergestelltes Pulver der Stöchiometrie 1-2.2-3.6 (Y:Ba:Cu) vergleichbarer Kornfraktion von HOECHST verwendet. Dieses Pulver weist gegenüber dem stöchiometrischen Pulver einen erhöhten Gehalt an CuO-und $BaCuO_2$-Korngrenzsäumen und zusätzlich isoliert vorliegende CuO-Körner auf. Die Erhöhung des CuO Anteils ist auch in der RBA ersichtlich. Dieses Pulver soll selektive Abdampfverluste und durch Grenzflächenreaktionen auftretende Elementverluste kompensieren.

1-2-3 Pulver	1-2,2-3,6 Pulver	ppm
140	140	Aluminium
20	30	Calcium
<5	30	Cobalt
15	45	Chrom
65	100	Eisen
<10	55	Lanthan
50	50	Strontium
		Gew. %
0,284	0,237	Kohlenstoff
<0,01	<0,01	Schwefel
0,116	0,208	Stickstoff
17,59	18,98	Sauerstoff
13,5	12,2	Yttrium
41,2	40,5	Barium
29,6	30,0	Kupfer

Tab. 5: Chemische Analyse der verwendeten Spritzpulver.

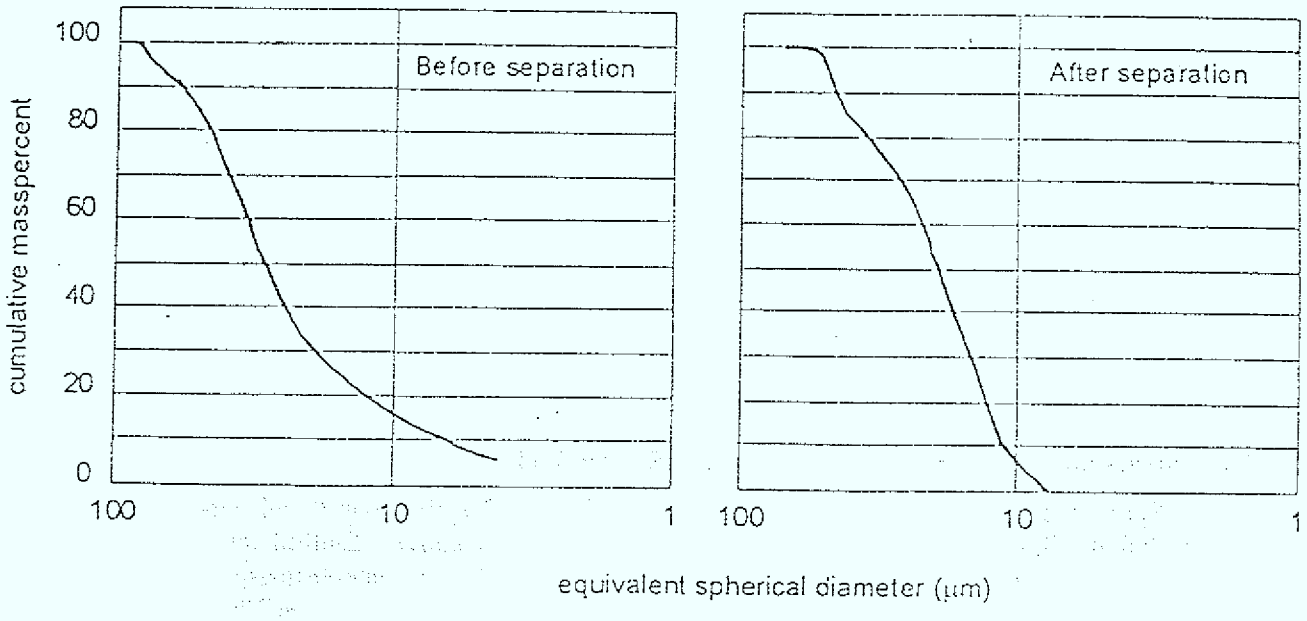


Abb. 22: Korngrößenverteilung des 123-Pulvers vor (links) und des Grobkornes nach der Fraktionierung (rechts).

Die Zusammensetzung der beiden Spritzpulver zeigt, daß geringe Schwankungen im Kohlenstoff- und Stickstoff-, sowie im Fremdmetallgehalt zwischen beiden Pulvern vorhanden sind. Unter der Annahme daß der Kohlenstoff vollständig als Bariumkarbonat gebunden ist, sind über 4 Gew.% $BaCO_3$ in den Ausgangspulvern vorhanden. Untersuchungen an gesinterten $YBa_2Cu_3O_7$-Drähten haben gezeigt, daß ein Kohlenstoffgehalt von über 0,2% die kritische Stromdichte negativ beeinflußt /Ten89/. Dieser Wert ist bei beiden Pulvern überschritten. Es sind auch geringe Abweichungen von der angeforderten Spritzpulverstöchiometrie im Y:Ba:Cu-Verhältnis vorhanden, was zeigt wie problematisch die saubere großtechnische Herstellung ist. Der Gehalt an Kohlenstoff wird jedoch durch das Niederdruckspritzen auf etwa 0,1 Gew.% reduziert.

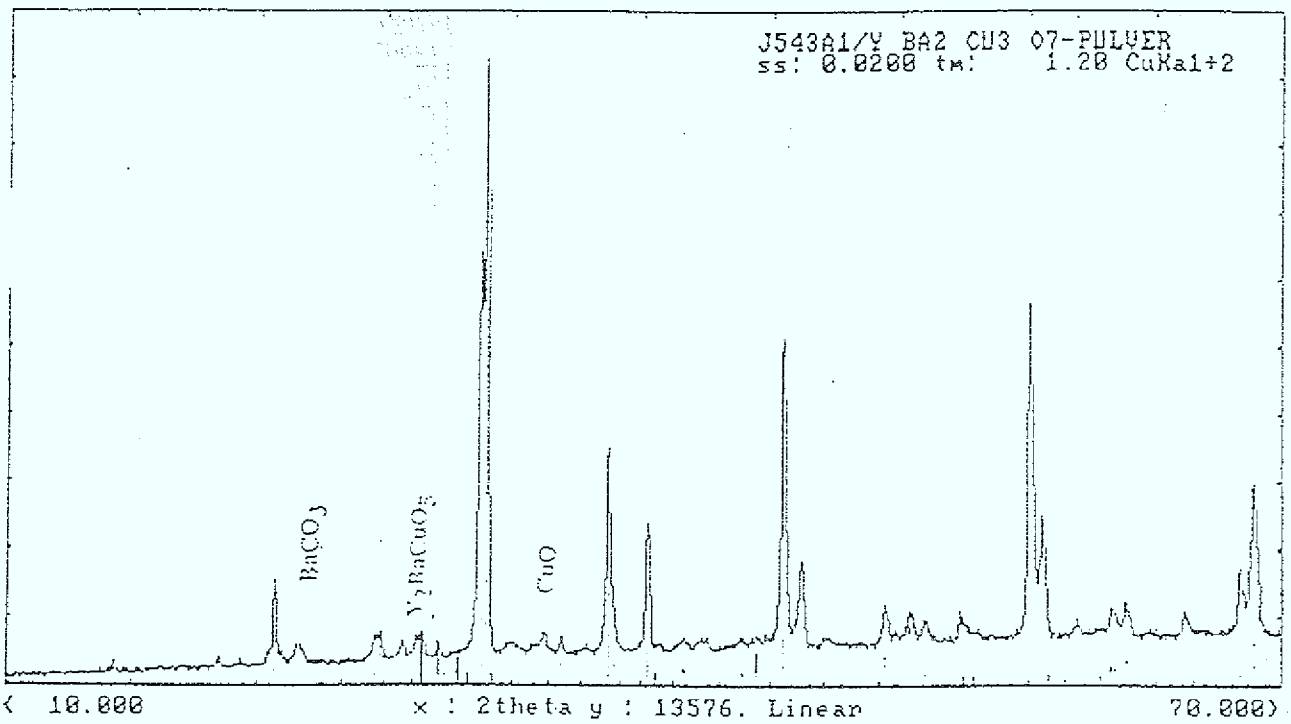


Abb. 23: Röntgenbeugungsdiagramm des gesinterten, für die weiteren Versuche verwendeten $YBa_2Cu_3O_7$-Spritzpulvers. Cu-K_α Strahlung.

7.1.2. Spritzparameter und Mikrostruktur der Spritzschichten

Die Spritzparameter sind in weiten Bereichen variierbar. Gespritzt wurde mit einem Argon-Helium Plasma, da ein Zusatz an Wasserstoff einen negativen Einfluß auf die Schichtqualitäten bewirkt /Spl93/. Die Parameterstudie zum Niederdruckplasmaspritzen wurde mit Argon als Inertgas bei Kammerdrücken zwischen 60-1990 mbar durchgeführt.

Bei der Untersuchung im Niederdruckbereich unter 200 mbar wurde in Abhängigkeit von der gewählten Spritzleistung die Einbettung unterschiedlicher Anteile nicht vollständig aufgeschmolzener 123-Körner in die Matrix der Spritzschicht beobachtet. Selbst bei Leistungen von 40 KW läßt sich die Anwesenheit von restlicher 123-Phase (tetragonal) in

der RBA nachweisen. Diese kann bei der Nachbehandlung unterhalb des Schmelzpunktes als Kristallisationskeim die 123 Phasenbildung und die Gefügeausbildung beeinflußen. Kammerdrücke oberhalb 1000 mbar bewirkten ein vollständiges Aufschmelzen der Körner bei der untersuchten Leistung von 26 kW. Nach einer intensiven Wärmeeinkopplung während des Spritzprozeßes (durch das Substrat oder den Brenner) läßt sich röntgenographisch die Bildung sekundärer tetragonaler 123-Phase beobachten. Das zeigt, daß auch Schichten im gespritzten Zustand bei entsprechender Sauerstoffanwesenheit während des Kühlprozeßes supraleitend sein können, was die Ergebnisse von Sanakawa erklärt, der bei Substratvorheizung auf 600°C in den Spritzschichten ein Tc,0 von 22K erzielte /San88/.

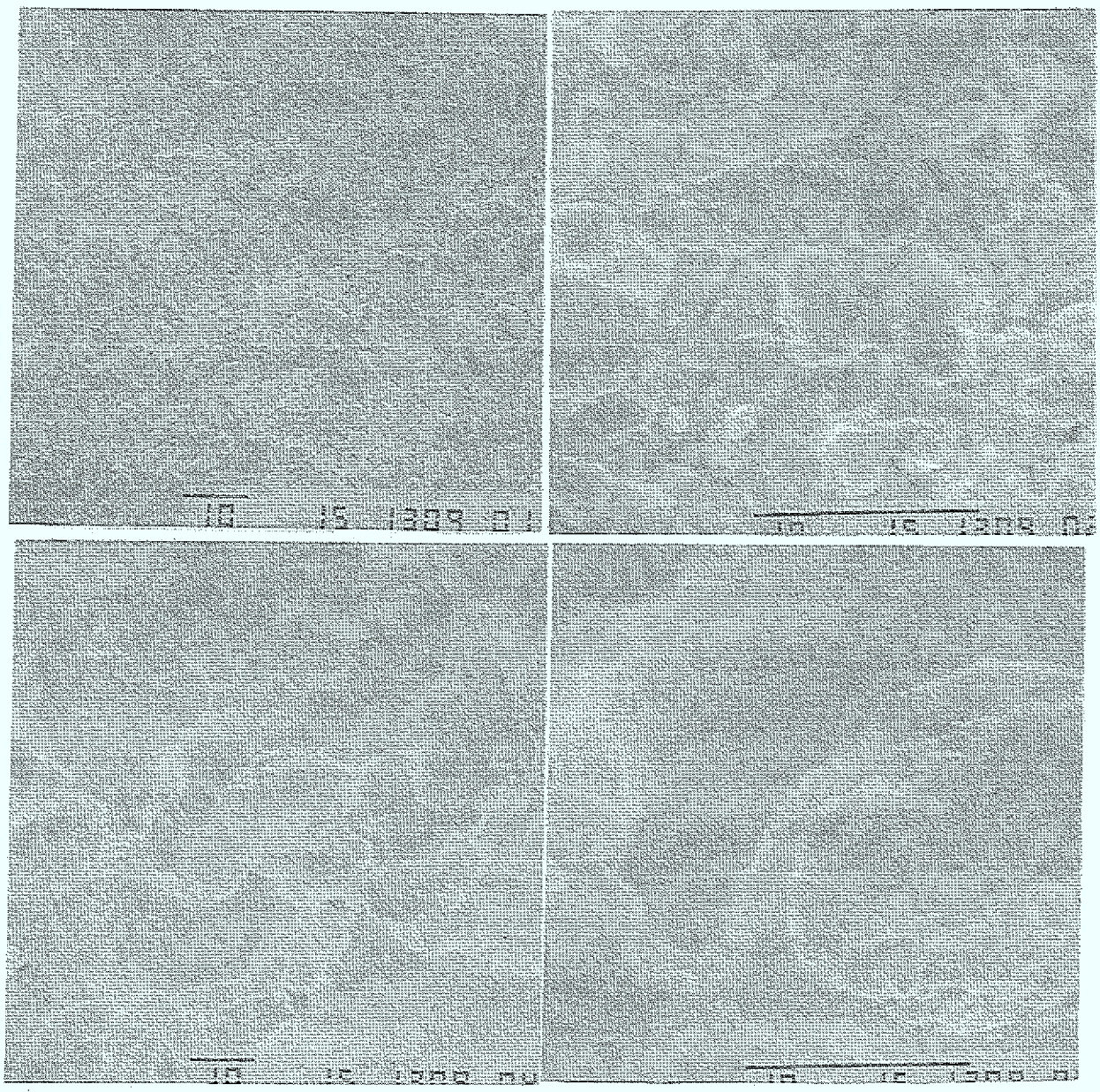


Abb. 24 : Oberfläche einer niederdruckplasmagespritzten Schicht für optimierte Leistung und Substrattemperatur, bei Verwendung eines Haftgrundes (unten). Oben zum Vergleich die Oberfläche einer APS-Spritzschicht.

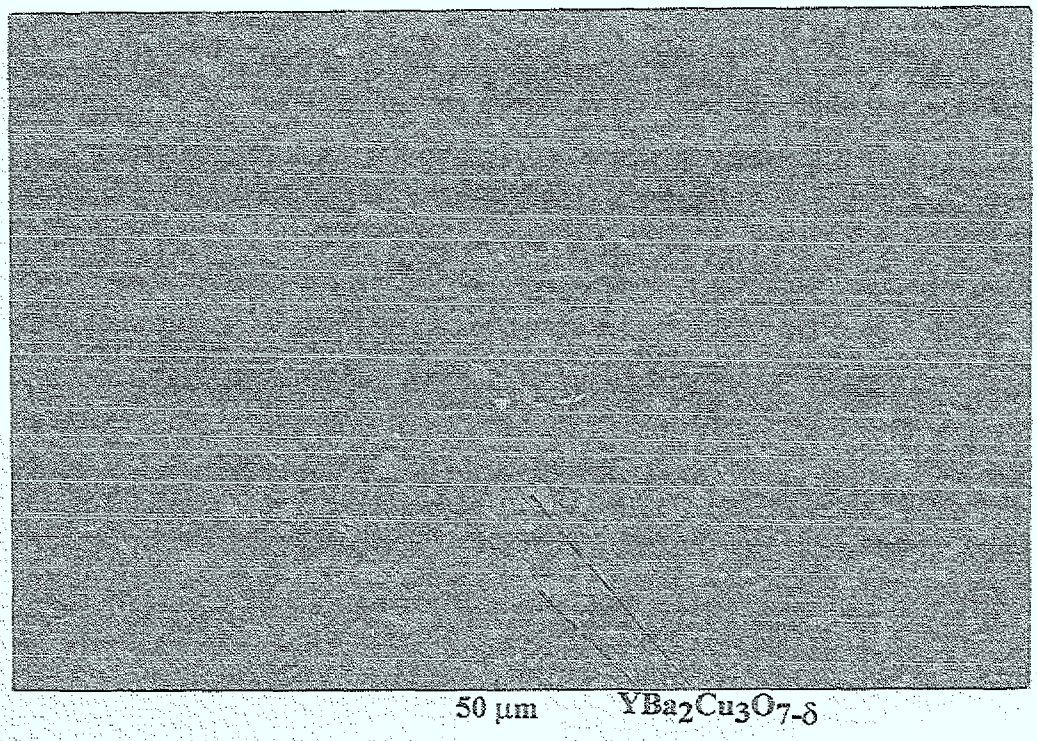


Abb. 25:Querschliff einer bei 26 kW gespritzten Schicht. LM. Die Einbettung nicht vollständig aufgeschmolzener 123-Partikel ist gut erkennbar.

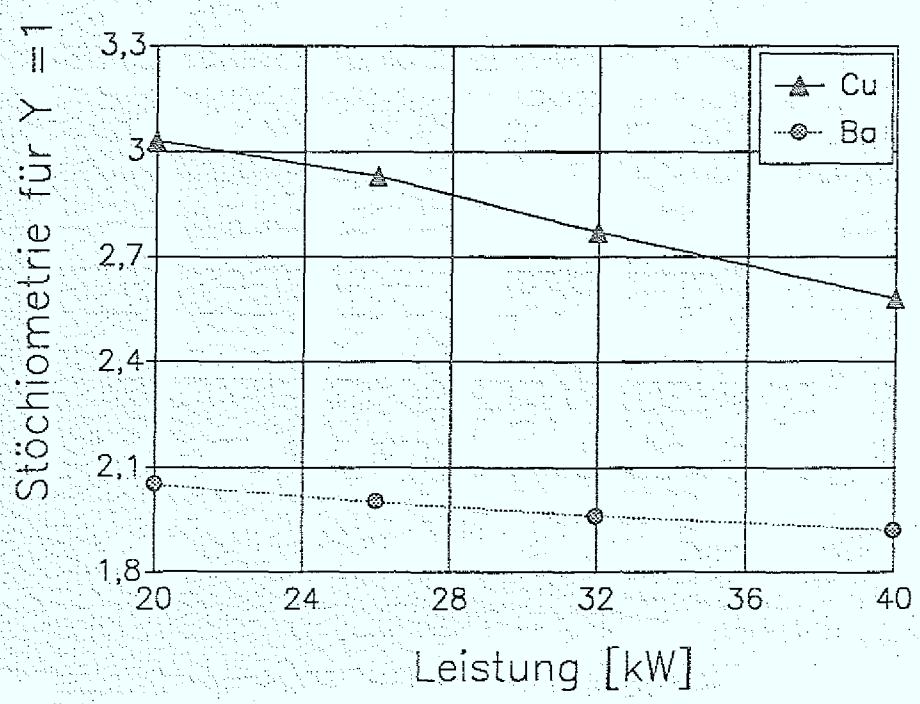


Abb. 26: Zusammenhang zwischen Spritzleistung und selektivem Abdampfen bei 200 mbar Kammerdruck. Ergebnisse der ICP/OES Analyse, normiert auf Y=1.

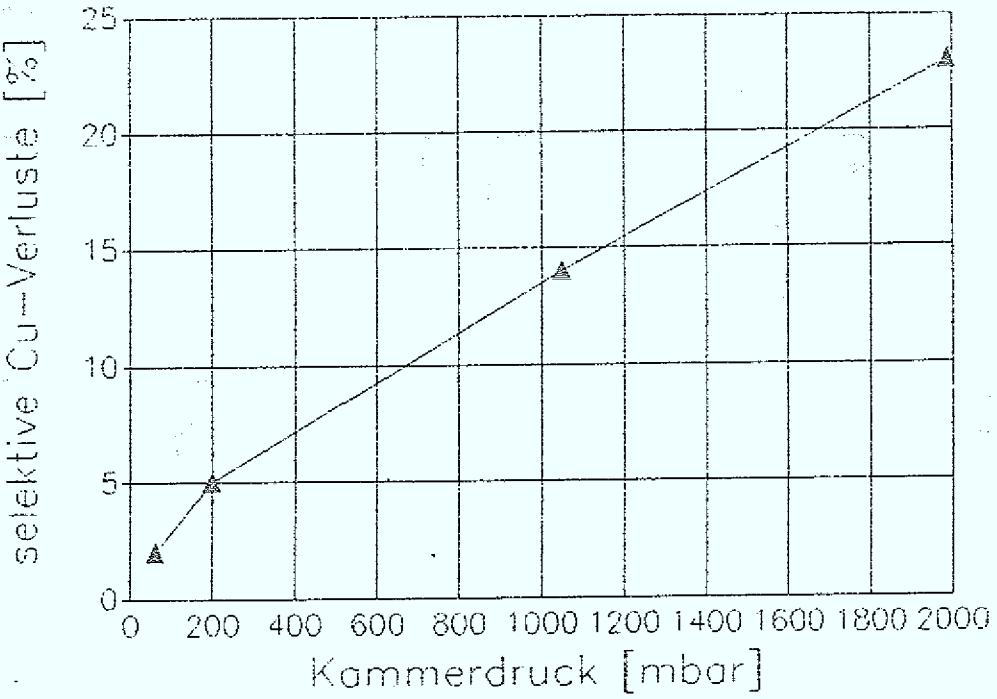


Abb. 27: Einfluß des Kammerdrucks bei 26 kW Leistung auf die selektiven Cu-Verluste.

Die Porosität der Schichten ist ebenso wie der Kupfer-Abdamfverlust (Abb. 26 bei 200 mbar Kammerdruck) maßgeblich von der Plasmaleistung abhängig. Eine Leistung von nur 20 kW bewirkt eine erhebliche Erhöhung des Porenanteils. Bei der gewählten Leistung von etwa 26 kW läßt sich ein guter Kompromiß von geringen Cu-Verlusten und sehr geringer Porosität erreichen (Abb. 25). Noch geringere Abdampfverluste bei gleichbleibender Schichtqualität werden durch Erniedrigung des Kammerdruckes auf 60 mbar erzielt. Diese Schichten weisen eine Porosität von weniger als 5 % auf, bei selektiven Cu-Verlusten von nur 2-3% (dieser Wert liegt innerhalb der analytischen Fehlergrenze). Die Spritzabstände sind für die optimierten Spritzleistungen im Niederdruckbereich zwischen 200-300 mm ohne merkbaren Einfluß auf die Schichtqualität variabel, im Gegensatz zu den Schichten die bei Drücken > 1000 mbar gespritzt wurden.

Bei gleichen Parametern unter höherem Kammerdruck von 1050 und 1990 mbar gespritzte Proben weisen eine deutlich höhere Cu-Abdampfrate auf (Abb. 27). Bei den unter identischen Leistungen atmosphärisch gespritzten Schichten treten (ebenso wie bei den in einer Argonatmosphäre bei 1050 mbar gespritzten Schichten) bei 26 kW Leistung etwa 15% Cu-Verluste auf.

Von den Projektpartnern in Mol wurde für die atmosphärisch gespritzten Proben als ideale Spritzparameter ein reines Ar-Plasma bei 18 kW und 100 mm Spritzdistanz angegeben. Hier wurde die Einbettung nicht vollständig aufgeschmolzener Partikel und das Vorhandensein von Mikrorissen zugunsten geringer selektiver Cu-Verluste gewählt. Diese Parameter unterscheiden sich deutlich von den optimierten APS Parametern nach Neiser, der ein dichtes, aus vollständig aufgeschmolzenes Körnern zusammengesetztes Gefüge als ideal angibt /Nei89/.

Eine Substrattemperatur von über 500°C führt aufgrund geringerer Eigenspannungen zu einer Rißausschaltung und zu einer deutlich verbesserten Haftung, was mit den Ergebnissen anderer Autoren übereinstimmt /Nei89, Tac88/.

Spritzparameter	APS	LPPS
Plasmagas Argon [SLPM]	40	40
Plasmagas Helium [SLPM]	50	50
Pulverfördergas Argon [SLPM]	5	5
Pulverförderdrehzahl [RPM]	10	10
Rührerdrehzahl [RPM]	60	60
Stromstärke [A]	380	540
Leistung [kW]	18	26

Tab. 6: Optimierte Plasmaspritzparameter zur Herstellung niederdruck- und atmosphärisch gespritzter Schichten. Der Kammerdruck beim LPPS beträgt 60 mbar.

Die Elementverteilung der aus dem stöchiometrischen Pulver hergestellten Schichten ist homogen (Abb. 29 und 30). Beim 1-2.2-3.6 Pulver sind **lokal Cu-und teilweise Ba-Anreicherungen** erkennbar, was mit den höheren Gehalten an $BaCuO_2$ und CuO erklärbar ist.

Die Ergebnisse der ausführlichen Untersuchungen zum Phasenbestand von APS-Spritzschichten in Abhängigkeit von den Spritzparametern und Substratmaterial von Neiser /Nei89/, welche in Kapitel 3.1. beschrieben wurden, lassen sich bis auf wenige Unterschiede auf die hier untersuchten VPS-Schichten übertragen:

-die sogenannte kubische C3-Phase (eine Ba-Cu-O-Phase), die Neiser bei Spritzversuchen auf kalten Substraten hoher Wärmeleitfähigkeit nachweist, ist bei diesen Untersuchungen aufgrund der Wärmeeinkopplung durch die Substrattemperatur und durch nachfolgende Spritzpartikel nicht vorhanden.

-die bei Neiser beschriebene C7-Phase entspricht dem nur bei abgeschreckten Proben unter niedrigen Sauerstoffdrücken vorhandenen $BaCu_2O_2$ (tetragonal JCPDS 39-245, auch bei /Dub90/ aus Einkristall-Strukturdaten berechnet). Die Unterscheidung zwischen beiden ist aufgrund von Peaküberlagerungen und -verbreiterungen problematisch. Der relative Gehalt an dieser Phase ist von der Umgebungsatmosphäre und dem CuO-Gehalt abhängig.

Abbildung 28 zeigt das für die optimierten Niederdruckspritzschichten typische Röntgenbeugungsdiagramm. **Als Hauptphase tritt neben Y_2O_3 das instabile $BaCu_2O_2$ auf. Zusätzlich liegen noch die tetragonale $YBa_2Cu_3O_6$-Phase, Y_2BaCuO_5 und Cu_2O vor.** Der Gehalt der 123-Phase ist bei gleichbleibendem Kammerdruck von der Spritzleistung abhängig. Das überstöchiometrische 1-2.2-3.6 Pulvers zeigte neben einem höheren Anteil an Cu_2O einen erhöhten $BaCu_2O_2$-Gehalt, was bei Dube für einen höheren CuO-Gehalt festgestellt wurde /Dub90/.

Werden die gespritzten Proben längere Zeit an Luft gelagert, entstehen deutliche Anteile $BaCO_3$, was vermutlich durch die Zersetzung des instabilen $BaCu_2O_2$ unter Aufnahme von CO_2 aus der Luft hervorgerufen wird. Diese Schichten verändern ihre Färbung werden rissig und platzen nach kurzer Zeit ab. Die Schichten müssen also, sofern sie nicht direkt thermisch nachbehandelt werden, im Exsikkator gelagert werden. Nach den Angaben aus JCPDS 39-245 bildet sich bei der Zersetzung von $BaCu_2O_2$ an Luft $BaCuO_2$.

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität wurde ein Schichtverbund ein Jahr im Exsikkator gelagert und anschließend thermisch nachbehandelt. **Die supraleitenden Eigenschaften verschlechterten sich bei dieser Probe gegenüber der direkt nachbehandelten Probe nicht.**

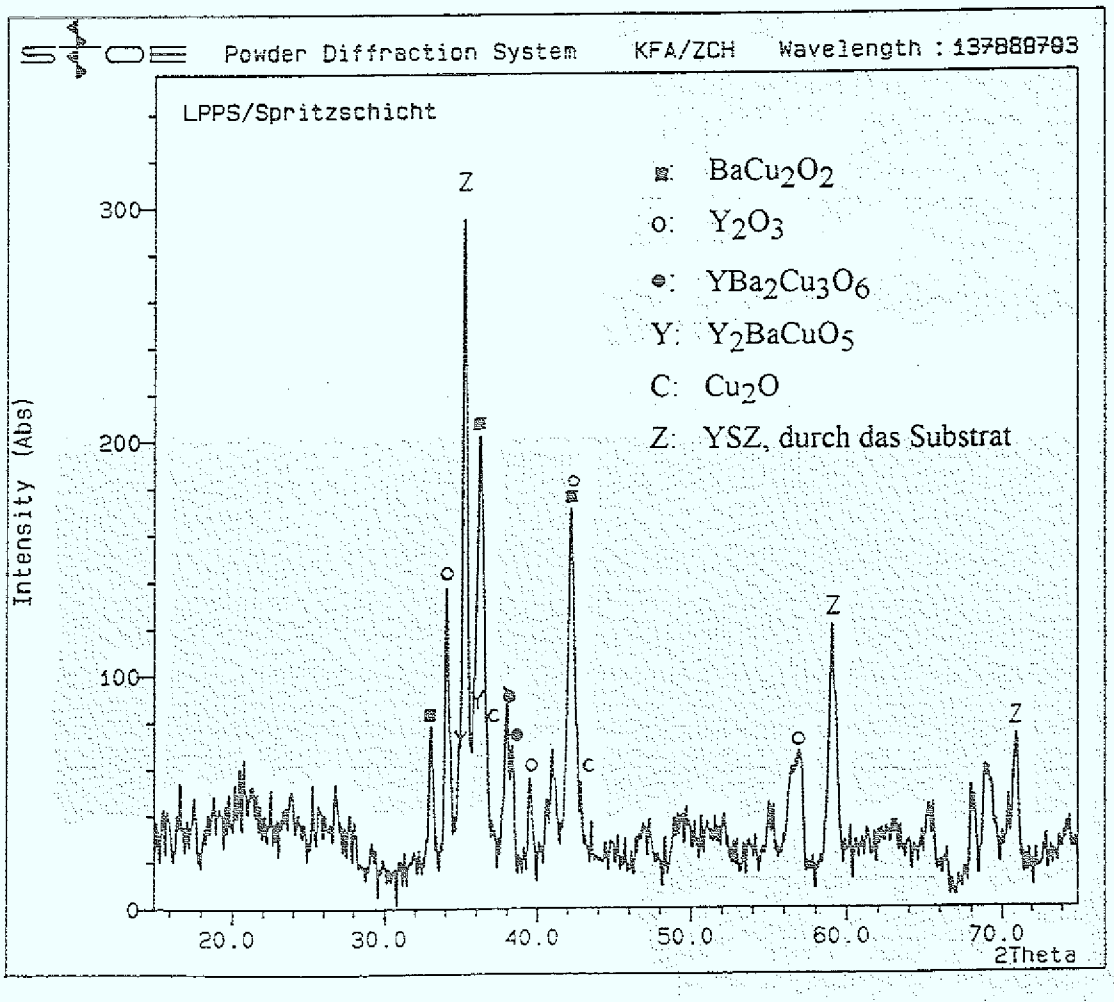


Abb. 28: Röntgenbeugungsdiagramm der aus dem 123-Pulver bei 60 mbar und 26 kW Leistung in einer Argonatmosphäre gespritzten Schicht.

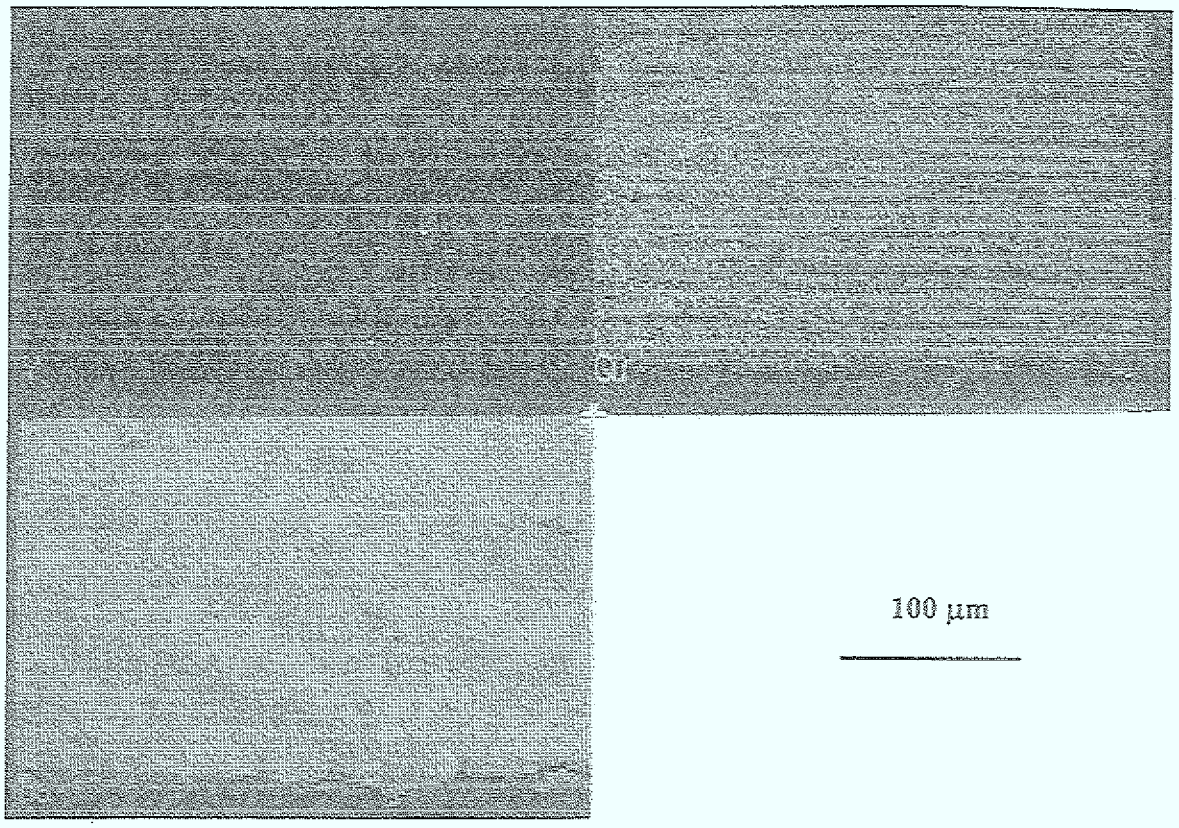


Abb. 29: Elementverteilung (EDX) einer aus 1-2-3 Pulver hergestellten Spritzschicht.

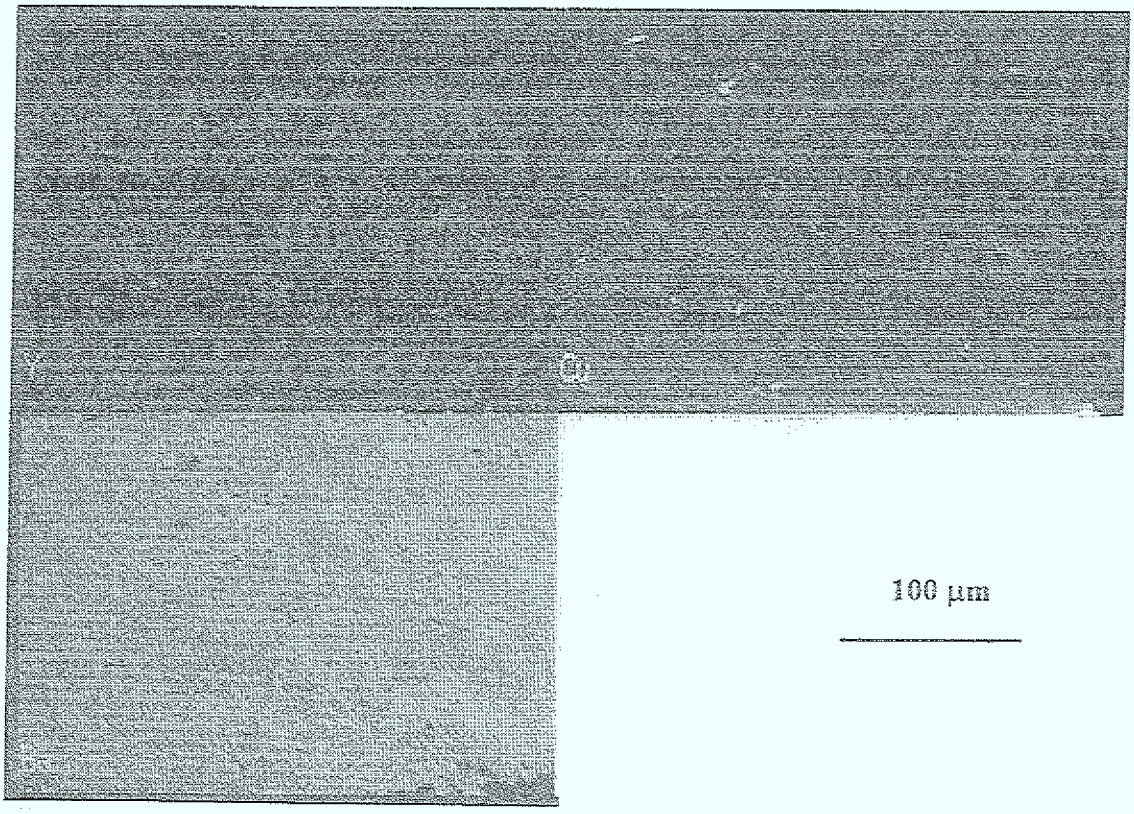


Abb. 30: Elementverteilung (EDX) einer aus 1-2.2-3.6 Pulver hergestellten Spritzschicht.

7.2. Wiederherstellung der supraleitenden Eigenschaften

Die hier gemachten Untersuchungen beziehen sich sämtlich, soweit nicht anders vermerkt, auf die in der Argonatmosphäre niederdruckplasmagespritzten Schichten. Veränderungen der Eigenschaften aufgrund einer veränderten Spritzatmosphäre im Niederdruck werden gesondert behandelt.

Für die Wiederherstellung der supraleitenden Eigenschaften nach dem Plasmaspritzen ist ein geeignete Abstimmung der Nachbehandlungsbedingungen entsprechend dem Substratmaterial erforderlich, um negative Diffusionsprozesse zu vermeiden.

Daher wird hier die Auswahl der Substrate für Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes behandelt. Die Verwendung einer Zwischenschicht hat sich neben ihrer Funktion als Haftschicht besonders für die Nachbehandlung und für die Dauerstabilität als erforderlich gezeigt. Schichten ohne Haftgrund platzten nach den physikalischen Untersuchungen in flüssig Stickstoff meistens ab. Für den Einsatz von plasmagespritzten Schichten unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten ist also ein Haftgrund notwendig, wenn sich nicht durch eine Reaktion zwischen Substrat und YBaCuO-Schicht während der Nachbehandlung ein verbesserter Verbund ergibt (siehe Nachbehandlung auf Ni 200 Substrat).

7.2.1. Auswahl der Substratwerkstoffe

Die Substratwerkstoffe sollten der Anforderung geügen, unter den Nachbehandlungsbedingungen geringstmögliche Reaktionen mit der 123-Phase aufzuweisen und eine möglichst gute Anpassung an die thermische Dehnung aufweisen (da die 123-Phase Anomalien in ihrer thermischen Dehnung aufweist, ist ein genauer Angleich des Substratwerkstoffes nicht möglich). Zusätzlich sollte das Substrat möglichst keine chemischen und physikalischen Änderungen durch die thermischen Einflüsse (teilweise unter oxidierender Atmosphäre) beim Spritzen und bei der Nachbehandlung erfahren, wie z.B. Oxidation, Phasenumwandlung, Schmelzphasenbildung oder partielles Abdampfen.

	C	Si	Mn	S	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Ti	Al
Nimonic 75	0,1	0,32	0,38	0,005	0,4	19,13	0,17	3,95	75,2	0,41	-
Inconel 600	0,023	0,25	0,14	0,003	0,3	14,58	0,18	8,66	76,2	-	-
Nickel 200	0,045	0,02	0,09	0,001	<0,01	-	0,01	0,02	99,7	0,01	-
NiCoCrAlY	0,012	-	-	-	23,5	17	-	-	46,8	-	12,4
Stahl AISI 321	0,1	1,0	2,0	-	-	17-19	-	63,9	9-11,5	≤ 5	-

Tab. 7: Chemische Zusammensetzung der Substrate und Haftvermittler nach Herstellerangaben: Nimonic 75, Inconel 600 und Nickel 200: WIGGIN Nickellegierungen; Stahl AISI 321 L: MANNESMANN Röhrenwerke; NiCoCrAlY: HCST STARK.

Als Substrate ohne Zwischenschichten wurden folgende Nickelbasislegierungen der Abmessungen 50 / 8 / 0,5-1 mm verwendet: Inconel 600 (α=14,6•10^{-6}/°C von 20-425°C), Nimonic 75 (α=14,5•10^{-6}/°C von 20-425°C) und Nickel 200 (α=14,9•10^{-6}/°C von 20-425°C). In Tabelle 7 ist die chemische Zusammensetzung der verwendeten Substrate und

Haftvermittler aufgeführt. Für die später behandelten magnetischen Abschirmungsuntersuchungen wurden zusätzlich nicht oder nur sehr schwach magnetisierbare Substrate und Haftgründe verwendet, die ebenfalls hochtemperaturoxidationsbeständig sein mußten.

Wegen der Cr-Diffusion wurden die chromhaltigen Substrate und Haftvermittler, die besonders für magnetische Schirmungen wichtig sind, auf ihre Grenzflächenreaktionen und Diffusion in Abhängigkeit von Temperatur und Haltezeit untersucht. Tabelle 8 fast die in diesem Projekt durchgeführten Untersuchungsergebnisse an Nimonic, Inconel und NiCrAlY sowie NiCoCrAlY zusammen.

920°C/10h Luft /APS	**930°C/5h Luft / APS**	**940°C/5h Luft / APS**	**950°C/5h Luft / APS**	**950°C/10h Luft / VPS**	**950°C/5h O_2 / VPS**	**960°C/5h Luft /APS, VPS**
Inconel 600 und NiCoCrAlY	NiCrAlY Haftgrund auf Stahl	NiCrAlY auf Stahl	NiCrAlY auf Stahl	NiCoCrAlY auf Stahl. Nimonic75, Inconel 600	NiCoCrAlY Haftgrund auf Stahl	NiCrAlY auf Stahl
weniger als 10 µm Cr-Diffusion	20 µm Cr-Diffusion, 5 µm Ni,Al-Diffusion, Oxidation vom Haftgrund	30 µm Cr,Ni,Al-Diffusion, 20 µm Al_2O_3 an der Grenzfläche	210 µm Cr,Ni,Al, Ba,Cu,O-Diffusion, dabei auch Ba,Cu-Diffusion in den Haftgrund	vollständige Zerstörung, Reaktion zu $BaCrO_4$, Y_2BaCuO_5 und CuO, keine 123-Phase	10 µm Cr-Diffusion, keine Oxidation von Haftgrund und Substrat	vollständige Zerstörung

Tab. 8: Reaktionen zwischen Ni-Cr-Legierungen und YBaCuO in Abhängigkeit von Temperatur und Haltezeit.

Aus den Daten ist ersichtlich, daß die Cr-Diffusion von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck gesteuert wird. Bei Unterschreiten des Peritektikums $YBa_2Cu_3O_7 + CuO \Rightarrow Y_2BaCuO_5$ + Schmelze (933°C Luft, 962°C O_2) ist die Cr-Diffusion für typische Plasmaspritzschichtdicken bei den verwendeten Haltezeiten von 5-10 h vernachlässigbar. Oberhalb des Eutektikums führt diese Reaktion zu einer Schichtzerstörung.

An der Grenzfläche des Metalls kommt es aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität des Chroms zur Bildung von Cr_2O_3. Die folgenden 3 Reaktionen zwischen dem BaO des YBaCuO und dem Cr^{3+} unter Bildung von Cr^{6+} sind möglich (Cr^{6+} konnte in Twente spektrometrisch nachgewiesen werden, ebenso wie $BaCrO_4$ mit RBA /Spl93/):

$4\ NiO{\bullet}Cr_2O_3 + 8\ BaO + 7\ O_2$ ----> $2\ Ni_2O_3 + 8\ BaCrO_4$

$3\ NiO + Cr_2O_3 + 2\ BaO$ ----> $2\ BaCrO_4 + 3\ Ni$

$2\ Cr_2O_3 + 4\ BaO + O_2$ ----> $4\ BaCrO_4$

Da es sowohl über die Poren und Korngrenzen der YBaCuO-Schicht als auch durch die YBaCuO Verbindung selbst zu einer für die Reaktion benötigten Sauerstofflieferung kommen kann, findet die schichtzerstörende Reaktion auch unter reduzierten Sauerstoffpartialdrücken statt, wenn die kritische Peritektikumstemperatur überschritten wird. Somit sollte eine Temperaturbehandlung oberhalb des Peritektikums bei den verwendeten Schichtdicken von 100-250 µm bei 5 -10 stündiger Haltezeit nicht überschritten werden, um durch Diffusionsprozesse und chemische Reaktionen hervorgerufene Schichtzerstörungen zu vermeiden. Die über APS hergestellten Schichten weisen eine schnellere Oxidation des MeCrAlY-Haftgrundes und des Stahlsubstrates an der Grenzfläche zum Haftgrund auf, was sowohl in der Sauerstoffaufnahme während des Spritzprozeßes, als auch in der deutlich höhere Porosität der MeCrAlY-Schichten gegenüber den LPPS-Schichten begründet ist.

Die Verwendung von rostfreiem Stahl mit einem Stahl 321 L Haftgrund führt bereits bei einer Temperaturbehandlung von 900°C zu einer deutlichen Eisendiffusion.

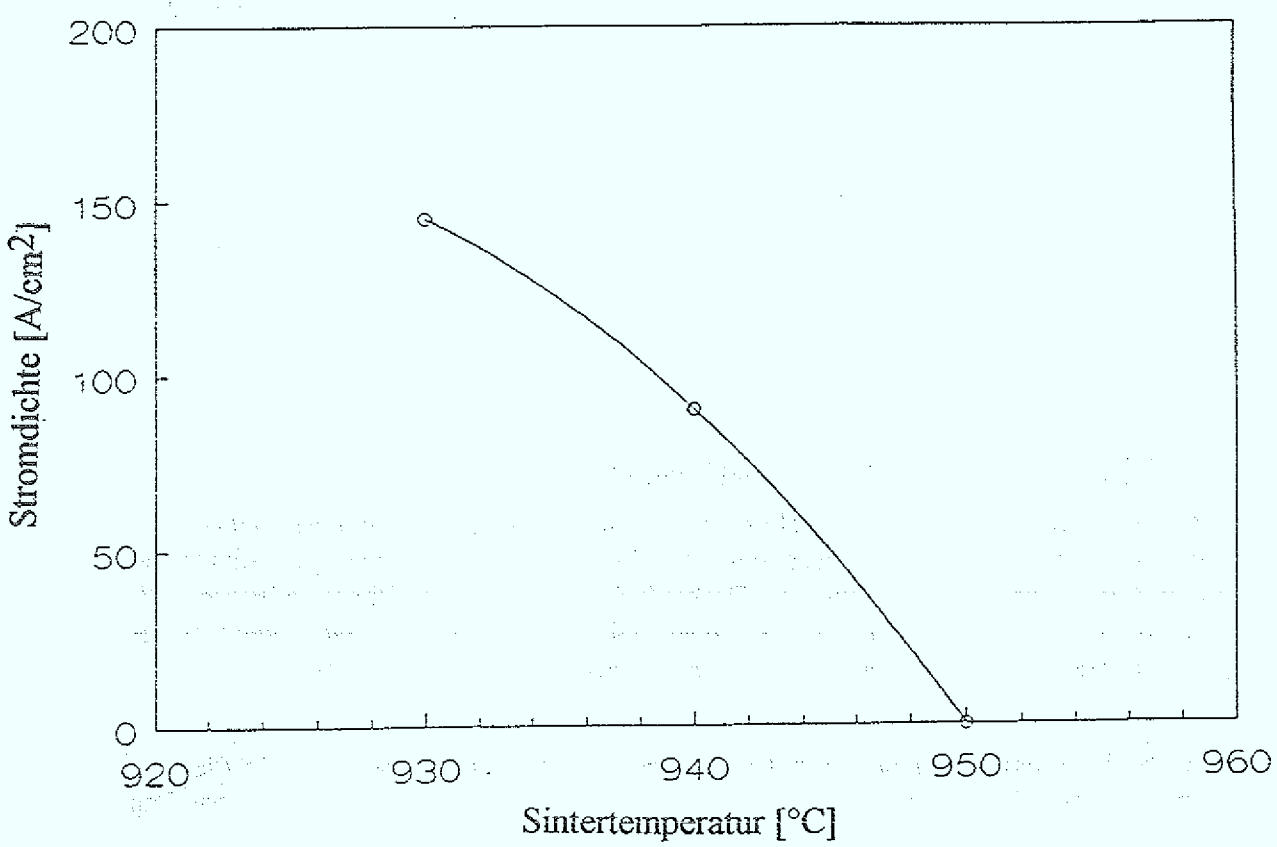


Abb. 31: Stromdichte bei 77 K in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (in Luft) für den in Mol mit APS hergestellten Schichtverbund Stahl-NiCrAlY-$YBa_2Cu_3O_7$ /Mol93/.

Daher wurden die Stahlsubstrate für weitere Untersuchungen mit einem NiCoCrAlY Haftgrund beschichtet, welcher die Fe-Diffusion verhindert, aber aufgrund der Cr-Komponente nur bis zu Temperaturen des Peritektikums (1) geeignet ist. Abbildung 31 zeigt die Stromdichtewerte in Abhängigkeit von der Nachbehandlungstemperatur für diesen in Mol atmosphärisch gespritzten Schichtverbund. Für den Abfall oberhalb 930°C ist die

Schichtzerstörung aufgrund der geschilderten Reaktionen verantwortlich, was bei 950°C zu einer vollständigen Zerstörung der vorher 200 µm dicken YBaCuO-Schicht geführt hat. Der Schichtverbund austenitischer Stahl / MeCrAlY / $YBa_2Cu_3O_7$ ist für die später behandelte Herstellung magnetischer Abschirmkörper von Bedeutung.

Die weitere Untersuchung des Einflusses der Nachbehandlungstemperatur und -zeit beschränkt sich daher für die planaren Substrate auf Ni 200-Substrate mit Ni-Haftgrund, mit denen, wie im folgenden Kapitel behandelt, nur eine geringfügige Grenzflächenreaktion auftritt.

7.2.2. Nachbehandlung unterhalb des Schmelzpunktes

Zur Optimierung der Nachbehandlungstemperatur und -zeit wurden Temperversuche bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Aufgrund des mehrphasigen, teilweise amorphen Gefüges ist die Aufheizgeschwindigkeit weniger kritisch. Daher konnten Aufheizgeschwindigkeiten von 120-300 K/h verwendet werden.

Zur Vermeidung der Rißbildung ist die Abkühlgeschwindigkeit wichtig. Im Temperaturbereich oberhalb 600°C sind die deutlichsten Unterschiede zwischen der Ausdehnung des Substrats und der 123-Phase vorhanden. Nach der Phasenumwandlung tetragonal ⇒ orthorhombisch, kommt es im Temperaturbereich von etwa 700-400°C durch die Sauerstoffaufnahme zu den deutlichsten Ausdehnungsänderungen und damit zu den größten Spannungen (Kapitel 3.1.4.).

Die Abkühlung erfolgt daher deutlich langsamer mit nur 60 K/h. Alle Versuche wurden, soweit nicht anders beschrieben, vollständig an reiner Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Zur Sauerstoffsättigung wurden die Schicht-Substratverbunde von 500-400°C mit 10 K/h abgekühlt und 10 h bei 400°C gehalten, dann mit 60 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt (in weiteren Untersuchungen hat sich gezeigt, daß 5 h bei 400°C ausreichend sind).

7.2.2.1. Einfluß von Temperatur und Haltezeit

Zur Beurteilung der Güte der supraleitenden Schicht ist neben dem Widerstandsverhalten und der kritischen Stromdichte besonders die Analyse des Röntgenbeugungsdiagramms aussagekräftig. Wichtig ist der Grad der Peakaufspaltungen der 123-Phase zwischen: (013) und (103) , (014) und (140), (020) und (200) und (123) und (213). Damit kann auf den Grad der Phasenumwandlung orthorhombisch-tetragonal und damit die Destabilisierung der $Y(Ba_{2-x}Y_x)Cu_3O_{7+\delta}$-Phase geschlossen werden /Nei89/.

Sowohl die Reaktion aus der nach dem Spritzen vorhandenen Phasen zur 123-Phase, als auch das Kornwachstum werden besonders durch die im System YBaCuO vorhandenen Eutektika und Peritektika, also durch Flüssigphasensintervorgänge bestimmt. Das sind für die 123-Phase die in den Grundlagen aufgeführten Reaktionen:

(1) $YBa_2Cu_3O_7 + BaCuO_2 + CuO$ ---->Schmelze (898°C Luft, 925°C O_2)

(2) $BaCuO_2 + CuO$ ----> Schmelze (920°C /Ase88/ 902°C /Ull89/ Luft, 938°C O_2)

(3) $YBa_2Cu_3O_7 + CuO$ ----> Y_2BaCuO_5 + Schmelze (933°C Luft, 962°C O_2)

Abbildung 32 zeigt die Phasenbildung in Abhängigkeit von der Temperatur für 10-stündige Haltezeiten. Zwischen der gespritzten Schicht und der bei 600°C nachbehandelten Schicht sind folgende Änderungen beobachtbar:

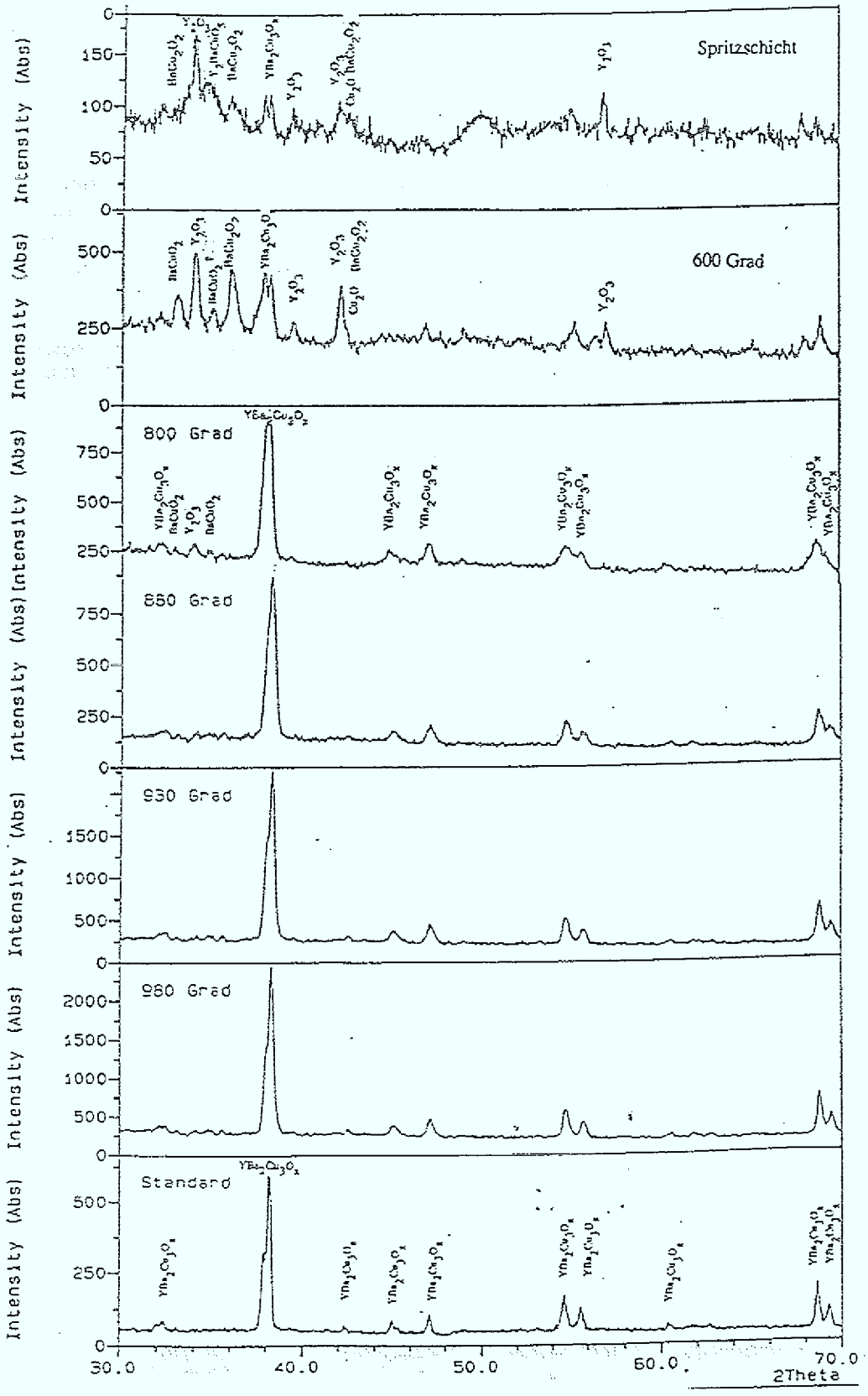


Abb. 32: RBA der bei unterschiedlichen Temperaturen 10 Stunden nachbehandelten YBaCuO-Spritzschichten, CoKa-Strahlung. Als Standard dient das Spritzpulver.

-Erniedrigung des Y_2O_3 / 123 Verhältnisses, also erste Bildung der sekundären 123-Phase.

-Bildung von $BaCuO_2$.

Zwischen 600 und 800°C ist ein deutliches Wachstum der 123-Phase auf Kosten der Y_2O_3-, $BaCuO_2$- und der $BaCu_2O_2$-Phase sichtbar, deren Peaks sich nur noch schwach vom Untergrund abheben. Es sind bei 800°C erstmals Reflexaufspaltungen bei der 123-Phase erkennbar, was einen Unterschied zu APS-Schichten von Neiser darstellt /Nei89/, welcher selbst nach einer Behandlung bei 850°C keine Peakauspaltung feststellt.

Oberhalb von 880°C bildet sich die orthorhombische 123-Phase. Deutlich bessere Reflexaufspaltungen sind oberhalb des Eutektikums (1), also bei der mit 930°C nachbehandelten Probe, sowie bei der oberhalb des Eutektikums (2) und des Peritektikums (3), also bei der mit 980°C nachbehandelten Probe zu erkennen.

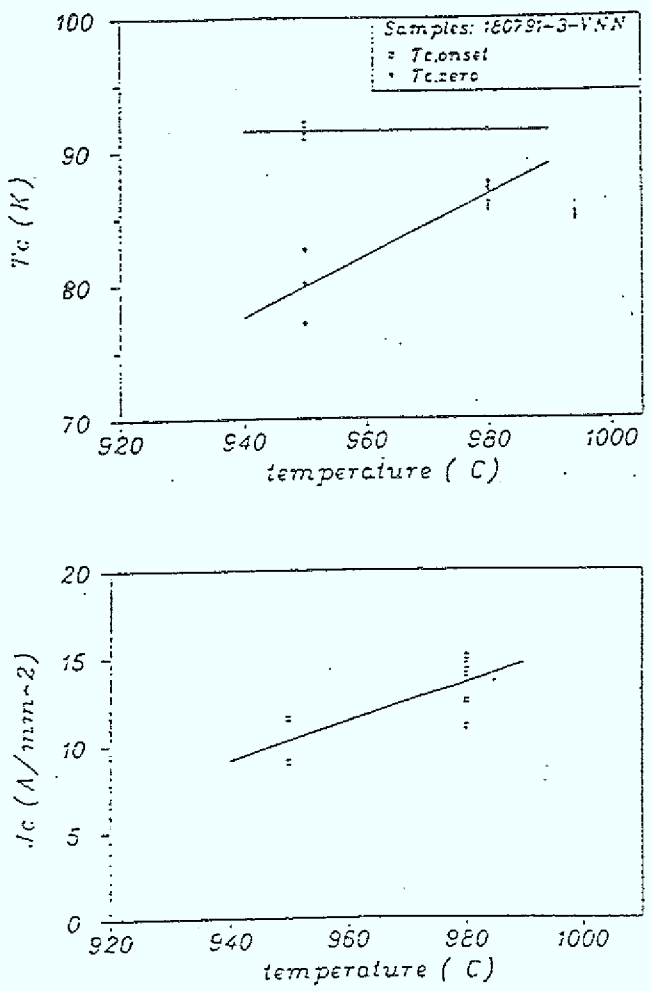


Abb. 33: Sprungtemperatur (a) und kritische Stromdichte bei 4,2 K (b) für unterschiedliche Sintertemperaturen auf Ni 200 Substraten mit Ni-Haftgrund.

Eine Variation der Nachbehandlungszeit bei 980°C zwischen 1 h und 50 h bewirkt keine erkennbaren Änderungen der Korngröße und der Reflexaufspaltungen. Vorbehandlungen unter reduziertem Sauerstoffpartialdruck oder unter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre bewirken ebenfalls keine nachweisbare Veränderung der Gitterkonstanten wie bei den APS Schichten von Neiser /Nei89/. Die Reflexaufspaltung ist im Vergleich zum Ausgangspulver unabhängig von der Nachbehandlungszeit und -temperatur unvollständig, was später diskutiert wird.

In Abbildung 33 ist der Unterschied der Stromdichte und Sprungtemperatur zwischen 950°C und 980°C Nachbehandlungstemperatur auf Ni 200 Substraten mit Ni-Haftgrund bei 10-stündiger Haltezeit zu sehen. Das Tc,on wird nicht beeinflußt, und liegt bei etwa 92 K. Die Übergangsbreite und Tc,0 sind bei den bei 980°C nachbehandelten Proben ebenso besser wie die kritischen Stromdichtewerte. Eine Erhöhung der Haltezeit auf 50 Stunden bei 980°C bewirkt jedoch keine weitere Verbesserung der Eigenschaften (Abb. 35). Das Tc,0 ist bei diesem Schicht-Substratverbund mit maximal 87 K niedriger als bei Vollmaterial ohne Substrateinfluß.

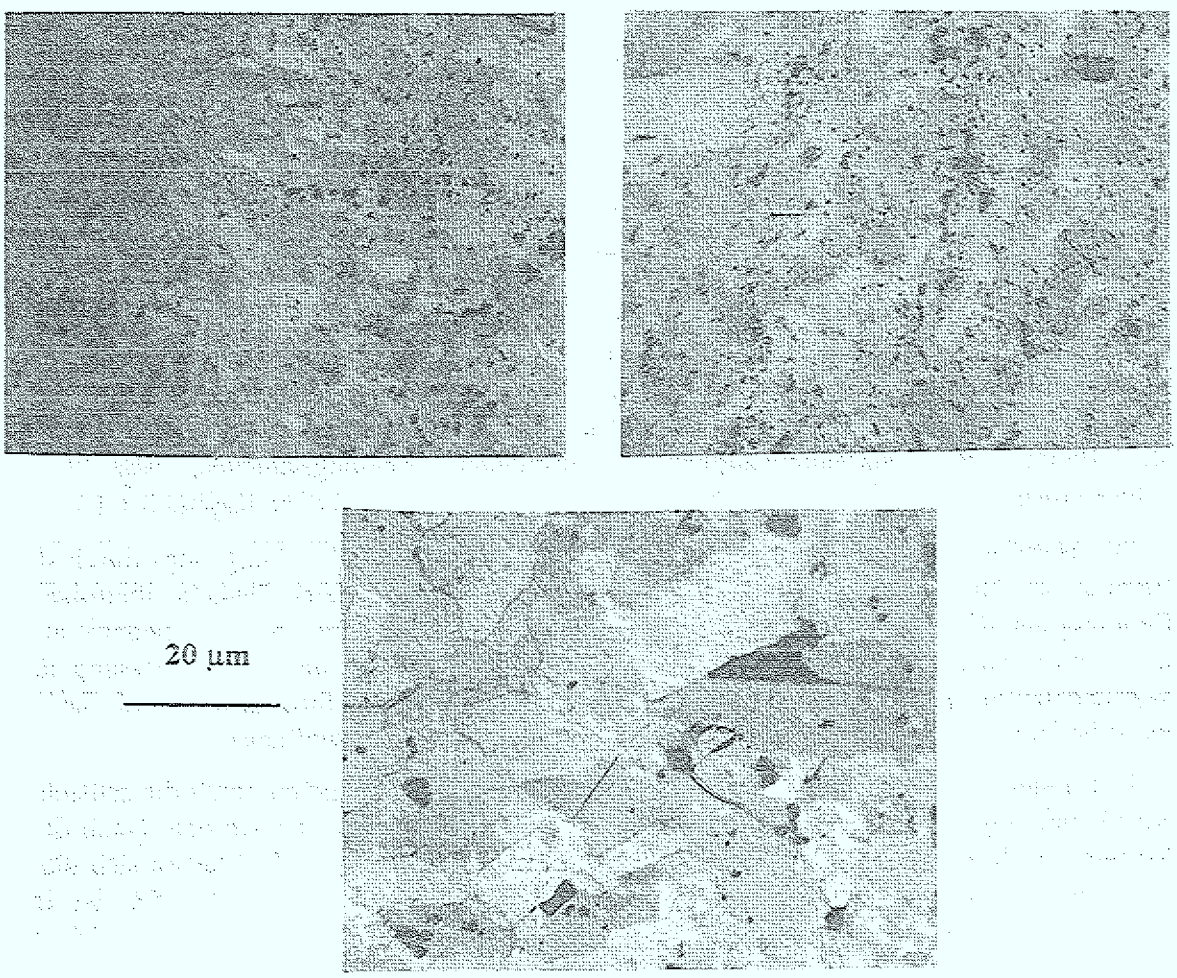


Abb. 34: Querschliff der bei 930°C, 950°C und 980°C nachbehandelten $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Spritzschichten. LM.

Selbst bei einer Nachbehandlung von 980°C/50 h ist kein Ni-Einbau in die 123-Phase nachweisbar. Es wird nur die Bildung einer maximal 30 µm breiten (Ni,Cu)O Schicht beobachtet. Eine Sauerstoffabreicherung in der 123-Phase aufgrund der Bildung von (Ni,Cu)O an der Grenzfläche ist vermutlich für diese Tc-Erniedrigung verantwortlich, was bei Rohr für APS-Schichten bei Nachbehandlungstemperaturen ≤ 930°C festgestellt wurde /Roh90/. So konnte bei Verwendung einer $BaTiO_3$ Zwischenschicht bei einer Nachbehandlung von 950°C bei gleichem Tc,onset von 92 K das Tc,0 um etwa 5 K auf 90,5 K erhöht werden.

An den Schliffbildern (Abb. 34) ist erkennbar, daß das Eutektikum (2): $BaCuO_2$+CuO⇒ Schmelze (938°C/O_2) entweder nicht auftritt (da $BaCuO_2$ und CuO nicht nebeneinander vorliegen oder schon umgestetzt sind), oder keinen Einfluß auf das Kornwachstum hat. Es ist auch deutlich erkennbar, daß der Flüssigphasensintervorgang oberhalb des Peritektikums (3) eine deutliche Erhöhung der Korngrößen hervorruft, was einen verringerten Anteil an Korngrenzen bedeutet. Eine Erhöhung der Korngröße hat jedoch auch eine erhöhte Mikrorißhäufigkeit zur Folge. Zusätzlich kann es durch den Flüssigphasenanteil zu Ausscheidungsvorgängen von nicht supraleitenden Phasen an den Korngrenzen kommen. Sämtliche Faktoren beeinflußen die kritische Stromdichte.

Ein typisches Merkmal dieser plasmagespritzten Schichten ist die inhomogene Korngrößenverteilung. Dies ist auf die Einbettung der nur angeschmolzenen Spritzpartikel, die eine typische Korngröße von 30 µm aufweisen, in eine Matrix von sehr feinkörniger, sekundär gebildeter 123-Phase zurückzuführen. Die Korngrößenverteilung von konventionell gesintertem Vollmaterial ist dagegen deutlich homogener. Bei dem Vollmaterial tritt jedoch, im Gegensatz zu den Plasmaspritzschichten, beim Flüssigphasensintern meist eine deutliche Verschlechterung der Stromdichte auf, was bei dichten Proben mit erhöhter Korngröße oft durch geringere Sauerstoffgehalte der 123-Phase (aufgrund nicht ausreichender O_2-Diffusionszeiten) gegenüber den bei niedrigerer Temperatur gesinterten Proben und durch maskierende, nicht leitende Phasen an den Korngrenzen verursacht wird /Cos91/. Deutlich erkennbar sind in den Schliffbildern auch die durch die Phasenumwandlung verursachten Zwillingslamellen, die aber lichtmikroskopisch nur bei Korngrößen > 10 µm beobachtbar sind (siehe Kapitel 3.1.1.).

Die Haftung zwischen Substrat und Schicht nach der Nachbehandlung wird durch die Bildung der $Ni_{0,8}Cu_{0,2}O$-Schicht noch verbessert. NiO weist eine ähnliche thermische Dehnung auf wie metallisches Nickel und wirkt sich auf die Rißbildung nicht negativ aus. Die Schicht ist frei von makroskopischen Rissen, bedingt durch die gute Anpassung der Wärmedehnung zwischen Substrat und Funktionsschicht. Die Stromdichtewerte liegen meist bei etwa 100 A/cm^2 bei 77 K (nach der optimierten Nachbehandlung).

In Kapitel 2.1. wurde erwähnt, daß die supraleitenden Eigenschaften durch die schlechte Kornkoppelung (weak links) und die Flußschlauchbewegung reduziert werden. Nach dem Verlauf von Jc in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Magnetfeld lassen sich diese Vorgänge oft differenzieren. Nach Tinkham's Flußwanderungsmodell /Man88/ ist die Temperaturabhängigkeit von Jc für Temperaturen T unterhalb Tc durch folgende Gleichung gegeben:

$$J_c = J_{c0} \cdot (1 - \alpha t - \beta t^2) \quad \text{mit } t = T/Tc \text{ und } \alpha,\beta > 0$$

Die Umformung der Gleichung ergibt: $(1 - J_c / J_{c0}) / t = \alpha + \beta t$

Abb. 36 oben zeigt die aus dieser Gleichung erhaltene Grafik für die Werte der YBaCuO-Schicht auf Nickel. Da $\alpha,\beta > 0$ sind, ergibt sich eine Übereinstimmung mit dem Modell. Diese Temperaturabhängigkeit der Stromdichte kann jedoch auch durch "weak links" verursacht werden. Eine eindeutigere Ausage liefert das Verhalten der kritischen Stromdichte im Magnetfeld. Abb. 36 unten zeigt den Plot von Jc als Funktion des angelegten Magnetfeldes. Das Ergebnis ist typisch für gesinterte Proben, deren Eigenschaften durch Korngrenzeinflüsse bestimmt werden. Die Steigung der Kurve liegt zwischen -1,5 und -2, wobei -0,5 nach dem "Flußbewegungsmodell" erwartet wird /Man88/. Die kritische Stromdichte wird also bei den unterhalb des Schmelzpunktes gesinterten Schichten erwartungsgemäß durch die schlechte Kornkopplung begrenzt.

Verbesserungen konnten bei APS-Schichten durch die bei /Nei89/ beschriebene Nachbehandlung unter Sauerstoffabschluß oder niedrigen Sauerstoffpartialdrücken bei Temperaturen bis 800/850°C mit anschließender Behandlung bei 930-980°C an Luft oder Sauerstoff erreicht werden. Die Stromdichtewerte konnten bei den APS Schichten durch diese Behandlung auf bis zu 400 A/cm^2 (gegenüber maximal 200 A/cm^2 bei konventioneller Nachbehandlung) verbessert werden /Mol93/.

Es zeigt sich, daß die unter normaler Atmosphäre gespritzten Proben /Mol93/ bei gleicher Nachbehandlung deutlich bessere kritische Stromdichtewerte aufweisen, als die bei niedrigen Drücken mit Ar als Inertgas gespritzten Proben, obwohl röntgenographisch nach dem Spritzen keine merkbaren Unterschiede feststellbar sind.

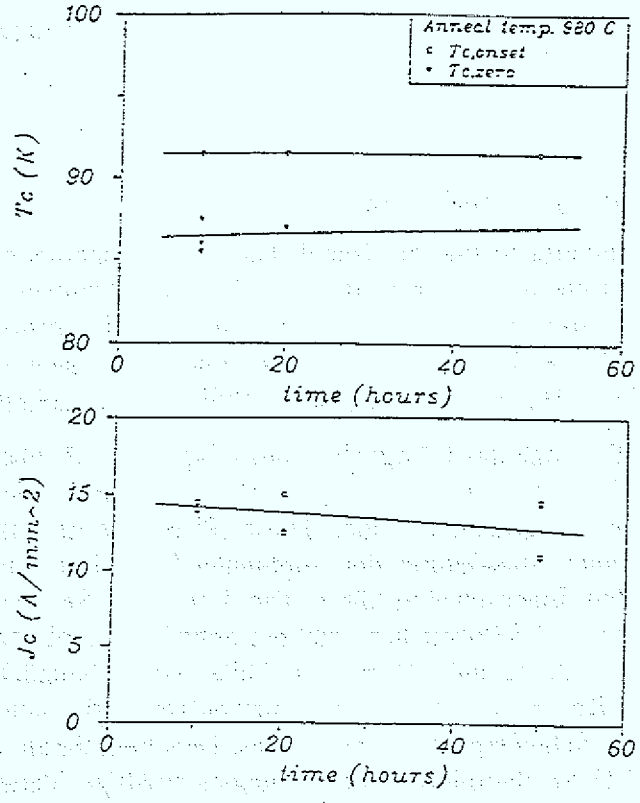


Abb. 35: Sprungtemperatur (a) und kritische Stromdichte bei 4,2 K (b) für unterschiedliche Haltezeiten bei 980°C.

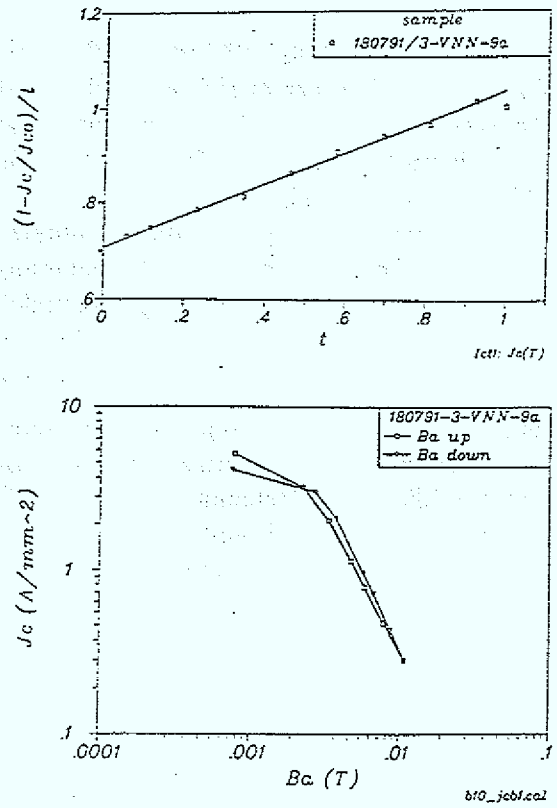


Abb. 36: Oben: Typische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte für YBaCuO auf Ni 200. J_{c0} = 1340 A/cm² und Tc = 87 K. Unten: Typische Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Stromdichte bei 4 K für YBaCuO auf Ni 200.

7.2.2.2. Einfluß der Spritzpulverstöchiometrie

Für den optimierten Schichtverbund und die Nachbehandlungstemperaturen 950°C und 980°C wurden vergleichende Untersuchungen an dem 1-2,2-3,6 Spritzpulver durchgeführt. Bei den Ergebnissen des Plasmaspritzens wurde gezeigt, daß die Elementverteilung bei diesem Ausgangspulver durch die Zusätze an $BaCuO_2$ und CuO nach dem Spritzen inhomogener ist. Es treten regelmäßig bis zu 20 µm breite Yttrium-freie Lamellen auf.

In Abbildung 37 ist erkennbar, daß das Röntgenbeugungsdiagramm erhebliche Anteile an Nebenphasen wie $BaCuO_2$, CuO und $BaCO_3$ aufweist, welche bei dem reinen 1-2-3 Pulver nicht, oder nur im Untergrund erkennbar sind. Diese Phasen treten meist an den Korngrenzen auf, was zu einer Maskierung der supraleitenden Körner und damit zu verschlechterten supraleitenden Eigenschaften führt. Die kritischen Stromdichten liegen deutlich unterhalb der mit dem 1-2-3 Pulver hergestellten Schichten (Abbildung 38). Eine Kompensation der selektiven Abdampfverluste mit Hilfe von überstöchiometrischen Zusätzen der abdampfenden Komponenten zum Ausgangspulver wirkt sich also bei der Nachbehandlung unterhalb des Schmelzpunktes negativ aus. Dies liegt daran, daß selbst bei Einstellung der optimalen 123-Stöchiometrie eine zu ungleichmäßige Verteilung der zu kompensierenden Cu- und Ba-Komponenten nach dem Spritzen vorliegt. Die zur gleichmäßigen Umsetzung erforderlichen langen Diffusionswege (Transport der CuO und BaO-Komponenten zu Y_2O_3 reichen und CuO und BaO defiziteren Bereichen) sind über Festkörperreaktionen nicht zu erreichen. Für eine Kompensation der Abdampfverluste

kommt somit nur ein Pulver in Frage, bei dem die Elementverteilung mikroskopisch gleichmäßig ist. Dies ist bei dem konventionell gesinterten Pulver nicht realisierbar.

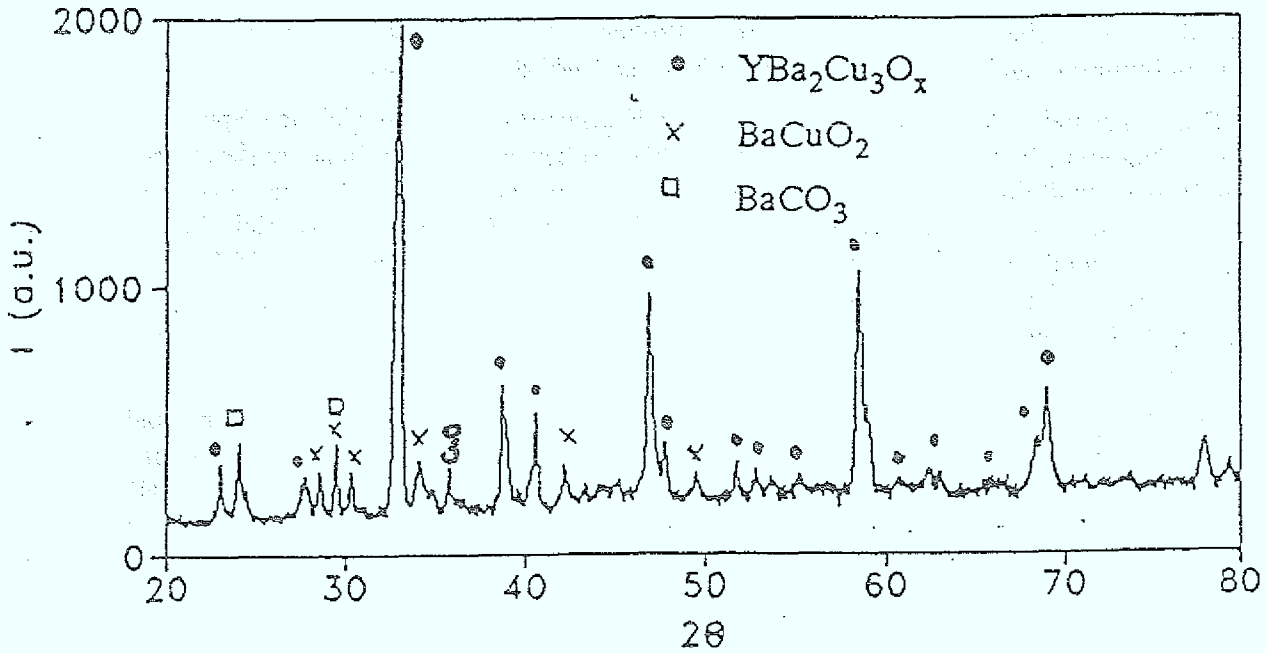


Abb. 37: Röntgenbeugungsdiagramm einer mit 1-2,2-3,6 Pulver hergestellten und bei 950°C nachbehandelten VPS Schicht, CuKα-Strahlung.

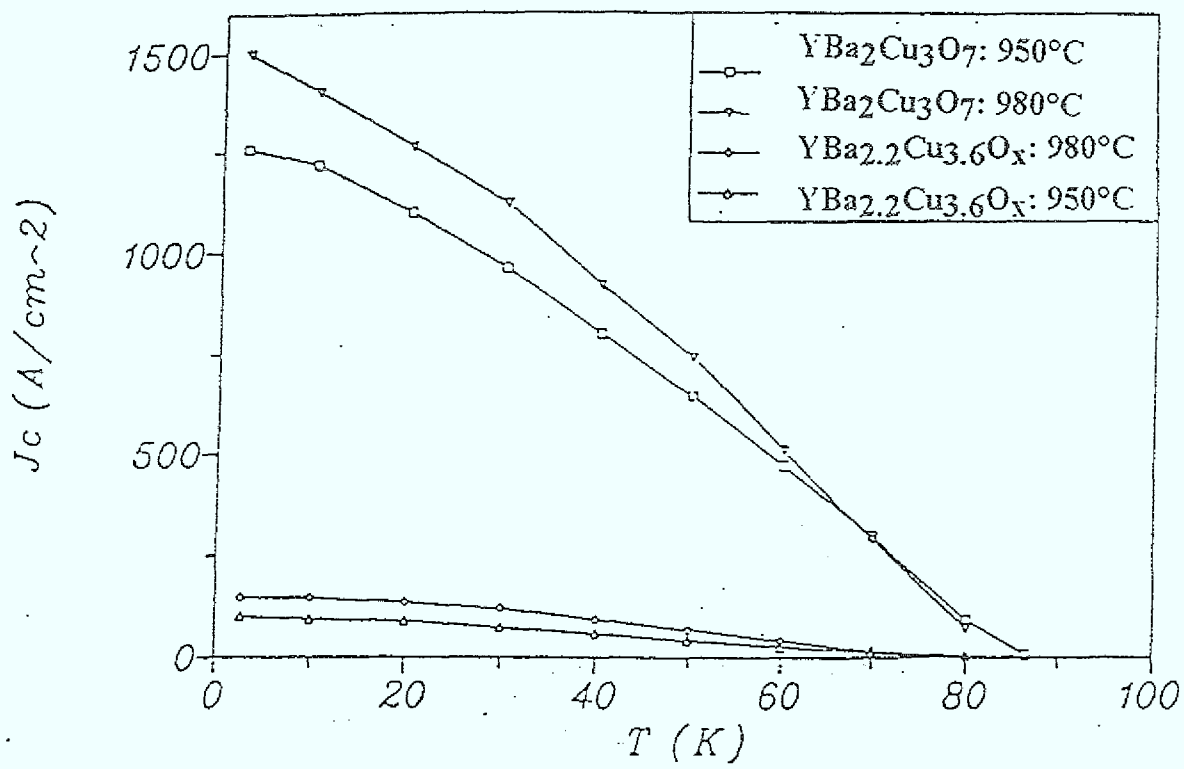


Abb. 38: Die kritische Stromdichte in Abhängigkeit von der Sintertemperatur für mit stöchiometrischem 1-2-3 und überstöchiometrischem, mehrphasigen 1-2,2-3,6 Pulver hergestellten LPPS Schichten.

7.2.2.3. Einfluß der Spritzatmosphäre

Da die Ergebnisse der in Argonatmosphäre gespritzten LPPS-Proben deutlich schlechter als die der über APS hergestellten Proben sind, wurden zusätzliche LPPS Beschichtungsversuche in normaler Atmosphäre (an Luft) durchgeführt.

Die in normaler Atmosphäre bei identischen Kammerdrücken und gleichen Spritz- und Nachbehandlungsbedingungen hergestellten LPPS-Proben weisen deutliche Änderungen in den Peakaufspaltungen der 123-Phase auf. Die Aufspaltungen, besonders der (103) und (013)-Reflexe sind deutlicher. Diese sind mit denen des Spritzpulvers vergleichbar und sogar noch deutlicher als die der APS-Schichten (Abb. 39). Im Gefüge der LPPS Proben sind in Abhängigkeit von der Spritzatmosphäre keine Änderungen erkennbar. Gegenüber den APS-Schichten zeigt sich jedoch eine homogenere Korngröße und eine geringere Porosität (Abb. 41 unten).

Die Suszeptibilitätsmessungen bestätigen das Ergebnis der RBA. Die in normaler Atmosphäre gespritzen LPPS- und APS-Proben zeigen gegenüber den in Argon gespritzen Proben deutlich verbesserte Resultate (Abb. 40). Es wird vergleichbar zum HOECHST Ausgangspulver ein fast ideal diamagnetisches Verhalten unterhalb von 40 K erreicht. Der Grund für die relativ schlechteren Eigenschaften der in Argonatmosphäre gespritzen Proben ist also eine nicht vollständige Phasenumsetzung zum orthorhombischen $YBa_2Cu_3O_7$.

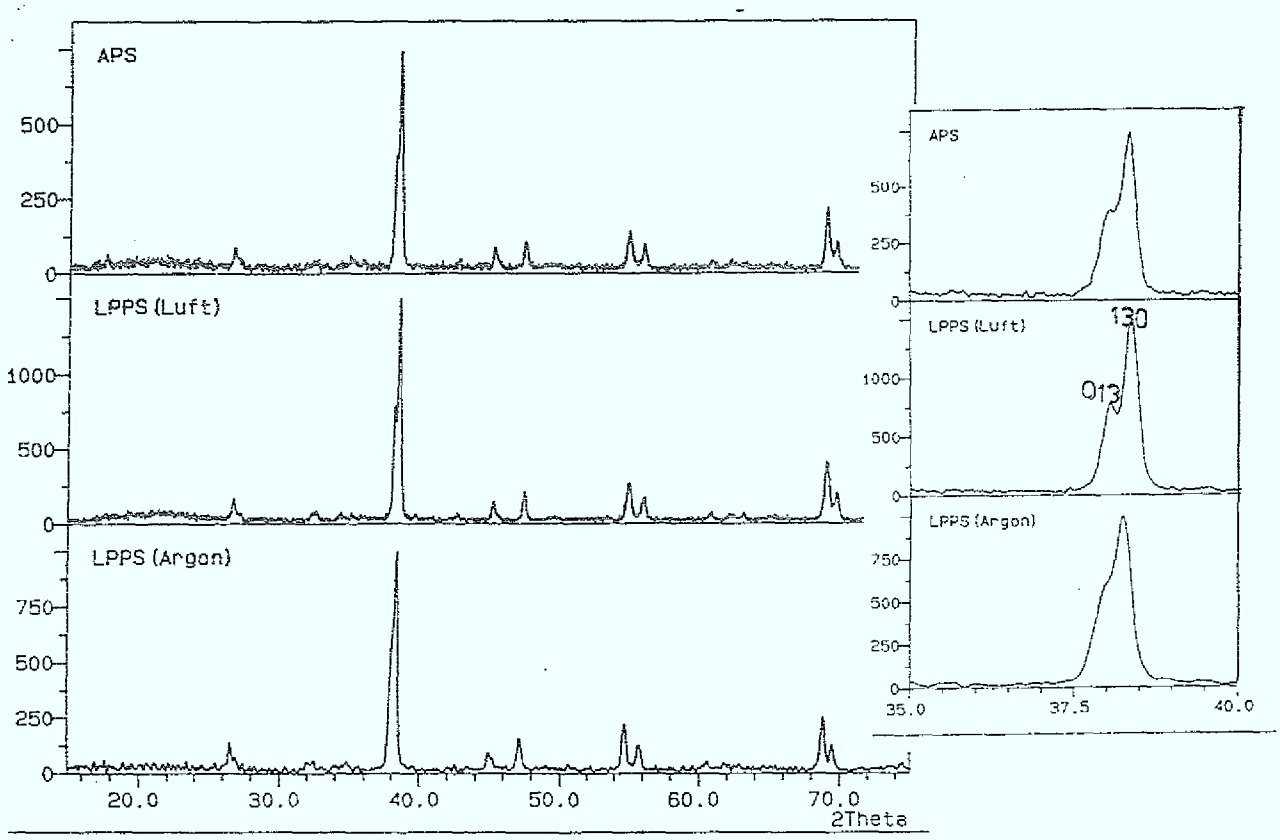


Abb. 39: Röntgenbeugungsdiagramm der mit APS, LPPS (Luft) und LPPS (Argon) gespritzten und bei 950°C/O_2 nachbehandelten Schichten Co Kα-Strahlung.

Neiser weist bei seinen Proben die vollständige Destabilisierung der sauerstoffreichen $Y(Ba_{2-x}Y_x)Cu_3O_{7+\delta}$ Phase unter Bildung der tetragonalen 123-Phase bei Temperaturen zwischen 950-980°C nach. Diese Zersetzung wird durch eine Argonvorbehandlung bis 850°C schon bei Temperaturen ab 930°C in Sauerstoff initialisiert, ist aber erst bei 970°C abgeschlossen /Nei89/. Diese Zersetzungsreaktion scheint bei den in Argonatmosphäre gespritzten Proben gehemmt. Die RBA der in Argon gespritzten Proben und bei 980°C nachbehandelten Schicht ist mit der der APS-Schichten von Neiser bei 850°C/6h Argon, 930°C/ 24h O_2 vergleichbar. Bei Betrachtung dieser Ergebnisse wird deutlich, daß die intrakristallinen Eigenschaften durch die unvollständige Destabilisierung der $Y(Ba_{2-x}Y_x)Cu_3O_{7+\delta}$ Phase und damit unvollständige Umsetzung zur orthorhombischen 123-Phase bestimmt werden (und damit auch für die nicht so gute makroskopische Transportstromdichte der LPPS/Argon-Schichten gegenüber den identisch behandelten APS-Schichten verantwortlich sind). Somit sind nicht interkristalline Unterschiede für die Differenzen maßgeblich, die durch Korngrenzeffekte oder Mikrorißbildung verursacht werden.

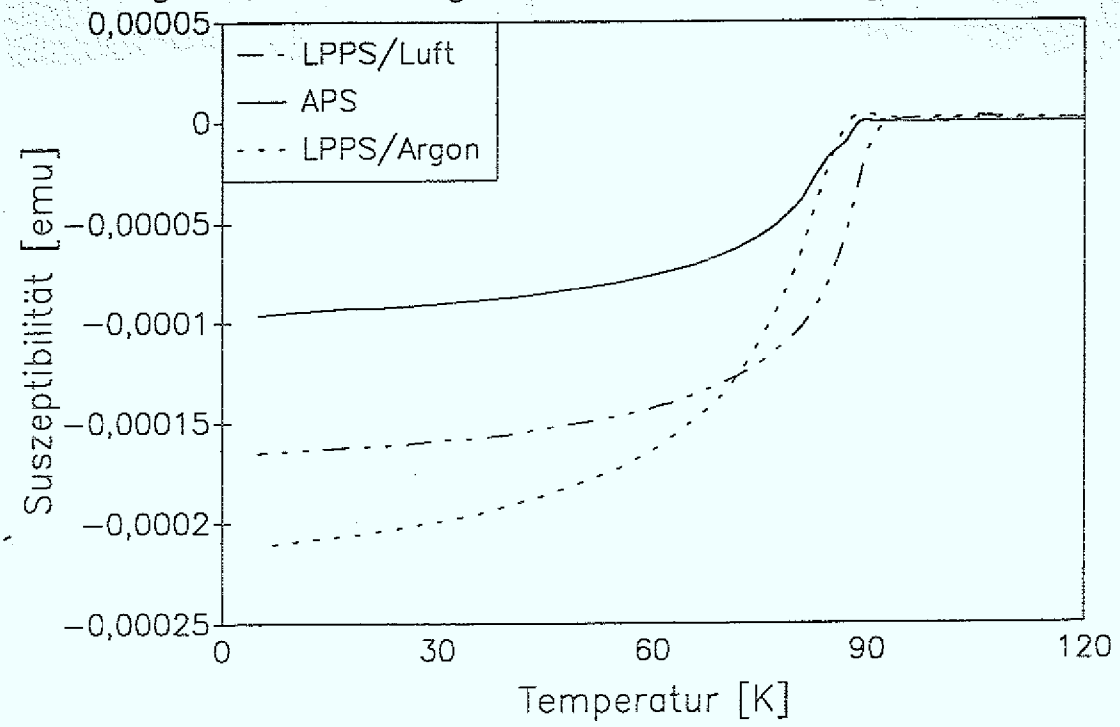


Abb. 40: AC-Suszeptibilität über APS, LPPS (Luft) und LPPS (Argon) hergestellter und bei 950°C/O_2 nachbehandelter Schichten.

Ein weiteres Charakteristikum, das möglicherweise die Eigenschaften der nachbehandelten Spritzschichten beeinflußt, ist die unterschiedliche Phasenzusammensetzung an der Oberfläche (in Reflexion gemessen) im Vergleich zur aufgemahlen Probe. An der Oberfläche ist eine erhöhter Gehalt an $BaCuO_2$ nachzuweisen. Die Reflexaufspaltungen der (103) und (013)-Reflexe sind an der Oberfläche kaum erkennbar (Abb. 42).

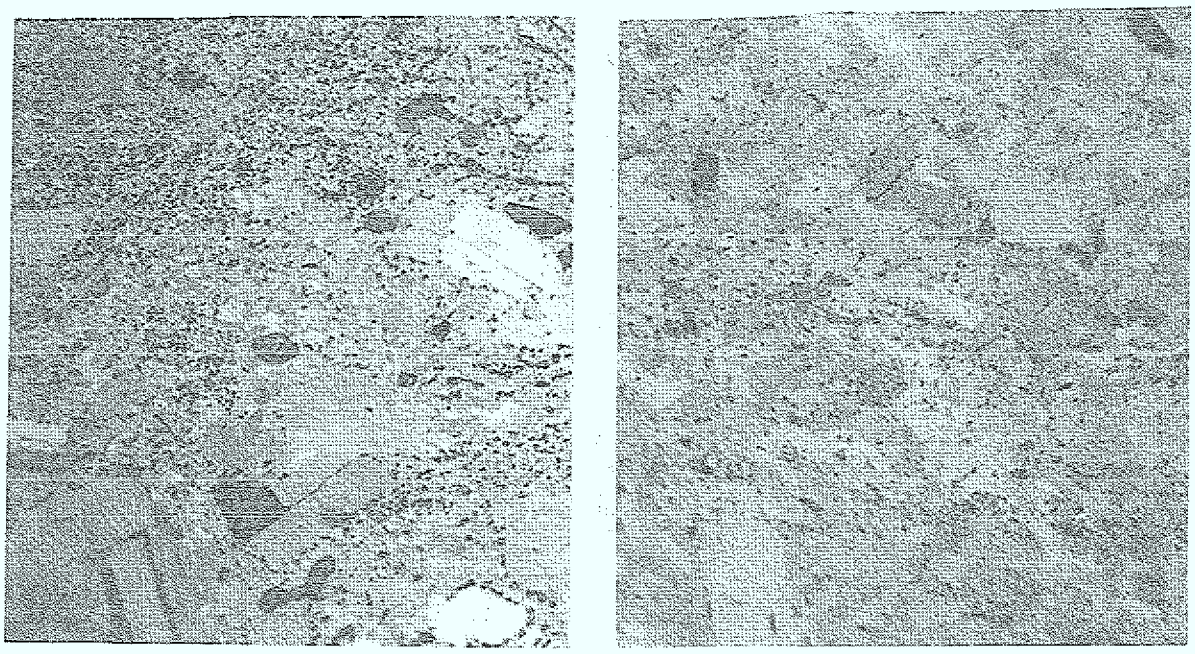


Abb. 41: Schliffbilder der bei 950°C/O_2 5 Stunden getemperten APS (links) und LPPS Schichten (rechts).

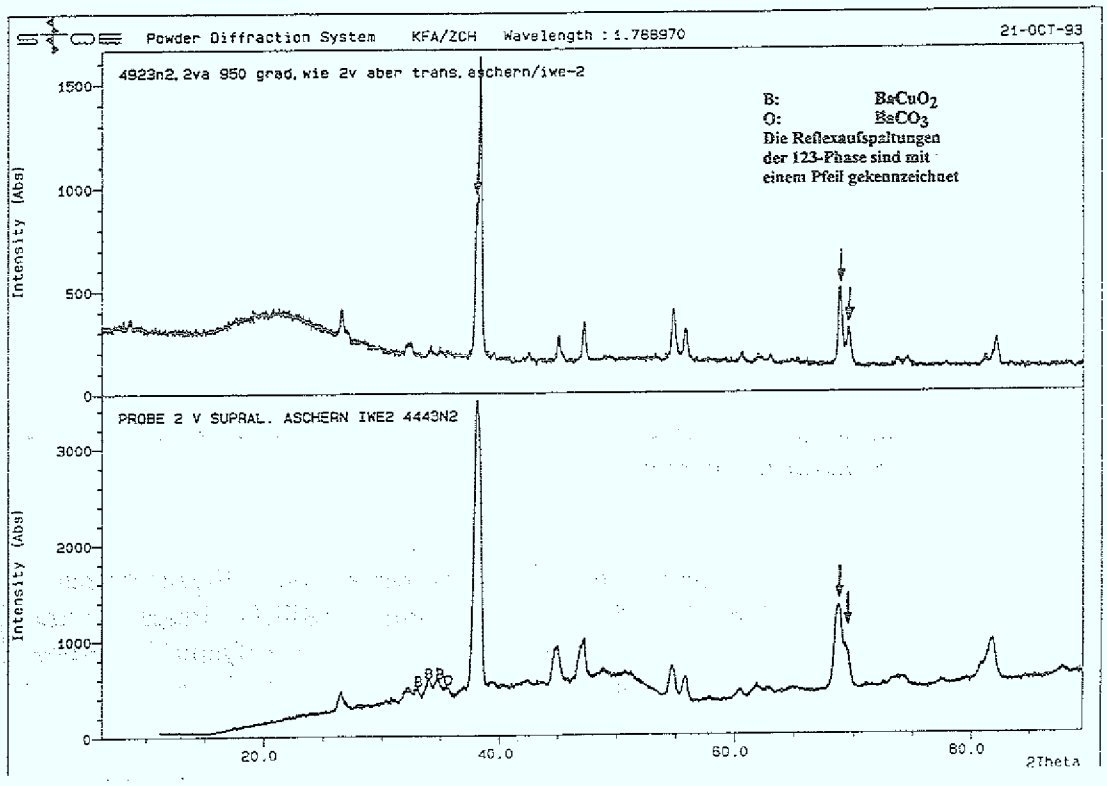


Abb. 42: Röntgenbeugungsdiagramm der LPPS-Probe (Luft) nach einer Behandlung bei 950°C/O_2. Oben RBA der aufgemahlenen Schicht, unten der Schichtoberfläche in Reflexion.

7.2.3. Schlußfolgerung: Nachbehandlung unterhalb des Schmelzpunktes

Die Mikrostruktur und die supraleitenden Eigenschaften der unterhalb des Schmelzpunktes nachbehandelten Schichten werden von einer Vielzahl von Parametern beeinflußt. Die Stromdichtewerte der in Argonatmosphäre hergestellten LPPS-Schichten sind bei gleicher Wärmebehandlung deutlich schlechter als die der APS-Schichten. Bei den in Argonatmosphäre gespritzten LPPS-Proben ist auch nach langer Nachbehandlungszeit bei Temperaturen von 980°C keine vollständige Umsetzung zu $YBa_2Cu_3O_7$ gegeben. Die supraleitenden Korneigenschaften sind direkt zu den Reflexaufspaltungen der (013) und (130)-Reflexe kompatibel. Vergleiche mit den Untersuchungen an APS-Schichten von Neiser zeigen, daß die nicht vollständige Destabilisierung der sauerstoffreichen $Y(Ba_{2-x}Y_x)Cu_3O_{7+\delta}$-Phase für die im Vergleich zu konventionell gesintertem Vollmaterial schlechteren supraleitenden Eigenschaften verantwortlich ist /Nei89/. Je höher die Nachbehandlungstemperatur bei diesen Schichten unterhalb des Schmelzpunktes sind, desto besser werden die supraleitenden Eigenschaften. Als Optimum wurde eine Nachbehandlungstemperatur von 980°C/O_2 festgestellt. Bei diesen hohen Temperaturen kommt es aufgrund von Flüssigphasensintervorgängen zu starkem Kornwachstum.

Diese Nachbehandlungstemperatur läßt sich nur auf Nickelsubstraten durchführen. Cr-haltige Substrate können nur bis zu Temperaturen unterhalb des Peritektikums $YBa_2Cu_3O_7 + CuO \Rightarrow$ Schmelze + Y_2BaCuO_5 behandelt werden, da es durch Einwirkung der Schmelzphase zu schichtzertörenden Reaktionen mit der Cr-Komponente kommt. Die gute Anpassung der thermischen Dehnung des Substratmaterials sorgt für das Ausbleiben makroskopischer Risse. Durch die Nachbehandlung erhöht sich die Porosität auf etwa 10% gegenüber < 5% bei den Spritzschichten.

Für Sintervorgänge unterhalb des Schmelzpunktes sollte eine möglichst homogene Elementverteilung, die der 123-Phase entspricht, im einzelnen Spritzkorn vorhanden sein. Ein mehrphasiges Pulver bewirkt eine Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften. Durch ein noch homogeneres, phasenreines Ausgangspulver als das hier verwendete, lassen sich möglicherweise verbesserte Stromdichten erzielen.

Bei APS-Schichten bewirkt schon eine thermische Behandlung ab 950°C/O_2 eine Destabilisierung der $Y(Ba_{2-x}Y_x)Cu_3O_{7+\delta}$-Phase und damit die Bildung von $YBa_2Cu_3O_7$. Durch eine derartige thermische Behandlung können supraleitende Eigenschaften erreicht werden, die mit hochwertigen keramischen Voliproben vergleichbar sind. Durch eine abgewandelte Nachbehandlung unter niedrigen Sauerstoffpartialdrücken (oder in Argon / Vakuum) bis 850°C mit anschließendem Sintern bei 930°C/O_2 konnten in Mol Stromdichtewerte von bis zu 400 A/cm^2 bei 77 K erreicht werden /Mol93/.

Eine LPPS-Herstellung mit Luft als umgebendes Gasmedium ruft eine deutliche Verbesserung der Umsetzung der mehrphasigen, teilweise amorphen Spritzschicht zur $YBa_2Cu_3O_7$ Schicht hervor. Die Peakaufspaltungen sind mit denen der APS-Schichten vergleichbar. Die Schicht ist bei gleicher Phasenzusammensetzung jedoch noch dichter als die über APS hergestellten Schichten und hat somit das Potential zu höheren Stromdichtewerten.

Die erreichten Stromdichtewerte sind typisch für ein polykristallines, korngrenzbestimmtes Gefüge. Werte von mehr als 10^3 A/cm^2 lassen sich durch Tempern auch bei Vollmaterial nicht erreichen. Die so nachbehandelten Schichten sind somit nur für Niedrigstromanwendungen geeignet.

8. Schmelztexturierung der 123-Phase

Zur Vermeidung von negativen Korngrenzeffekten bei gleichzeitiger Erzielung der gewünschten Vorzugsorientierung hat sich für Vollmaterial die Schmelzbehandlung als einzig geeignetes Verfahren erwiesen. Da jedoch durch die Schmelze deutliche Reaktionen mit den metallischen Substraten auftreten, ist die Wahl einer geeigneten Zwischenschicht, welche die Diffusion metallischer Elemente verhindert, von entscheidender Bedeutung. Diese Zwischenschicht wird im folgenden Diffusionsbarriere genannt.

8.1. Auswahl der Diffusionsbarrieren

Als Diffusionsbarrieren wurden verschiedene keramische Werkstoffe auf ihre Reaktion mit dem $YBa_2Cu_3O_7$ oberhalb des inkongruenten Schmelzpunktes der 123-Phase im Temperaturbereich oberhalb 1010°C (Luft) untersucht.

Aus den zu untersuchenden pulverförmigen Werkstoffen wurden durch kaltisostatisches Pressen und anschließendes Sintern möglichst dichte Substrate hergestellt. Auf diese wurden freitragende plasmagespritzte YBaCuO-Schichten aufgelegt und anschließend mit dem Parameter QMG 2, der auch für die Herstellung der schmelztexturierten Schichten auf Ni 200 verwendet wurde (siehe folgendes Kapitel), schmelzbehandelt. Bei diesen Versuchen ohne metallisches Substrat wird jedoch die Diffusion von Elementen aus dem metallischen Substrat durch oder in die Diffusionsbarriere (und damit die Wechselwirkung von Metall und Diffusionsbarriere) nicht berücksichtigt. Einige Werkstoffe, bei denen eine Herstellung von geeignetem Spritzpulver möglich war, wurden direkt über das Plasmaspritzen auf Ni 200-Substrate gespritzt und mit der 123-Phase als Deckschicht versehen.

Bei diesen Untersuchungen geht es also um die Betrachtung der chemischen und physikalischen Wechselwirkung zwischen $YBa_2Cu_3O_7$ und den entsprechenden Werkstoffen, wobei die Reaktion mit dem bei der Schmelztexturierung entstehenden flüssigen Ba-Cu-Oxid von entscheidener Bedeutung ist. Die Auswahl geeigneter Werkstoffe ist problematisch, da weder thermodynamische Daten zur Wechselwirkung zwischen $YBa_2Cu_3O_7$ mit anderen Komponenten im Peritektikum, noch kinetische Untersuchungen dazu vorliegen. Es sind zwar Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen der 123-Phase und verschiedenen Substraten unterhalb 980°C /Yos88, Che89, Oh90, Sta91, Hro91/ bekannt, jedoch sind diese Ergebnisse nicht auf die Bedingungen während der Schmelztexturierung übertragbar. Bestimmte Oxide, die schon unterhalb des Schmelzpunktes starke Reaktionen mit der 123-Phase aufweisen, wie z. B. Al_2O_3 oder $SrTiO_3$, scheiden für eine Verwendung aus /Ang90/.

In einigen Veröffentlichungen ist der Einfluß von Fremdelementen oder Verbindungen auf die supraleitenden Eigenschaften nach der Schmelzbehandlung untersucht worden, unter anderem von $BaTiO_3$ /Kim91/, wobei selbst ein Zusatz von 20 Gew. % $BaTiO_3$ zu einer Tc-Erniedrigung von nur etwa 2 K führt. Mit steigendem Gehalt an $BaTiO_3$ wurde auch proportional die Zunahme einer unbekannten Fremdphase beobachtet. Eigene Untersuchungen zum Verhalten von $BaTiO_3$ unterhalb des Schmelzpunktes bis 950°C/10h zeigten, daß keine Grenzflächenreaktionszone auftritt. Aufgrund der für im Vergleich zu anderen oxidischen Werkstoffen guten Anpassung an die thermische Dehnung der 1-2-3 Phase, ergab sich eine rißfreie Schicht mit einem sehr guten R (T) - Verhalten (siehe vorhergehendes Kapitel).

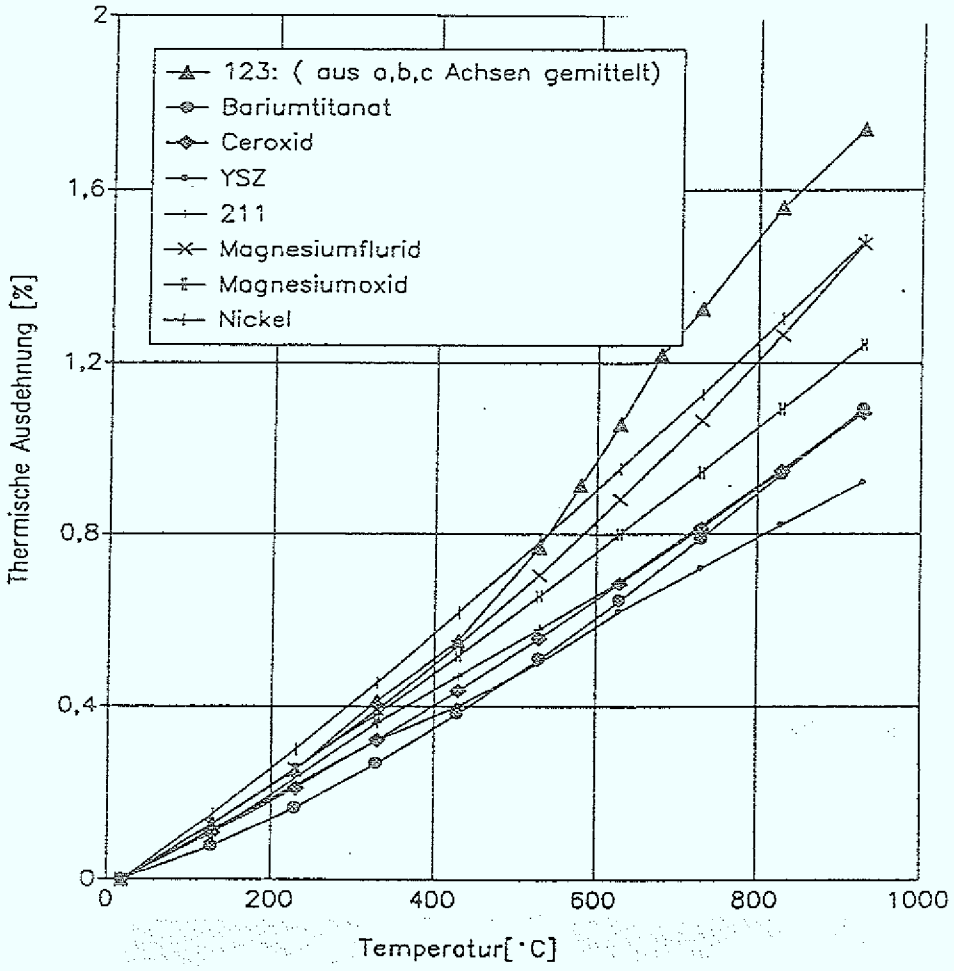


Abb. 43 : Thermische Dehnung untersuchter Substratwerkstoffe und Diffusionsbarrieren nach /The12, Yos88/ im Vergleich zur 123-Phase nach /Jor87/.

Von Kammlott liegen Untersuchungen zum Einfluß von verschiedenen Elementen auf das Suszeptibilitätsverhalten nach einer Schmelzbehandlung mit der 123-Phase vor (Abb. 44). Danach werden bei ZrO_2, Ta_2O_5, TiO_2, Pt, Rh und Re annähernd 90 K als Sprungtemperatur erreicht (bei Zugabe von 10 Gew.% zu der 123-Phase), was beim Sintern unterhalb des Schmelzpunktes mit den gleichen Zusätzen nicht der Fall war /Kam90/. Die Autoren führen das auf Bildung von Zweitphasen durch die Schmelzbehandlung zurück, wodurch die entsprechenden Elemente am Einbau in die supraleitende Phase gehindert werden. Diese Ergebnisse sind jedoch nur von begrenzter Bedeutung, da bei entsprechend hoher Reaktionskinetik die Grenzflächenreaktion Substrat-Supraleiter zu einer starken Verschiebung der Stöchiometrie des Y-Ba-Cu-O Systems weg von der 123-Phase führt, was bei den verwendeten Schichtdicken eine vollständige Schichtzerstörung hervorrufen kann. Bei Schmelztexturierungsversuchen mit 123-Dickschichten hat sich laut Literatur bislang nur stabilisiertes ZrO_2 als eingeschränkt verwendbar erwiesen

In dieser Arbeit wurden nur Substratmaterialien untersucht, die eine bessere Anpassung an die thermische Dehnung des Supraleiters besitzen als das YSZ (Abb. 43), um die im folgenden Kapitel beschriebenen Probleme der Rißbildung in der 123-Phase zu umgehen: CeO_2, MgO, Y_2BaCuO_5, $SmBa_2Cu_3O_7$, $BaTiO_3$, MgF_2.

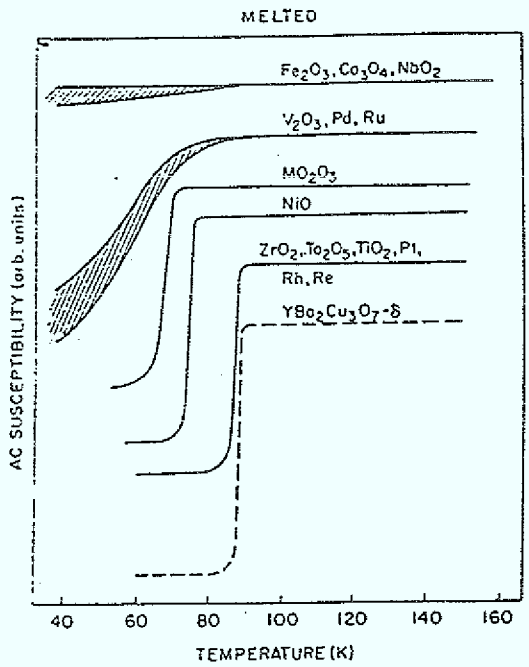


Abb.44: Suszeptibilitätsverlauf von schmelztexturiertem $YBa_2Cu_3O_7$, mit Zusätzen von 10 Gew. % unterschiedlicher Übergangsmetalle oder Metalloxide /Kam90/.

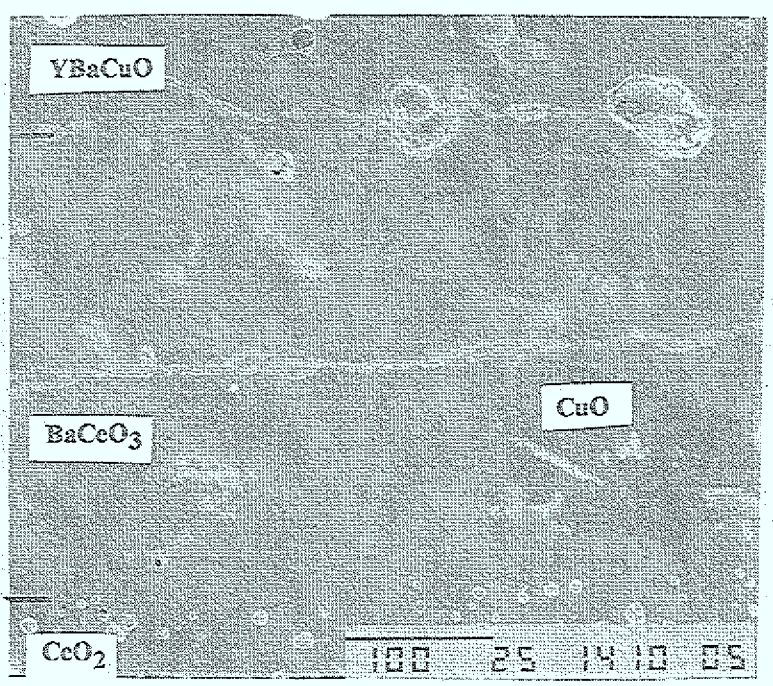


Abb. 45: Querschliff der Grenzflächenreaktion zwischen CeO_2 und $YBa_2Cu_3O_7$ nach der Schmelzbehandlung. REM 200. Deutlich ist die etwa 300 µm breite Reaktionszone zu erkennen (Bildmitte), bestehend aus $BaCeO_3$, CuO und 211.

Bei Verwendung von Ceroxid ensteht nach der Schmelzbehandlung durch die Reaktion mit der BaO-Komponente eine Reaktionszone von etwa 300 µm. **Die Zusammensetzung laut EDX entspricht $BaCeO_3$ analog dem entstehenden $BaZrO_3$ bei Verwendung von Zirkonoxid, wobei die Bariumcerat-Reaktionszone bei gleichen Schmelzbehandlungsparametern etwa 10-fach größer ist als die des $BaZrO_3$** (Abb. 45). Im System BaO-CeO_2 existiert nur diese binäre Verbindung. Die Grenzflächenreaktion führt ebenso wie beim ZrO_2 zu einer Bildung von CuO, 211 und $BaCeO_3$ auf Kosten der 123-Phase. Es ist aber auch eine sehr gute Haftung der schmelzbehandelten 123-Schicht an der Reaktionszone erkennbar, die deutlich besser ist als die Haftung an dem analogen $BaZrO_3$. Eine Verwendung von CeO_2 ist also möglicherweise für die Schmelztextur der 123-Phase bei Schichtdicken von mehreren mm interessant, wobei dann die Grenzflächenreaktion vernachlässigt werden kann.

Das $SmBa_2Cu_3O_7$ wird als Keimkristall bei der Schmelztextur von $YBa_2Cu_3O_7$ verwendet, da ein Einbau von Sm die supraleitenden Eigenschaften des $YBa_2Cu_3O_7$ nicht beeinflußt, die Sm-123-Phase aber einen um etwa 80°C höheren Schmelzpunkt aufweist /Sas92/. Die Sm-123 Verbindung wurde daher als Substratmaterial getestet. Nach der Schmelzbehandlung des $YBa_2Cu_3O_7$ zeigte das $SmBa_2Cu_3O_7$ ein starkes Kornwachstum, was auf partielle Schmelzphasenbildung durch die Reaktion mit dem flüssigen $BaCuO_2$ zurückzuführen ist (die Reaktion $SEBa_2Cu_3O_7 + BaCuO_2 \Rightarrow$ Schmelze findet bei 1010°C unter O_2 statt, unabhängig von der Art des Seltenen Erden-Metalls). Beim YBaCuO war kein Verlust an BaCuO erkennbar, was sich in einer Erhöhung des Anteils an 211-Phase bemerkbar machen würde. Bei Verwendung der Sm-123-Phase als Zwischenschicht auf Nickel 200 kam es jedoch zu einer starken Reaktion, bei der neben dem deutlichen Kornwachstum der Sm-123-Phase ein Nickeleinbau in die Y-123-Phase beobachtet wurde. Die Sm-123-Phase ist daher, obwohl sie als Substrat geeignet ist, als Zwischenschicht nicht verwendbar.

Das Y_2BaCuO_5 besitzt als keramisches Substratmaterial für die 123-Dickschichten beim Sintern unterhalb des Schmelzpunktes nach Yoshihara die besten Eigenschaften /Yos88/. Wie der Abbildung 43 zu entnehmen ist, weist die 211-Phase eine deutlich bessere Anpassung an die thermische Dehnung der 123-Phase auf als das YSZ. Nach dem Sintern auf diesem Substrat bei 950°C / 10 h ist keine Reaktionszone an der Grenzfläche erkennbar. Die Schmelzbehandlung jedoch führt zu einer deutlichen Wechselwirkung zwischen beiden Schichten: Die 211-Schicht nimmt auf Kosten der 123-Schicht Bariumcuprat auf. Es kommt zu einem Transport von BaO und CuO in Richtung des chemischen Gradienten zu der BaO und CuO ärmeren Phase. Das führt zu einer "Vermischung" der beiden Schichten, bei der keine Grenzfläche erkennbar ist (Abb. 46). Die Reaktion an der Grenzfläche $Y_2BaCuO_5 + BaCuO_2 \Rightarrow$ Schmelze findet bei 1000°C an Luft /Ase88/ und 1015°C unter Sauerstoff statt /Ull89/. Selbst bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten reagiert die gesamte 211-Schicht. Bedingt durch diese Flüssigphasenreaktion kommt es, wie bei der Schmelzbehandlung der 123-Phase auf Nickel ohne Zwischenschicht, zu einem Ni-Einbau. Abb. 48 zeigt den Widerstandsverlauf dieses schmelzbehandelten Schichtverbundes. Selbst bei 4 K wird die Schicht nicht supraleitend.

Bei Verwendung von $BaTiO_3$ ergibt sich eine sehr deutliche chemische Reaktion, die ebenfalls zur Zerstörung der Schicht führt. Als Reaktionsprodukt entsteht eine Phase, die nur Ba, Ti und Sauerstoff enthält, jedoch kein Cu und Y. Die genaue Zusammensetzung läßt sich aufgrund der Überlagerung der EDX Spektren von Ba und Ti nicht ermitteln, jedoch ist wegen der Ba-Verluste in der Funktionsschicht die Bildung einer Ba-reicheren

Ba-Ti-Oxid Phase wahrscheinlich. Als Ba-reichere Phase existiert im System $BaO\text{-}TiO_2$ nur noch Ba_2TiO_4, was sich jedoch röntgenographisch nicht nachweisen ließ. Als Reaktionsrest bleibt aufgrund der Grenzflächenreaktion nach der Zersetzung der 123-Phase wieder die 211-Phase.

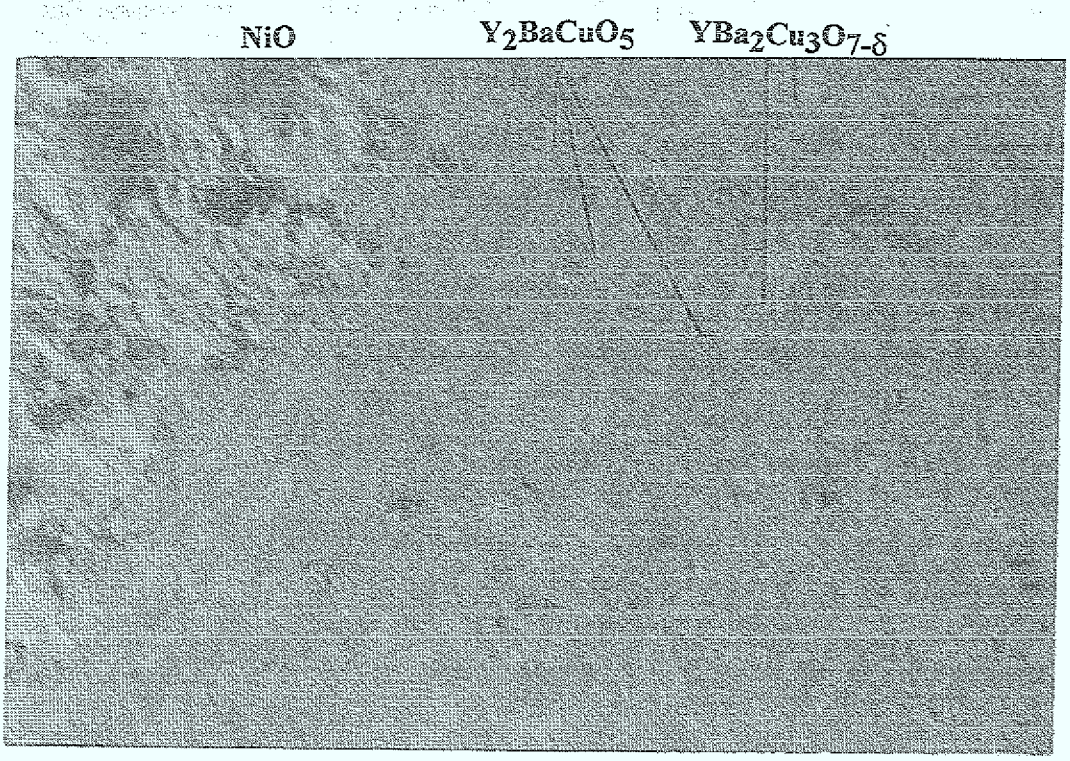


Abb. 46: Querschliff des schmelzbehandelten Schichtverbundes Ni 200-Y_2BaCuO_5-123.

Um die auftretende Reaktion mit der BaO-Komponente zu vermeiden, wurde die in dem System $BaO\text{-}TiO_2$ Ba-reicheste Ba_2TiO_4-Verbindung als Substrat gewählt. Damit wurden nach der Schmelzbehandlung ähnliche Wechselwirkungen beobachtet, wie sie auch bei Verwendung von MgO und MgF_2 Substraten auftraten:

Die BaCuO-Schmelze dringt tief in das vorher dicht gesinterte Substrat ein und zerstört den Kornkontakt innerhalb des Substrates. Das Gefüge der Substrate, die vorher eine relative Dichte von etwa 90 % aufwiesen, wurde durch diesen Vorgang porös und krümmelig. Mit EDX ließ sich keine chemische Wechselwirkung zwischen der tief eingedrungenen Schmelzphase und dem Substrat nachweisen. Durch die stöchiometrische Verschiebung aufgrund des Schmelzphasenverlustes bleibt auch hier wieder anstelle der 123-Phase nur die 211-Phase in der Funktionsschicht zurück. **Da weder die Bildung neuer Phasen aus Substratmaterial und YBaCuO noch der Einbau beteiligter Elemente in die vorhandenen Phasen auftritt, ist der Vorgang als eine "physikalische Korrosion" beschreibar.**

Weil nach der Schmelzbehandlung auf dem MgO Substrat kein Mg-Einbau in die supraleitende Phase beobachtet wurde, wurden Versuche auf Ni 200 mit einer MgO

Zwischenschicht durchgeführt. Dazu wurden Schichten aus dem überstöchiometrischen 1-2,2-3,6 Pulver verwendet, um den BaCuO-Verlust zu kompensieren, der durch das Eindringen des BaCuO in die MgO-Schicht verursacht wird.

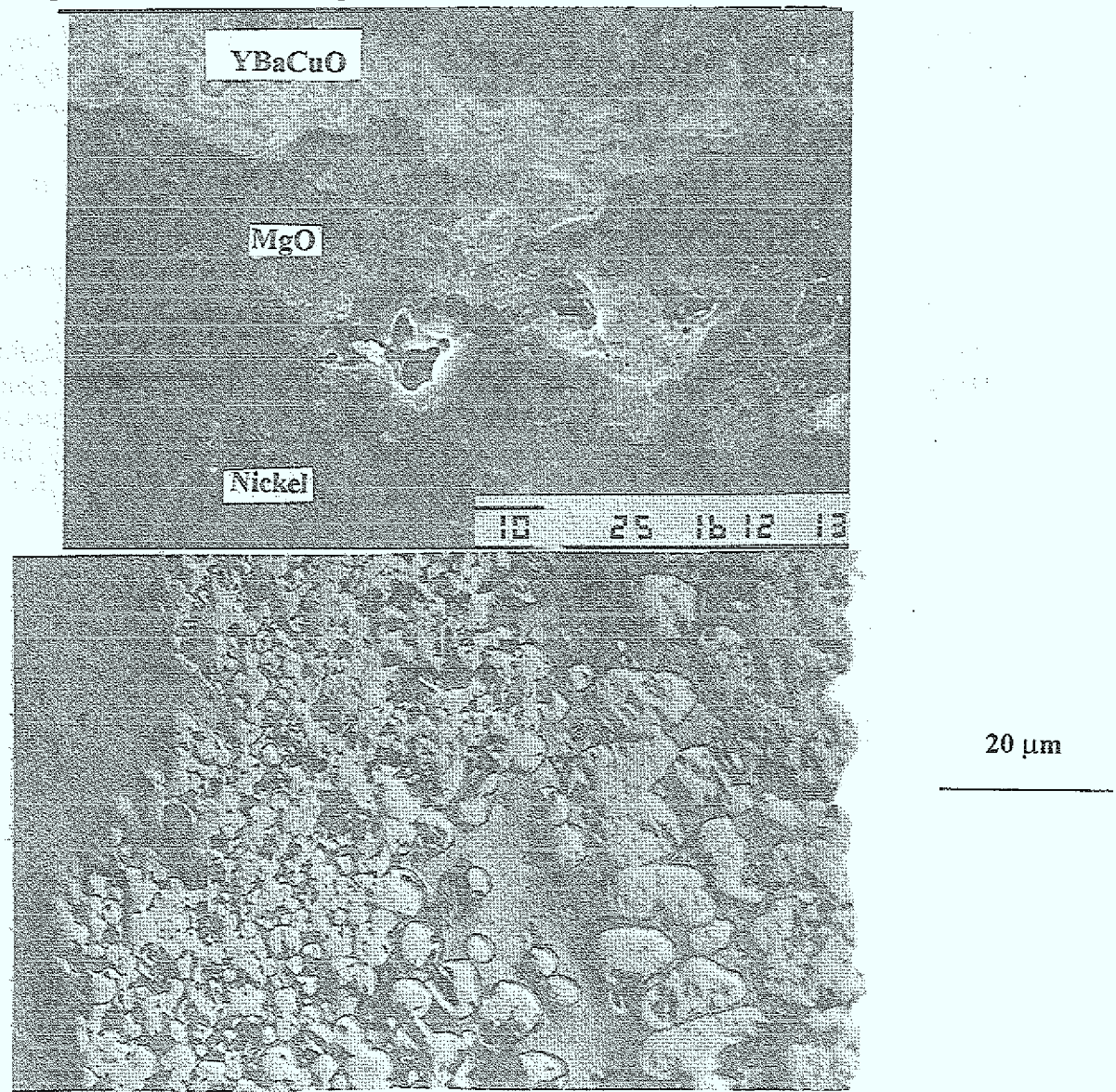


Abb. 47: Ni 200-MgO-YBaCuO Schichtverbund vor (REM 1000 fach) und nach der Schmelztextur (LM 1000 fach). Deutlich ist die Zerstörung der vorher dichten MgO-Schicht zu erkennen.

In Abb. 47 sind die verschiedenen Reaktionszonen nach der Schmelzbehandlung an diesem Schichtverbund erkennbar:

(1)-Texturierte 123 Körner (die c-Achse weist einen Winkel von etwa 45°C zum Substrat auf) mit einigen großen Rissen senkrecht zum Substrat. Diese Körner enthalten ungefähr 3 At.% Ni und 1 At.% Mg (EDX Analyse). Es ist auch hier die für schmelztexturiertes 123 Material typische relativ gleichmäßige Verteilung von 211 Körnern unterschiedlicher Größe in den texturierten 123 Körnern erkennbar. Wie bei den reinen MgO Substraten durchdringt die BaCuO Schmelzphase die MgO Zwischenschicht. Der

Verlust an BaCuO wird durch den erhöhten BaCuO-Gehalt des überstöchiometrischen Pulvers ausgeglichen.

(2)-Die zweite Zone besteht aus 2 Phasen: als Hauptphase ein Mischkristall aus der vollständig reagierten MgO Zwischenschicht und dem oxidierten Ni-Haftgrund ((Mg,Ni)O) mit geringen Cu Gehalten, und in geringeren Mengen eine Phase der mittleren Zusammensetzung $Ni_{0,9}Cu_{0,1}O_x$.

(3)-Die dritte Zone besteht aus einer glasartigen Bariumcupratphase. Die Haftung zwischen der zweiten und dritten Zone ist schlecht.

(4)-Die letzte Zone in direktem Kontakt zum Substrat weist eine NiO Zusammensetzung mit geringen Cu-Gehalten auf.

Die Bariumcuprat-Schmelzphase bewirkt also eine Reaktion zwischen dem oxidierten Ni-Haftgrund und der MgO Zwischenschicht. Diese Reaktion tritt bei der gleichen thermischen Behandlung eines Ni-MgO Schichtverbundes ohne eine YBaCuO-Deckschicht nicht auf. Bedingt durch diese Reaktion kommt es zu einem geringen Ni- und Mg- Einbau und zu Rissen in der Schicht. Das bewirkt eine Tc-Erniedrigung auf weniger als 77 K (Abb. 48) Das MgO ist als Diffusionsbarriere auf einem Ni-Substrat also auch bei Verwendung von $YBa_{2,2}Cu_{3,6}O_x$ Pulver nicht geeignet.

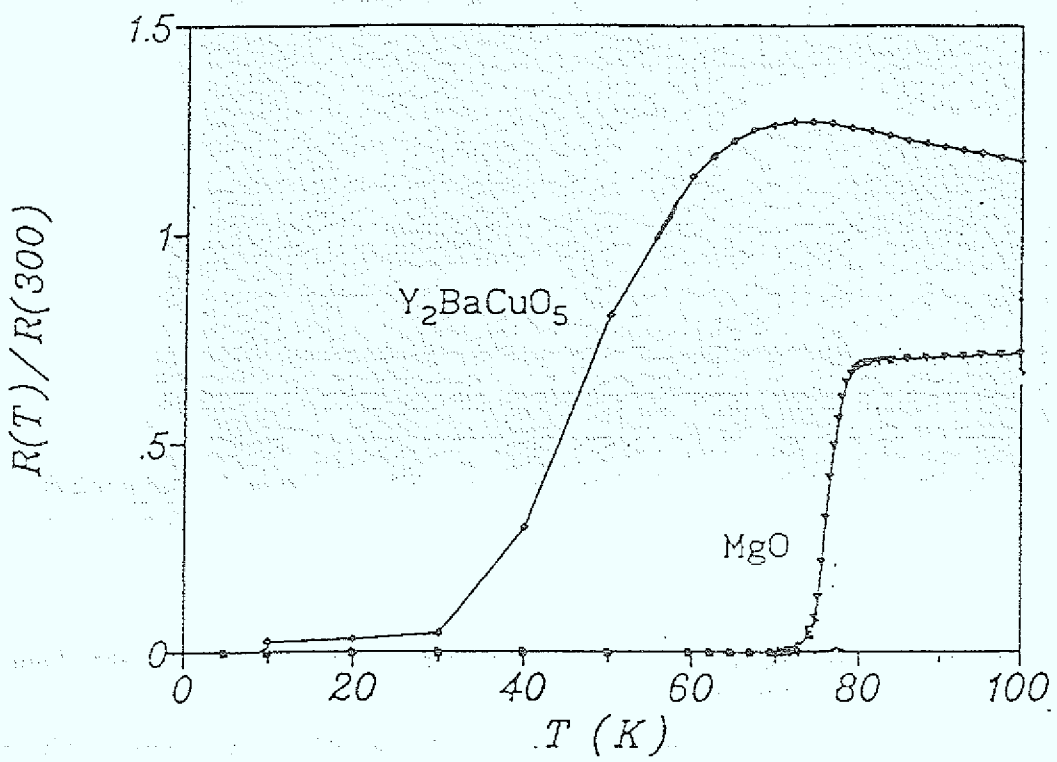


Abb. 48: Widerstandsverlauf schmelztexturierter $YBa_2Cu_3O_7$-Proben auf Ni 200 Substrat mit Y_2BaCuO_5- und MgO-Zwischenschichten.

Zusätzlich wurde noch nach der Möglichkeit einer metallischen Diffusionsbarriere gesucht. Silber weist mit etwa 960°C Schmelztemperatur an Luft einen niedrigeren

Schmelzpunkt als die 123-Phase auf. Durch Palladiumlegierungszusatz läßt sich der Schmelzpunkt bis auf etwa 1400°C erhöhen und je nach Zusatz treten nur sehr geringe Grenzflächenreaktionen mit der 123-Phase während der Schmelztextur auf /Por90, Ris91/. Ein Palladiumeinbau in die 123-Phase bewirkt jedoch eine deutliche Erniedrigung der Sprungtemperatur /Kam90/.

Als weiterer Versuch eine Diffusion zu verhindern, wurde eine dünne Zwischenschicht aus Gold auf das Nickelblech aufgetragen. Gold scheint geeignet, da selbst bei hohen Au-Zusätzen von 40% die Sprungtemperatur nur um 2 K erniedrigt wird und dabei die Stromdichtewerte sogar erhöht werden konnten (Sinterung unterhalb des Schmelzpunktes) /Ima90, Mül91/. Gold ist eines der wenigen Elemente, das die supraleitenden Eigenschaften nicht negativ beeinflußt und eine höhere Schmelztemperatur aufweist als die 123-Phase. Der Schichtverbund wurde durch Aufsintern einer Goldfolie, auf die eine freitragende YBaCuO Plasmaspritzschicht aufgelegt wurde, hergestellt. Obwohl der Schmelzpunkt von Gold oberhalb der verwendeten Temperatur liegt, wurde ein Aufschmelzen der Goldfolie beobachtet. Das Schmelzen der Goldfolie wird vermutlich durch die Bildung eines Cu-Au Eutektikums (890°C /Bri77/) verursacht. An der Grenzfläche liegt eine nur wenige µm breite Gold und Kupfer enthaltende Reaktionsschicht vor. Durch die Schmelzenphasenbildung sind große Risse senkrecht und parallel zur Schicht vorhanden.

Mit den hier untersuchten und nach Literatursichtung vorhandenen Substratwerkstoffen läßt sich aufgrund physikalischer und chemischer Wechselwirkung während der Schmelztexturierung nur das stabilisierte ZrO_2 als eingeschränkt brauchbar einstufen.

8.2. Einfluß von Abkühlgeschwindigkeit, Gradient und Temperatur

Aufgrund der starken Reaktionen der getesteten Zwischenschichten wurde das YSZ für die weiteren Untersuchungen verwendet. Die zur Parameterstudie verwendeten Schichtdicken der $YBa_2Cu_3O_7$-Schicht betragen zwischen 200-500 µm.

Neben dem wichtigsten Parameter Abkühlgeschwindigkeit wurde auch der Gradient und die Maximaltemperatur geändert. Die Proben wurden in einem Gradientenofen bis zur Maximaltemperatur von 1030 °C erhitzt und dann durch die heiße Zone entlang einem Gradienten von 15 K/cm auf eine Temperatur unterhalb des Peritektikums mit einer Geschwindigkeit von 30 (MT 2) und 90 mm/h (MT 1) bewegt. Dieses Verfahren entspricht dem MTG-Verfahren (Kapitel 3.1.5.). Zusätzlich wurden Proben ohne einen Gradienten von 1030°C mit 60 K/h (MT 2/C) auf Raumtemperatur gekühlt.

Zwischen den bei 30 und 90 mm/h bewegten Proben besteht ein deutlicher Unterschied bezüglich Kristallwachstum und -orientierung. MT 1 weist nur sehr vereinzelt Bereiche mit Parallelorientierung der Körner auf, die jedoch 200 • 100 µm nicht überschreiten. Der größte Bereich der Probe ist völlig regellos orientiert und besteht aus 20-50 µm großen Einzelkörnern (Abb. 49).

Bei MT 2 führt die langsamere Abkühlgeschwindigkeit zu einem deutlichen Kornwachstum in dem Bereiche paralleler Kornorientierung mit typischen Abmessungen von 700 • 100 µm auftreten (Abb. 49). Diese orientierten Bereiche weisen beliebige Winkel zum Substrat auf. Oft sind zwischen diesen Bereichen auch CuO -Grenzsäume vorhanden. Die $YBa_2Cu_3O_7$-Körner haben einen plattenartigen Habitus mit einer Dicke von etwa 2-

5 µm. In diesen Körnern sind Y_2BaCuO_5 Körner mit Abmessungen von weniger als 1 bis zu 20 µm regelos verteilt (Abb. 49, 50). **Alle Proben zeigen eine deutliche Rißbildung, besonders senkrecht zum Substrat**, die sich oft durch die ganze Schicht erstreckt. Die Reaktionszone zwischen YSZ und dem $YBa_2Cu_3O_7$ ist etwa 10 µm breit und besteht aus $BaZrO_3$, CuO und Y_2BaCuO_5.

Wird die Temperatur und der Gradient erhöht, treten 2 signifikante Änderungen auf. **Die Reaktionszone wird breiter und die Anzahl der senkrecht zum Substrat verlaufenden Risse erhöht sich.** Die Ausdehnung der $BaZrO_3$-Reaktionszone beeinflußt zusätzlich die Rißbildung, da die thermische Dehnung noch deutlich geringer als die des YSZ ist ($\alpha_{293-1300K}$: für $BaZrO_3$ ~6•10^{-6}K^{-1}, für YSZ ~11•10^{-6}K^{-1}, nach /The77/). Probe MT 2/C besteht wie MT 2 aus texturierten Bereichen, aber von nur 150 • 100 µm Größe. Die Anzahl der Risse ist deutlich niedriger.

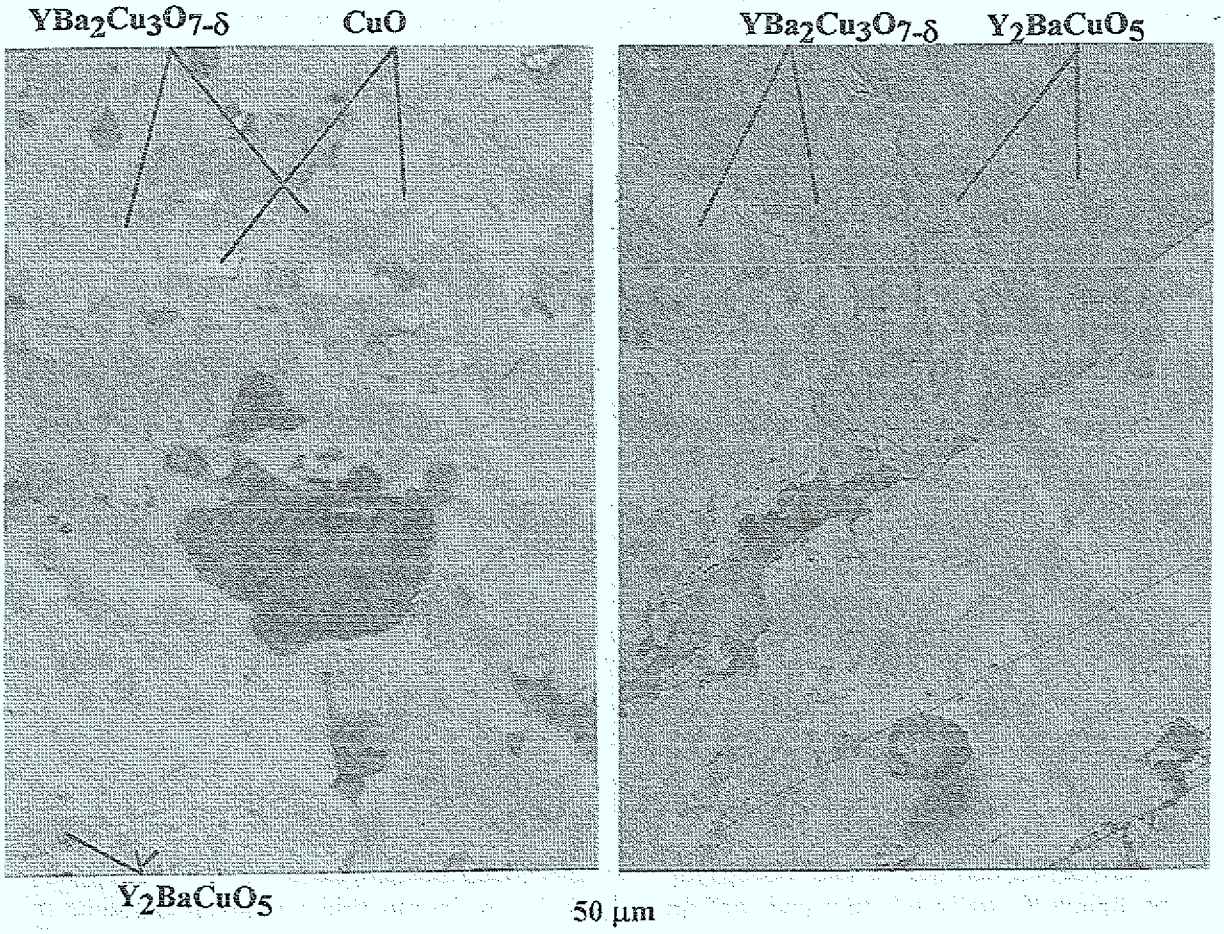


Abb.49: Querschliffe der mit dem Parameter MT 1 (links) und MT 2 (rechts) schmelztexturierten $YBa_2Cu_3O_7$-Proben. LM 500.

Einige Proben wurden einem dem sogenannten QMG (quench and melt growth) Prozeß /Mur 89/ vergleichbaren Verfahren unterzogen (siehe Kapitel 3.1.5.). Dabei bewirkt der Plasmaspritzprozeß das Abschrecken aus der Schmelze, was beim QMG Prozeß durch Gießen der Schmelze auf gekühlte Kupferplatten hervorgerufen wird. Dieser Teilprozeß führt zu einer gleichmäßigen Y_2O_3-Verteilung ohne eine Koagulation (Abb. 29). Anschließend werden die Proben auf 1100°C aufgeheizt und 10 Minuten gehalten. In diesem Temperaturbereich bildet sich im Gleichgewicht Y_2BaCuO_5 + Schmelze (Abb. 7). Dieser Temperaturzyklus dient also der Bildung der 211-Phase aus Y_2O_3 + Schmelze. Da das Y_2O_3 gleichmäßig verteilt ist und die 211-Phase nur aus den Y_2O_3-Partikeln gebildet werden kann, kommt es nach diesem Schritt zu einer gleichförmigen Verteilung der 211-Phase. Dann wird schnell auf 1020°C gekühlt, um ein Kornwachstum und Agglomerationen der 211-Phase zu verhindern. Bei dieser Temperatur werden die Schichten in einem Gradienten von 15 K/cm auf Raumtemperatur abgekühlt.

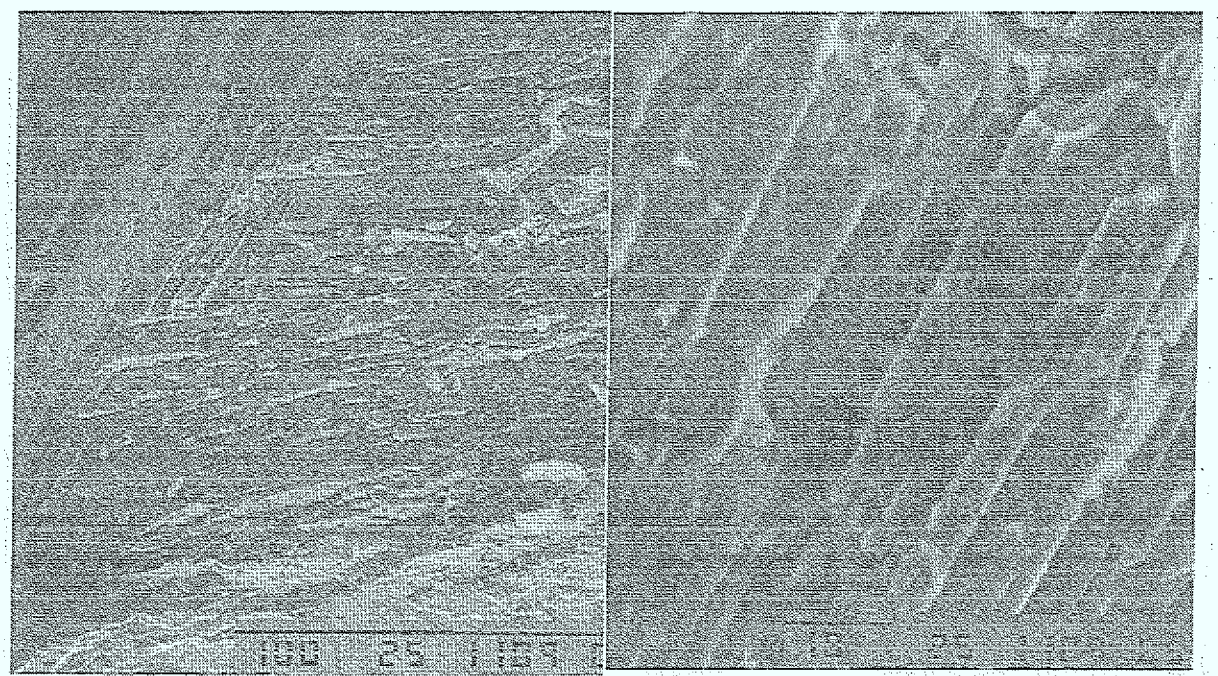


Abb. 50: Bruchfläche einer mit 5 mm/h durch einen Gradienten bewegten, schmelztexturierten Probe. REM 500 (links), 1500 (rechts).

Diese QMG-Proben weisen gegenüber den normalen MTG-Proben eine verbesserte Orientierung, als auch einen besseren Kornkontakt auf (Abb.51). Auch hier sind wieder deutliche Risse sichtbar, die einen Winkel von meist 45-90° zum Substrat bilden (QMG 2 und 3). Bis auf die unterschiedlich breite $BaZrO_3$-Reaktionszone besteht zwischen diesen beiden Proben kein Unterschied. Die orientierten Bereiche nehmen beliebige Winkel zum Substrat ein. Abb. 52 zeigt den Unterschied zwischen einer mit 10 und mit 3 mm/h bewegten Probe. Bei der mit 10 mm/h verschobenen Probe bilden die Bereiche paralleler Orientierung beliebige Winkel zum Substrat.

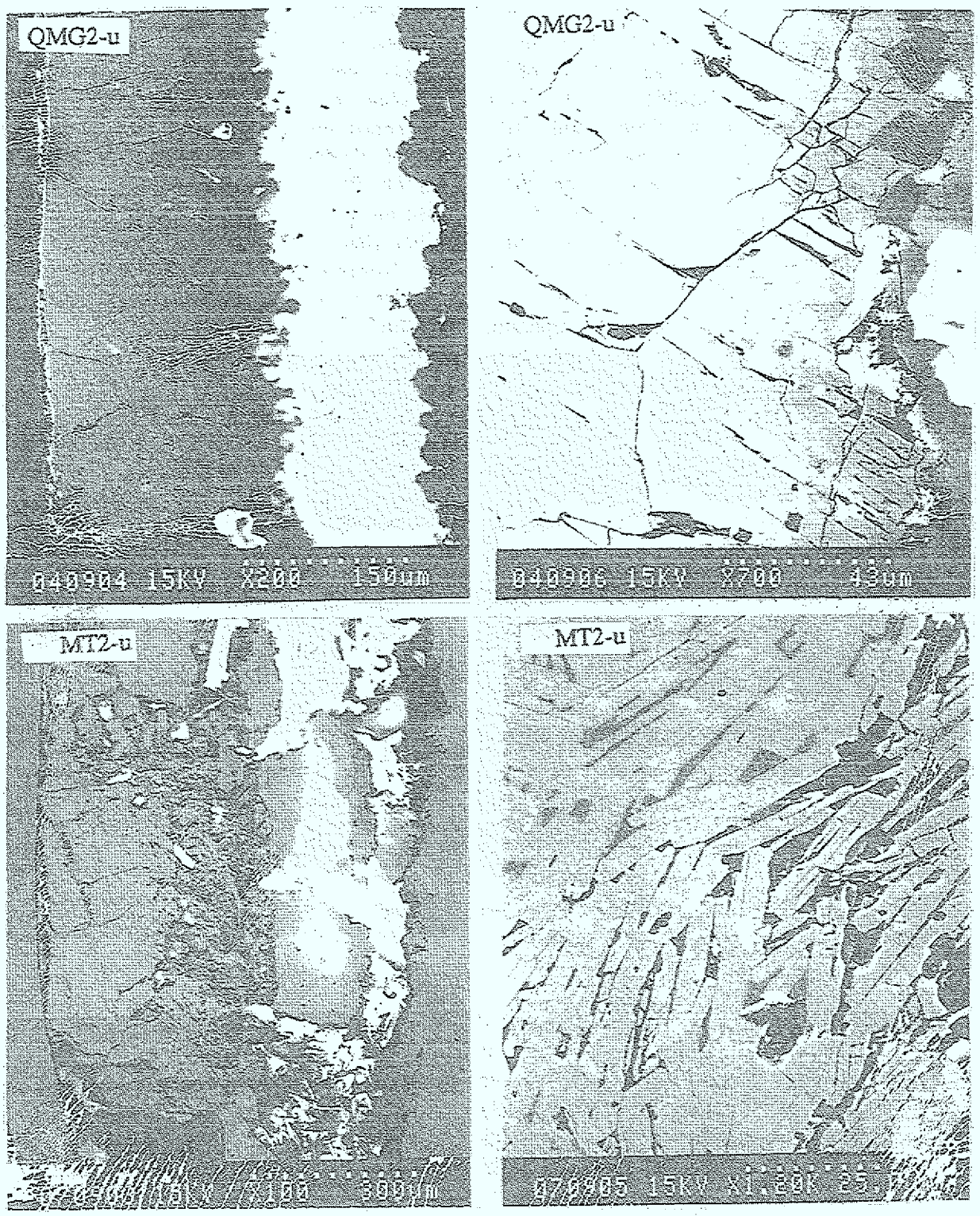


Abb. 51: REM-Fotos der Querschliffe der mit QMG 2 (oben) und MT 2 (unten) schmelztexturierten Proben.

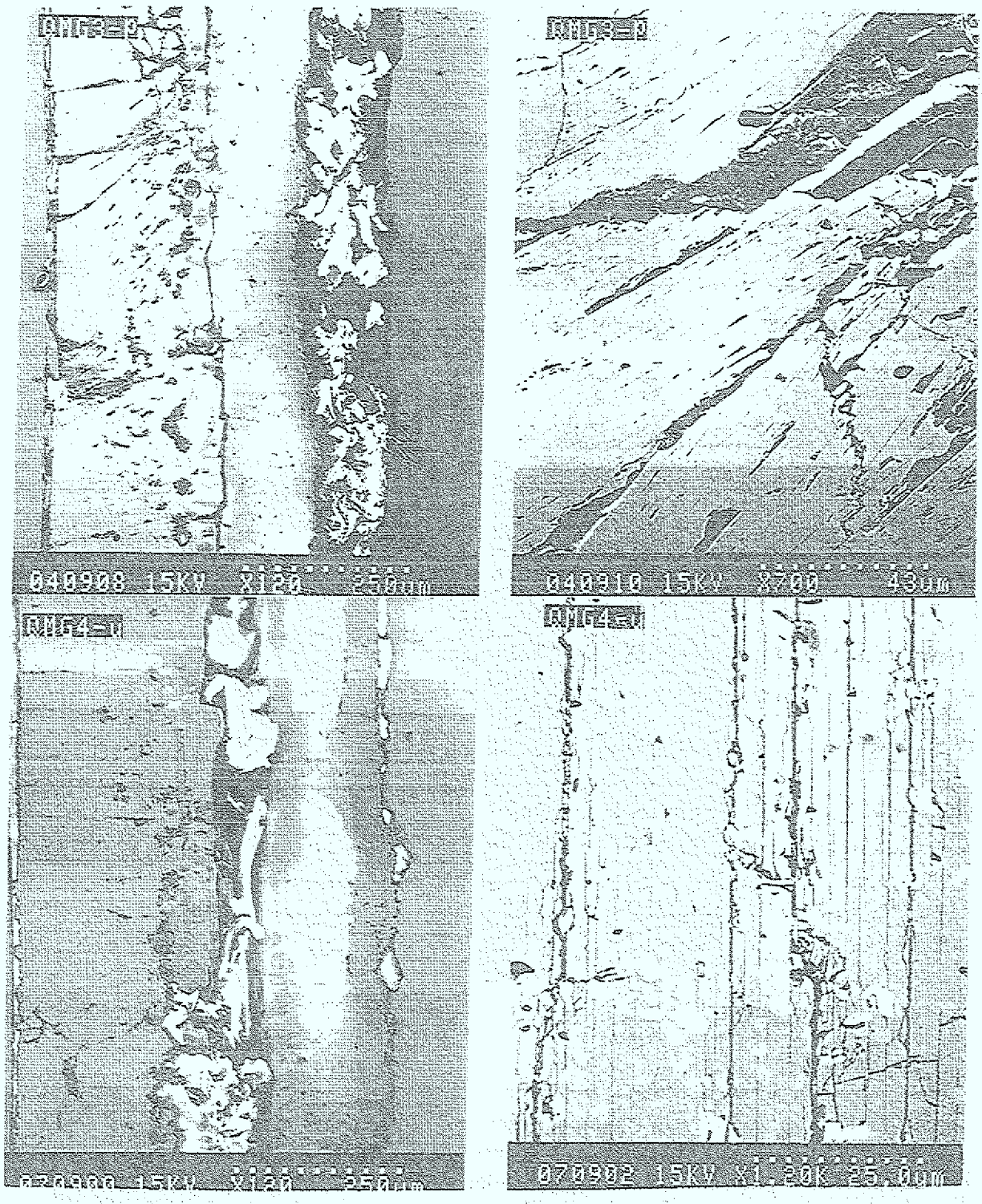


Abb. 52: REM-Fotos der Querschliffe der mit QMG 3(oben) und QMG 4 (unten) schmelztexturierten Proben.

Die mit 3 mm/h bewegte Probe besteht aus bis zu mehreren mm langen Bereichen, in denen eine vollständige Textur der Körner mit der c-Achse senkrecht zum Substrat erreicht wird, was erwünscht ist (Abb. 52 unten rechts). Neben den senkrecht zum Substrat verlaufenden Rissen sind auch noch parallel zum Substrat auftretende Risse vorhanden.

Das Auftreten bestimmter Wachstumsformen ist, wie in den Grundlagen erwähnt, von der Flächenwachstumsgeschwindigkeit, der maximalen Temperatur, der Abkühlgeschwindigkeit und von dem Gradienten abhängig. Durch Kontrolle der Bewegungs- bzw. Abkühlgeschwindigkeit ist es möglich, nur die Keime wachsen zu lassen, deren schnellste Wachstumsrichtung parallel zur Zugrichtung orientiert ist. Nach Knabe wachsen nur die Keime mit der (110) Fläche parallel zur Zugrichtung schnell genug, um der Bewegungsgeschwindigkeit von 2 mm/h zu folgen. Bei schnelleren Bewegungsgeschwindigkeiten wird der wachstumskontrollierte Prozeß durch den keimbildungsbestimmten Prozeß ersetzt und nicht orientierte Körner können ebenfalls wachsen /Kna91/. Doch selbst bei diesen langsamen Abkühlgeschwindigkeiten sind die Texturen auf Bereiche von wenigen Zentimetern begrenzt.



Abb. 53: REM-Foto des Querschliffs der mit 1 mm/h schmelztexturierten Probe.

Die Bewegungsgeschwindigkeiten von 1-2 mm/h, wie sie in der Literatur für die Texturierung von 123-Vollmaterial gefordert sind, führen aufgrund der Grenzflächenreaktion zu einer vollständigen Zerstörung der Schicht, die sich dann zur 211-Phase zersetzt hat (Abb. 53). Mit dem vorhandenen Schicht-Substratverbunden lassen sich die geforderten Bedingungen für eine sich über mehrere cm erstreckende a,b-Achsen Textur also nicht verwirklichen. Wie in Abb. 54 zu sehen ist, weisen die über das plasmaspritzen hergestellten QMG-Schichten eine deutlich kleinere 211-Korngröße auf als konventionell mit dem MTG-Verfahren hergestelltes Vollmaterial. Dies ist auf die gleichmäßige Y_2O_3-Verteilung in der Spritzschicht zurückzuführen. Bei dem MTG-Prozeß des Vollmaterials

kommt es zu einer Koagualtion. Dies zeigt das Potential der Plasmaspritzschichten bei Vorhandensein geeigneter Substratmaterialien.

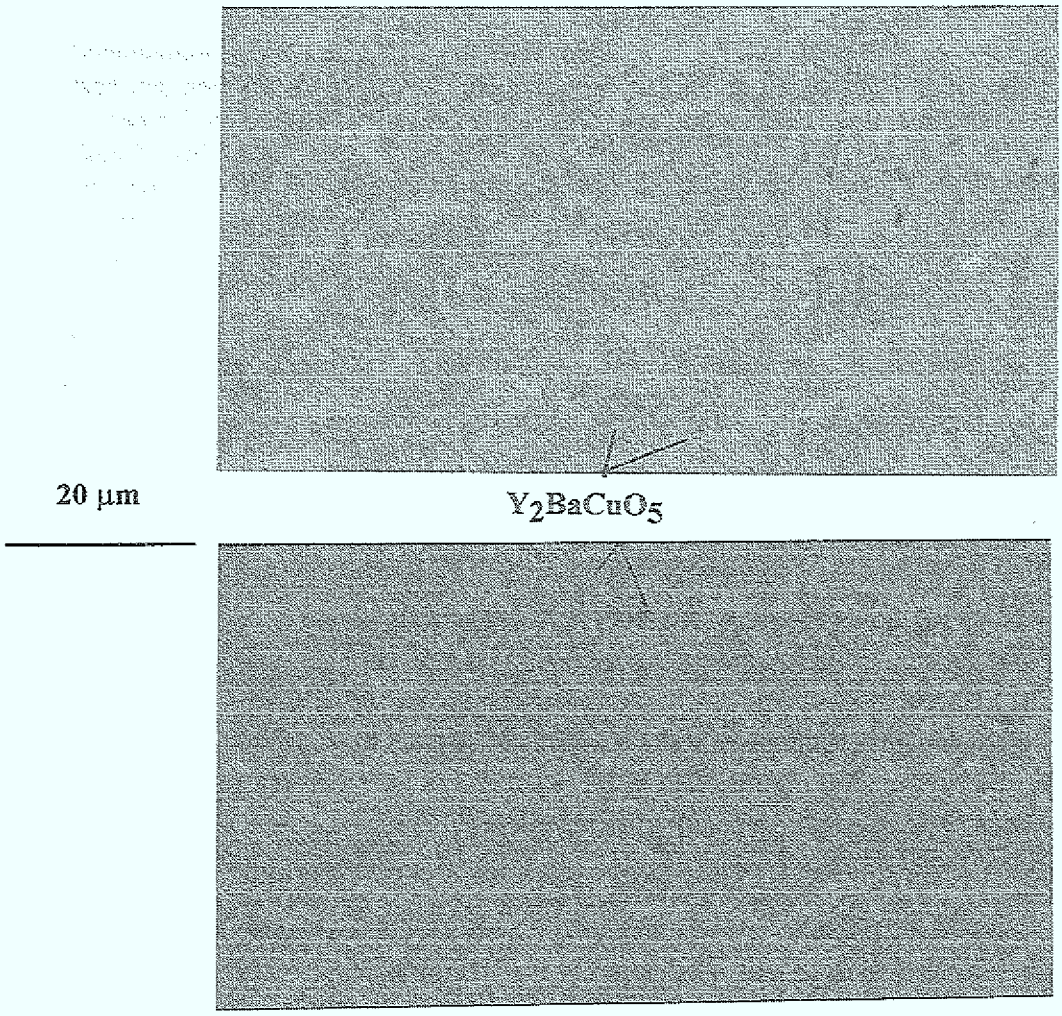


Abb. 54: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschliffe mit QMG 4 schmelztexturierter Plasmaspritzschichten (oben) und isostatisch gepresster, mit 1°C/h im Gradienten von 3°C/mm nach dem MTG-Verfahren schmelztexturierter Presslinge (3 mm dick, 2 cm ∅). Die Presslinge weisen eine über den gesamten Probenbereich reichende Textur auf. Die mittlere Korngröße der 211-Phase ist bei den plasmagespritzen QMG-Proben deutlich geringer.

Die auf dem YSZ schmelztexturierten Proben weisen alle ein um etwa 5 K tieferes Tc,on als die unterhalb des Schmelzpunktes nachbehandelten Proben auf. Wie schon in dem experimentellen Teil erwähnt, müssen die Probenoberflächen zur Veringerung der Kontaktwiderstände vor dem Kontaktieren poliert werden. Die Widerstandsverläufe wie auch die kritischen Stromdichten sind bei diesen polierten Proben (Kennzeichnung p) deutlich schlechter als bei den unpolierten Proben (Kennzeichnung u) (Abb. 55). Mikroskopisch ist ein Verschließen der Risse an der Oberfläche erkennbar. Durch das Polieren werden diese dünnen Bereiche entfernt. Da der Strom entlang dem günstigsten Pfad transportiert wird, fließt dieser im fast rißfreien Oberflächenbereich. Im Extrembeispiel einer mit MT 2 schmelztexturierten Probe wies diese vor dem Polieren ein Tc,on von 89 K

bei einer Übergangsbreite von nur 2,5 K auf. Nach dem Polieren ist der Übergang um etwa 20 K verbreitert.

Die einzige Probe, die nach dem Polieren nur geringe Änderungen der supraleitenden Eigenschaften zeigt, ist die ohne Gradient gekühlte MT/2C. Diese weist neben den besten R(T)-Verläufen auch die besten Stromdichtewerte der schmelztexturierten Proben auf, welche mit ~40 A/cm^2 bei 77K enttäuschend niedrig sind (Abb. 55, oben rechts). Deutlich schlechter sind die in einem Gradienten, höherer Temperatur und langsamerer Abkühlgeschwindigkeit hergestellten Proben (Abb. 55 unten rechts für QMG 2 mit maximal ~25 A/cm^2 bei 77K). Die zunehmende Rißhäufigkeit wird durch das stärkere Kornwachstum und die verbreiterte Reaktionszone verursacht.

Somit bestimmt nicht wie bei dem schmelztexturiertem Vollmaterial das zunehmende Kornwachstum und die Textur die supraleitenden Eigenschaften dieser schmelztexturierten Schichtverbunde, sondern die Rißhäufigkeit.

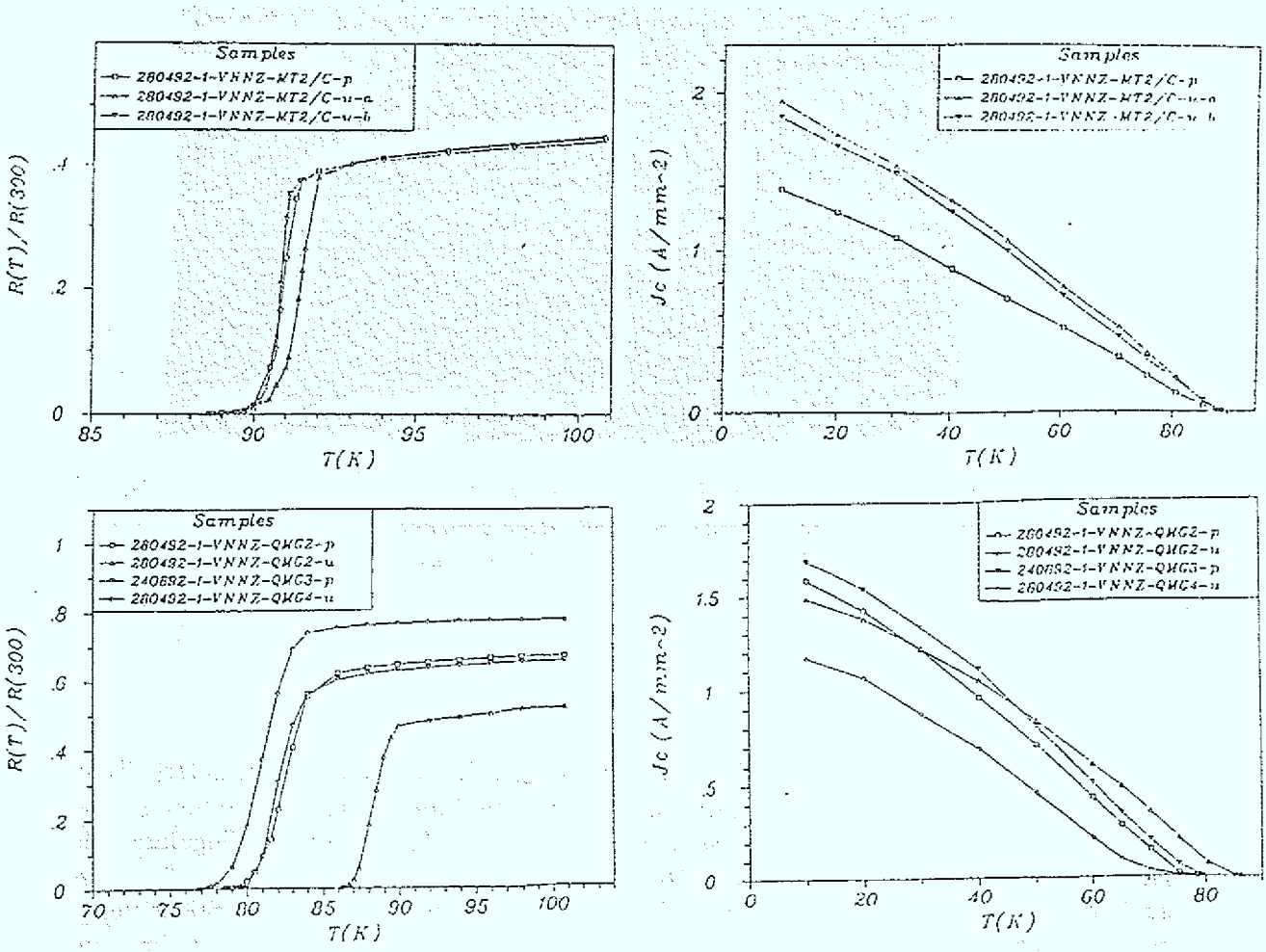


Abb. 55: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes und der Stromdichte schmelztexturierter YBaCuO Proben.

8.3. Möglichkeiten zur Reduzierung der Risse in schmelztexturierten Schichten

Bei Vollmaterial bewirkt eine Abweichung von der stöchiometrischen 123 Zusammensetzung durch Zusätze von Y_2O_3 oder Y_2BaCuO_5 sowohl eine verbesserte mechanische Festigkeit als auch höhere Stromdichten nach der Schmelztextur /Oka92, Mir93/. Die Reaktion Y_2BaCuO_5 + Schmelze $\Rightarrow$ $YBa_2Cu_3O_7$ ist nach der Schmelzbehandlung auch nach Abkühlgeschwindigkeiten von weniger als 1°C/h aufgrund von kinetischen Problemen nie vollständig abgelaufen. Es liegen stets Reste von 211, Bariumcuprat und CuO vor (in den Schliffbildern im vorhergehenden Kapitel ist dies an den etwa 15 Vol. % 211-Phase ersichtlich). Das überschüssige Bariumcuprat und CuO scheidet sich bevorzugt an den Korngrenzen aus. Neben der Maskierung der supraleitenden Körner sind diese Ausscheidungen ein bevorzugter Ort der Rißbildung. So führt ein erhöhtes Angebot an Y_2O_3 oder Y_2BaCuO_5 zu einem besseren Umsatz von Bariumcuprat und CuO. Zusätzlich bewirkt der Zusatz aufgrund der geringeren thermischen Dehnung der 211-Phase eine bessere Anpassung an die thermische Dehnung des YSZ.

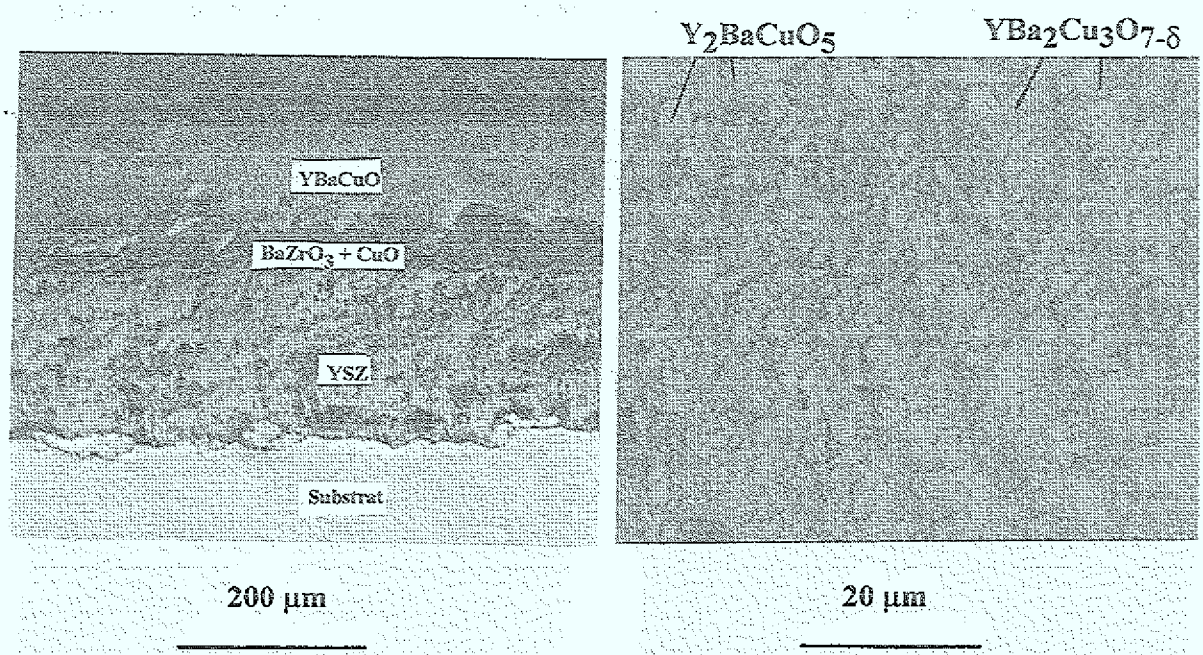


Abb. 56: Querschliff einer an 211-Phase angereicherten, schmelztexturierten Probe. Links 100 fach, mit Substrat, YSZ und YBaCuO-Schicht. Rechts 1000 fach Detail aus der YBaCuO-Schicht. LM.

Ein Zusatz an 211-Phase zur 123-Phase bewirkt eine ähnliche Mikrostruktur nach dem Spritzen, wie dies bei der reinen 123-Phase der Fall ist, da die 211-Phase sich auch in Y_2O_3+Schmelze zersetzt. Das Röntgenbeugungsdiagramm von reinen 211-Spritzschichten weist Y_2O_3 als Hauptphase neben $BaCu_2O_2$ und nicht aufgeschmolzener 211-Phase auf.

Nach der Schmelztextur (MT2) mit einem Zusatz von 30 Mol % Y_2BaCuO_5 zum 123-Pulver ist die Schicht parallel zum Substrat im Gegensatz zu 123-Schichten ohne Zusatz fast rißfrei. Es sind etwa 40 Vol. % 211 vorhanden (Abb. 56). Senkrecht zum Substrat sind

jedoch auch hier wieder die typischen, die Stromdichte reduzierenden, durch die ganze Schicht verlaufenden Risse erkennbar (Abb. 56).

Aus der Literatur ist die positive Wirkung von Silber- und Silberoxidzusätzen auf die mechanischen Eigenschaften der 123-Phase bekannt /Dwi91, Men91, Miy92/. Silber ist neben Gold (Platin, Rhodium und Rhenium nur nach der Schmelzbehandlung) das einzige Metall, das keine Erniedrigung der Sprungtemperatur bewirkt /Kam90/.

Problematisch ist jedoch die plasmaspritztechnische Verarbeitung von Silber. Die Zugabe von feinkörnigem Silberoxid führte nebem der schlechten Förderbarkeit zu einem selektiven Abdampfen aufgrund der im Verhältnis zum YBaCuO geringen Korngröße. Nach einer Zugabe von 10 Gew. % Silberoxid zum Spritzpulver waren nach der ICP/OES Analyse noch etwa 1 Gew. % Silber in der Spritzschicht vorhanden /Spl93/. Außerdem bewirkt der Spritzprozeß eine Zersetzung des Silberoxids zu Silber.

Das kommerziell meist erhältliche, elektrolytisch gefällte Silber-Pulver bewirkt aufgrund seiner geringen Korngröße und seines dendritischen Habitus ähnliche Probleme wie das Silberoxid. Daher wurde spritzverdüstes Silberpulver mit einer mittleren Korngröße von 16 µm (50 % zwischen 32-60 µm, 50 % < 32 µm) verwendet, welches wegen der kugeligen Teilchenform eine gute Förderbarkeit aufweist. Zusätze von 15 Gewichts % Silber wurden beim Spritzvorgang gewählt. Die Verteilung des Silbers in der YBaCuO-Matrix ist relativ homogen, wie Abb. 57 einer bei 980°C / 10h nachbehandelten Spritzschicht zeigt. Die gleichmäßige Verteilung von Silberkörnern in der Größe von we niger als 1 µm, wie über konventionelle Siebdruck- oder "Paint-On-Methoden" /Men91/, kann spritztechnisch aufgrund der verwendeten Ausgangskorngröße nicht erreicht werden.

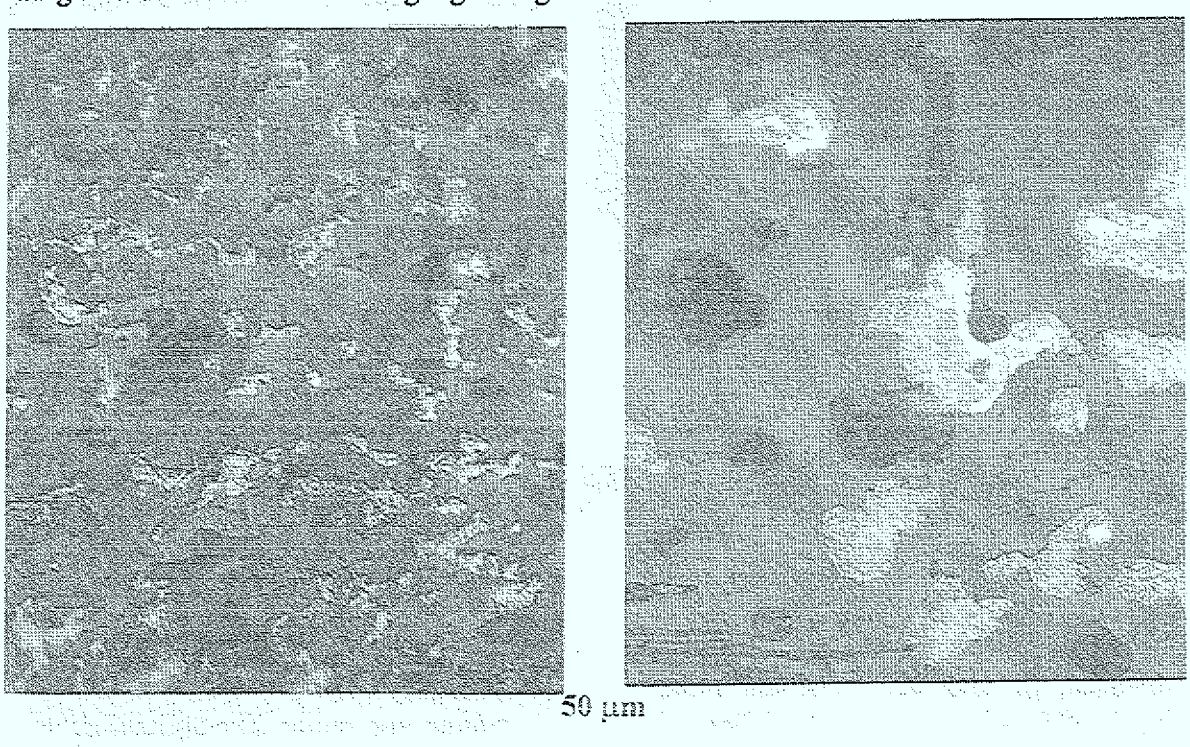


Abb. 57: Querschliff von YBaCuO-Schichten mit 15 Gew.% Silberzusatz nach einer Temperaturbehandlung bei 980°C/10h (links) und nach der Schmelzbehandlung mit Parameter MT2/C (rechts). LM 500.

Nach der Schmelztexturierung ist eine deutliche Gefügeänderung zu beobachten. Es sind zwar noch Risse senkrecht zum Substrat vorhanden, deren Häufigkeit ist jedoch deutlich reduziert. Zusätzlich werden die Rißbereiche oft durch Silberkörner überbrückt (Abb. 57), wodurch es zu Supraleiter-Ag-Supraleiter Kontakten kommt, anstatt Supraleiter-Isolator-Supraleiter Kontakten bei nicht überbrückten Rissen. Die Silberkörner sind nach der Schmelzbehandlung koaguliert und weisen daher ein deutliches Kornwachstum auf. Eine vollständige Ausschaltung der Risse konnte jedoch nicht erreicht werden.

Das Widerstandsverhältnis R_{300}/R_{100} konnte durch den Silberzusatz auf 2,5 gegenüber meist weniger als 2 bei den Proben ohne Zusatz erhöht werden (bei guten dünnen Schichten ist $R_{300}/R_{100} \approx 3$). Die Breite des supraleitenden Übergangs ist mit 2,5 K ebenfalls sehr gering, die kritische Stromdichte konnte jedoch nur auf 300 A/cm^2 bei 77 K verbessert werden.

8.4. Bewertung der Ergebnisse der Schmelztextur von $YBa_2Cu_3O_7$

Für die Schmelztexturierung von 123-Dickschichten ist derzeit kein geeignetes Substratmaterial bekannt. Durch die Reaktionen mit der agressiven BaCuO-Schmelze kam es bei den untersuchten diffusionshindernden Zwischenschichten jeweils zu starken chemischen und physikalischen Veränderungen, was eine unterschiedlich starke Zerstörung der 123-Schicht zur Folge hatte. Das Material mit der geringsten Reaktivität während der Schmelzbehandlung ist das YSZ.

Mit dem YSZ als keramische Zwischenschicht oder als Substratmaterial lassen sich mit den verwendeten Schichtdicken von etwa 200-500 µm Schichten herstellen, die bis zu Bereichen von einigen mm texturiert sind. Die dem QMG-Prozeß analog texturierten Schichten zeigen den besten Kornkontakt und die beste Orientierung. Es ist also ein deutlicher Einfluß der verwendeten Temperaturbehandlung und den daraus folgenden Mikrostrukturänderungen ersichtlich. Die Grenzflächenreaktion zwischen YSZ und der 123-Phase führt zur Bildung von $BaZrO_3$, Y_2BaCuO_5 und CuO und damit zur Zersetzung der 123-Phase. Bei Abkühlzeiten von 1-2 K/h kommt es zur vollständigen Schichtzerstörung.

Das größte Problem der texturierten Schichten stellt der Unterschied der thermischen Dehnung zwischen der 123-Phase und dem YSZ dar. Die $BaZrO_3$-Reaktionsschicht verstärkt mit zunehmender Dicke aufgrund der noch schlechteren Anpassung an die thermische Dehnung der 123-Phase die auf die Schicht wirkende Zugspannung. Überlagert werden die Spannungen von den durch das zunehmende Kornwachstum und die auftretende Textur aufgrund der Anisotropie der thermischen Dehnung der 123-Phase eingebrachten Schichteigenspannungen. Die auftretenden Zugspannungen bewirken eine makroskopische Rißbildung senkrecht zum Substrat, die sowohl entlang der Korngrenzen als auch transkristallin auftritt. So weisen die am besten orientierten Schichten mit dem größten Kornwachstum und der höchsten Dichte aufgrund der größeren Rißhäufigkeit die schlechtesten supraleitenden Eigenschaften auf. Alle Schichten weisen aufgrund der starken Rißbildung, besonders senkrecht zum Substrat, unbefriedigende Stromdichtewerte von weniger als 100 A/cm^2 bei 77 K auf und sind damit schlechter als die normal gesinterten Spritzschichten.

Zusätze an Silber und Y_2BaCuO_5 zum Ausgangspulver bewirken eine Reduzierung der Risse. Der Y_2BaCuO_5 Zusatz reduziert bevorzugt die parallel zur a,b-Ebene auftretenden Risse. Das Ag bewirkt teilweise eine Überbrückung der Risse. Vollständig ausgeschaltet werden können die senkrecht zum Substrat auftretenden Risse jedoch nicht, was nur zu geringen Verbesserungen der kritischen Stromdichte auf maximal 300 A/cm^2 führt.

9. Ergebnisse Bi2Sr2CaCu2O8

9.1. Spritztechnische Herstellung

Zur Herstellung der $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Schichten wurden zwei unterschiedliche, kommerzielle Pulver verwendet. Aufgrund von deutlichen Wechselwirkungen mit den Nickel- und Chrombasislegierungen wurden bei deren Verwendung als Substrat diffusionshindernde keramische Zwischenschichten aus YSZ und MgO aufgetragen. Bei der Schmelztextur wurde ausschließlich Silber als Substrat verwendet, welches mit den Phasen im BiSrCaCuO-System während der Schmelzbehandlung nicht reagiert und eine sehr gute Anpassung an die thermische Dehnung der 2212-Phase aufweist (Kapitel 3.2.3.). Die Spritzparameterstudie wurde auf 321 L Stahlsubstraten durchgeführt.

9.1.1. Spritzpulver

Als Spritzpulver zur Herstellung der 2212-Schichten wurde der Stöchiometrie entsprechendes, phasenreines $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, sowie ein Pulver mit Bi-Überschuß der Stöchiometrie $Bi_3Sr_2CaCu_2O_x$ verwendet (HOECHST).

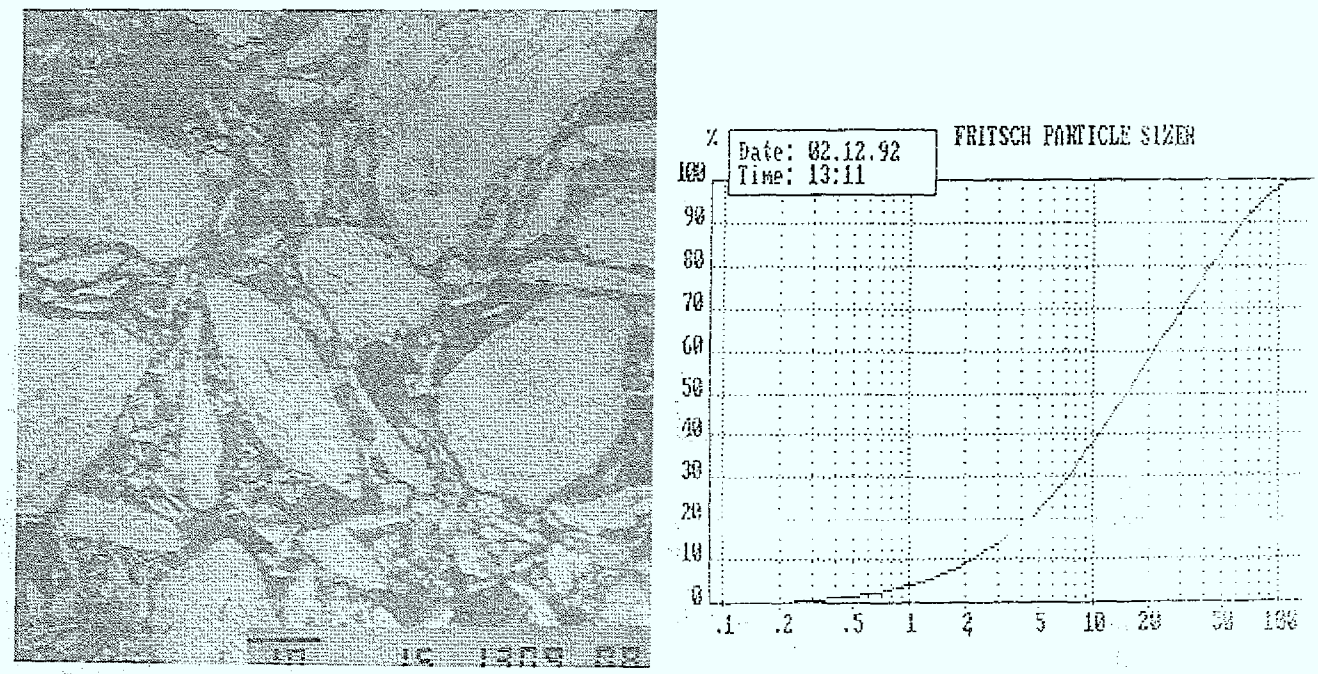


Abb. 58: Schliff des 2212 Spritzpulvers, REM-Aufnahme und Korngrößenverteilung.

Beide Pulver werden über das sogenannte melt-cast Verfahren hergestellt. Dabei wird das oxidische und carbonatische Ausgangspulver bei Temperaturen zwischen 1000-1100°C kurz im schmelzflüssigen Zustand homogenisiert und anschließend in Kupferformen gegossen und dort auf Raumtemperatur abgekühlt /Boc89/.

Mit diesem Verfahren erhält man einen mehrphasigen, hochdichten und gut calcinierten Gießkörper. Dieser wird bei Temperaturen von 820°C mehrere Stunden nachbehandelt, um die gewünschte 2212-Phase herzustellen und anschließend zu Pulver entsprechender Körnung aufbereitet. Über dieses Verfahren werden üblicherweise auch massive Formkörper hergestellt, die entsprechend mechanisch nachbearbeitet werden können.

Das stöchiometrische Ausgangspulver ist ein röntgenographisch phasenreines 2212 Pulver mit einem Tc,onset von etwa 90 K (Abb.60). Das Pulver hat eine mittlere Korngröße von 15 µm. Die Körner bestehen aus Agglomerationen von plattenförmigen Kristallen und weisen vielfach ein hohes Längen-/Dickenverhältnis auf. (Abb. 58).

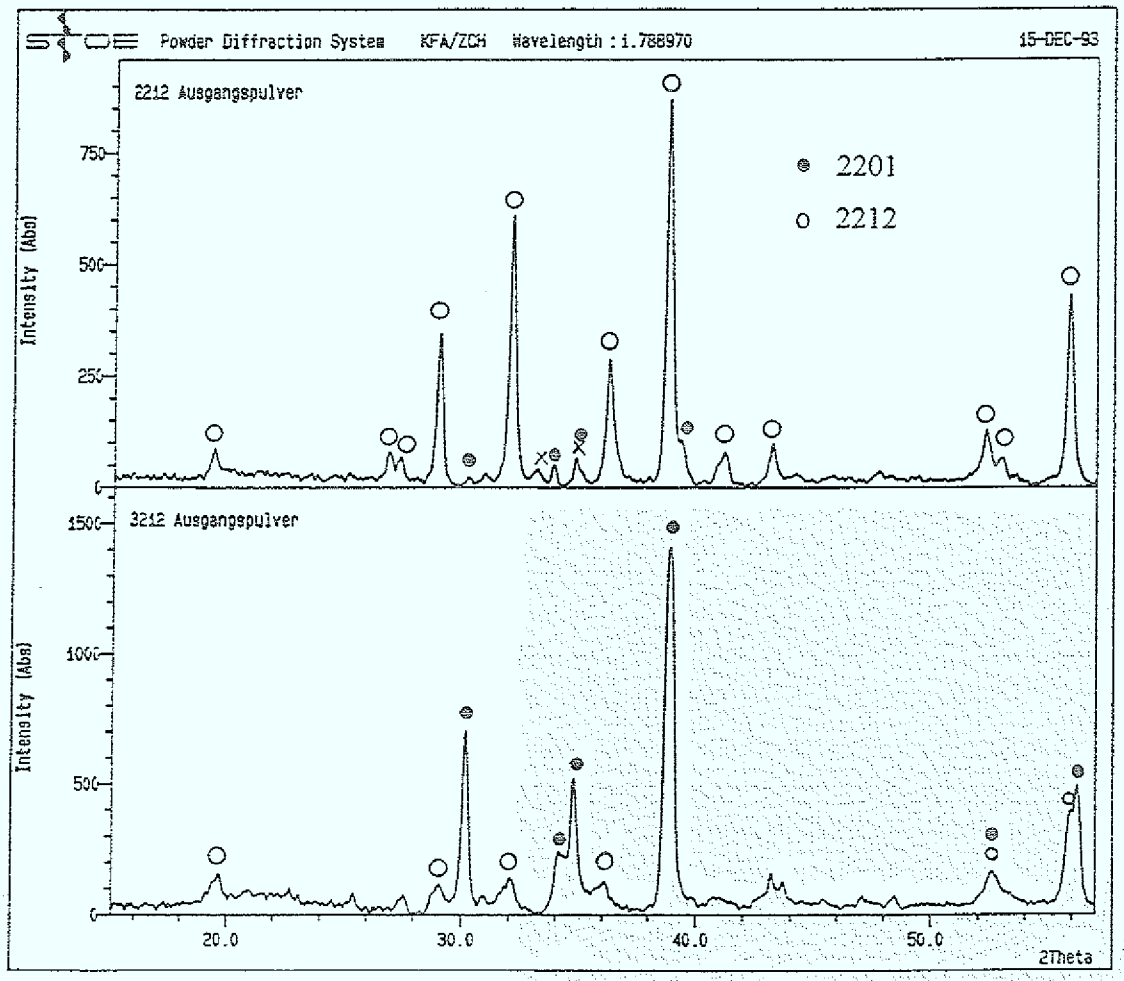


Abb. 59: Röntgenbeugungsdiagramm des 2212 und 3212-Pulvers.

Das zweite Pulver der Stöchiometrie Bi:Sr:Ca:Cu von 3:2:1:2 hat eine mittlere Korngröße von 23 µm. Abb. 59 zeigt den Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme des 2212-Pulvers und des 3212-Pulver. Das überstöchiometrische 3212 Pulver ist mehrphasig, mit der 2201-Phase neben 2212 als Hauptphasen. Nach dem Phasendiagramm weist das 3212-Pulver die 2201-(die bei 850°C als Schmelze vorliegt) und die 2212-Phase als Hauptphasen neben geringen Mengen CuO (was nicht nachweisbar ist) auf. Es liegt dicht an der Grenze zum Zustandsbereich 2212-2201-$Sr_2CaBi_2O_6$ (Abb. 64). Der veränderte

Suszeptibilitätsverlauf gegenüber dem phasenreinem 2212-Pulver ist mit der unterschiedlichen Phasenzusammensetzung zu erklären und wird von der 2201-Phase bestimmt, welche in Abhängigkeit vom Sr-Gehalt ein Tc von 7-80K /Sch90/ aufweist (Abb. 60).

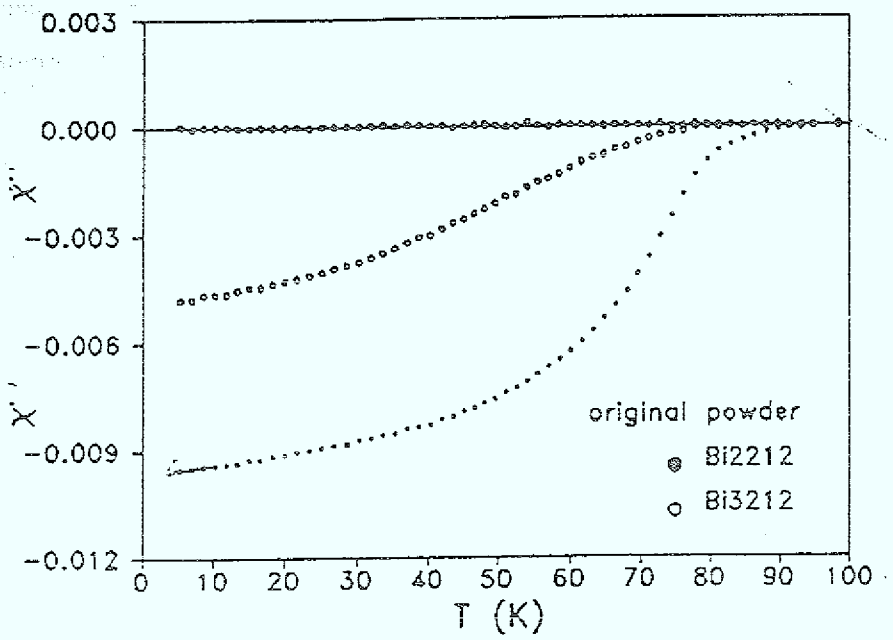


Abb. 60: AC-Suszeptibilität der verwendeten Spritzpulver.

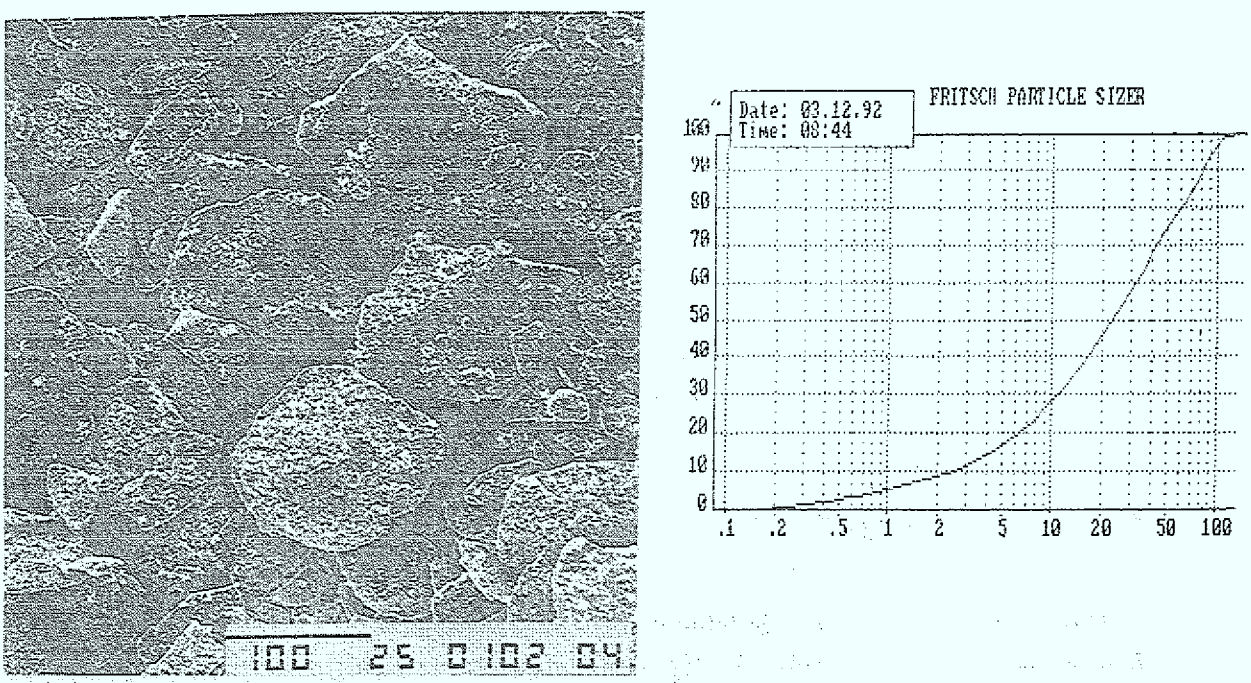


Abb. 61: Spritzpulver und Korngrößenverteilung des 3212-Spritzpulvers.

Der Kohlenstoffgehalt beträgt bei beiden Pulvern weniger als 700 ppm, was durch die standardmäßige sintertechnische Herstellungsroute üblicherweise erst nach dreimaligen Calcinieren mit zwischenzeitlichen Aufmahlen erreicht wird. Mit 1500-2000 ppm ist jedoch der Aluminiumgehalt, vermutlich durch den Pulveraufbereitungsprozeß, sehr hoch. Der Gehalt der anderen nachweisbaren Fremdelemente beträgt weniger als 200 ppm.

9.1.2. Spritzparameter

Bei der Herstellung der Spritzschichten ist besonders der hohe Dampfdruck des Bi_2O_3 im Vergleich zu den anderen Komponenten zu berücksichtigen. Wie beim Spritzen der 123-Phase wurden auch bei dieser Parameterstudie beeinflußende Parameter wie z. B. die Injektionsbedingungen und die verwendete Düse immer konstant gehalten. Aufgrund der Pulverstöchiometrie sind die Spritzbedingungen zur Verarbeitung des 2212- und des 3212-Pulver deutlich voneinander abweichend. Ziel ist es, bei ausreichender Schichtdichte und Haftung rißfreie und der idealen 2212-Stöchiometrie angepaßte, homogene Schichten zu erhalten.

9.1.2.1. Schichtherstellung mit dem 2212-Pulver

Bei Verwendung von stöchiometrischem 2212-Pulver ergeben schon geringe Plasmaleistungen von nur 18 kW bei 200 mbar Kammerdruck erhebliche Bi-Verluste (Ar-He-Plasma). Es ist ein deutliches selektives Abdampfen der Bi-Komponente in Abhängigkeit von der Plasmaleistung zu beobachten. Die im Y-Ba-Cu-O System selektiv abdampfende Cu-Komponente weist im Bi-Sr-Ca-Cu-O System normiert auf Ca=1 nur sehr geringe stöchiometrische Änderungen auf (Abb. 62). Der Sauerstoffgehalt sinkt unabhängig von den Spritzbedingungen auf weniger als O=7,5 ab.

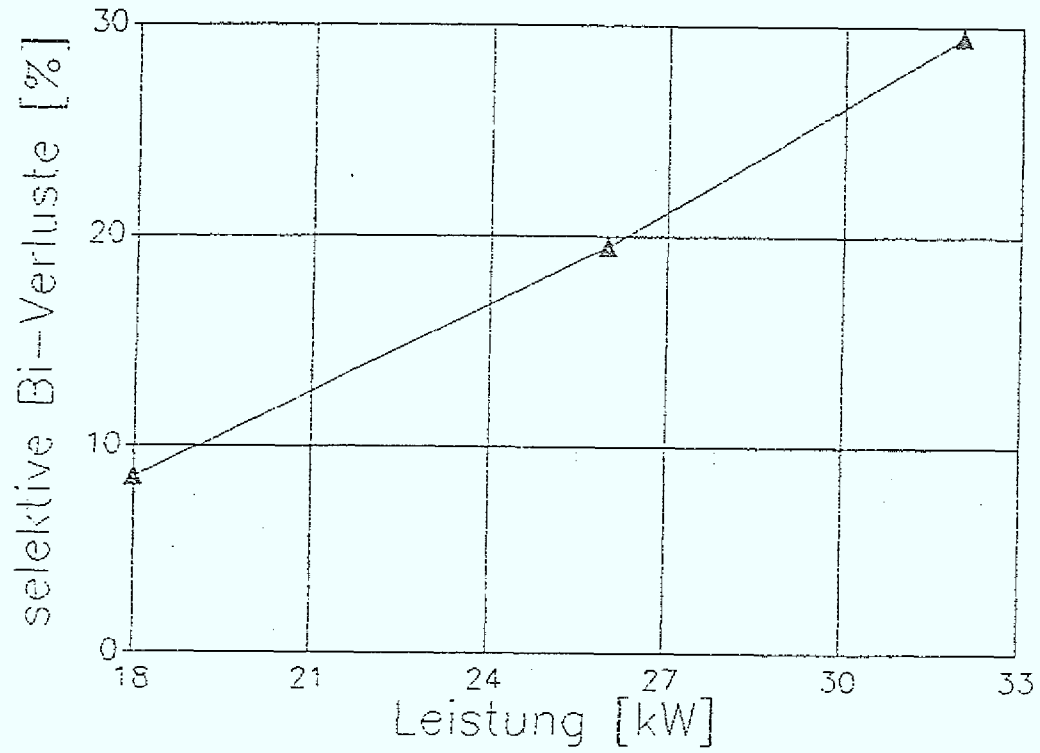


Abb. 62: Bi-Abdampfverluste normiert auf Ca = 1 in Abhängigkeit von der Leistung bei 200 mbar Kammerdruck und einem Spritzabstand von 300 mm. Ar-He Plasma.

Bei Betrachtung des Zustandsdiagramms ist erkennbar, wie sich die Phasenzusammensetzung durch die Leistungserhöhung verändert (Abb. 64). Im Gleichgewicht sollte es danach die Nachbehandlung der Spritzschicht bei 850°C zu einer deutlichen Erniedrigung des 2212-Gehaltes zugunsten von $Sr_2CaBi_2O_6$ und $(Sr_{1-x}Ca_x)_{14}Cu_{24}O_{41}$ führen.

Durch Reduzierung des Kammerdruckes auf 60 mbar kann der Bi-Verlust auf etwa 7% reduziert werden. Geringere Abdampfverluste lassen sich mit dem verwendeten Pulver nicht erreichen, da eine ausreichende Haftung, Aufschmelzung und Dichte nicht mehr gegeben ist.

Bei Vergleich der RBA mit unterschiedlichen Leistungen gespritzter Schichten ist ersichtlich, daß eine **Reduzierung der Leistung eine signifikante Erhöhung des Peakverhältnisses der 2212/2201 Phase bewirkt.** Dabei wird der 2212 Anteil durch Einbettung unvollständig oder nicht aufgeschmolzene Körner hervorgerufen. Die 2201-Phase bildet sich als primäres Kristallisationsprodukt aus der 2212-Schmelze.

Eine zusätzliche Wärmeeinkopplung durch Vorheizen des Substrates fördert die 2201-Bildung. Abb. 63 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm der Schicht bei optimierten Spritzparametern. Im Querschliff ist bei dieser Leistung eine Einbettung nicht vollständig aufgeschmolzener Partikel erkennbar. Die Porosität beträgt etwa 10 % (Abb. 65).

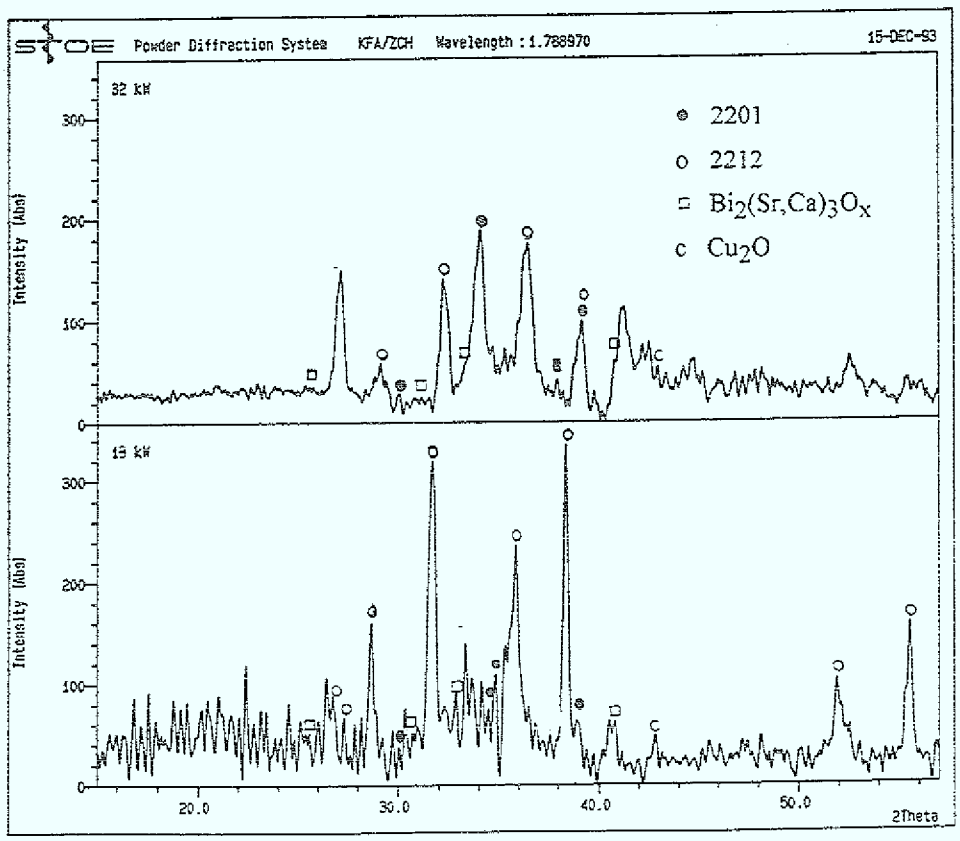


Abb. 63: Röntgenbeugungsanalyse der 2212-Spritzschicht bei 60 mbar und 18 kW (unten), sowie 200 mbar und 32 kW Leistung (oben) CoK_α-Strahlung.

1:	2212-Spritzpulver 32 kW	s:	3212-Spritzpulver 40 kW
2:	2212-Spritzpulver 26 kW	t:	3212-Spritzpulver 32 kW
3:	2212-Spritzpulver 18 kW	u:	3212-Spritzpulver 26 kW
4:	2212-Ausgangspulver	v:	3212-Spritzpulver 18 kW
		s:	3212-Ausgangspulver

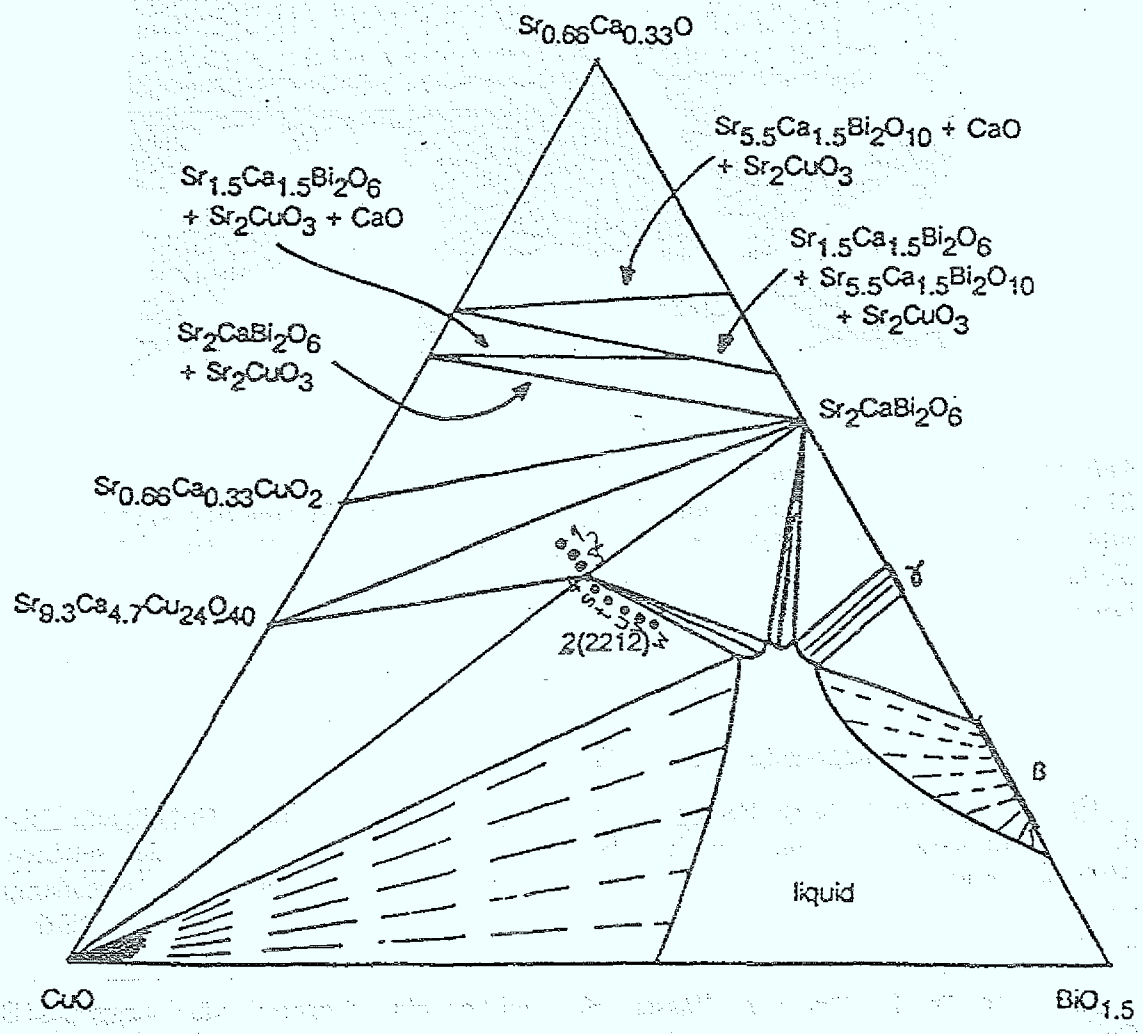


Abb. 64: Lage der verwendeten Spritzpulver und der Spritzschichten in Abhängigkeit von der Spritzleistung im Phasendiagramm (nach /Sch90/) bei 850°C.

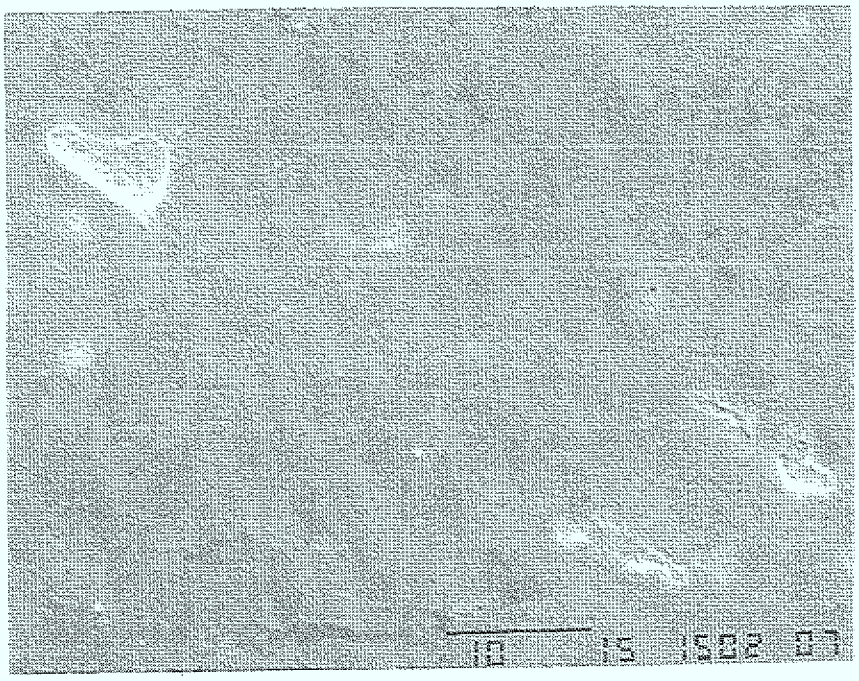


Abb. 65: Querschliff der mit dem 2212-Pulver hergestellten, optimierten Spritzschicht. REM-Aufnahme. Die dunkelen, lamellar auftretenden Bereiche sind Bi-frei (teilweise sind nur Cu und O nachweisbar, teilweise Cu, Sr, Ca und O). Die Bereiche erhöhter Helligkeit sind sehr Bi-reich und Cu-arm oder Cu-frei. Typisch sind die oft auch lamellar auftretenden Poren. Oben links ist die Einbettung nicht vollständig aufgeschmolzener Körner ersichtlich.

9.1.2.2. Schichtherstellung mit 3212-Spritzpulver

Die weiteren Versuche zur Parametervariation wurden mit dem höher Bi-haltigem Pulver der Stöchiometrie 3212 durchgeführt, da mit dem 2212-Pulver aufgrund der selektiven Abdampfverluste keine einphasige 2212-Schicht eingestellt werden kann. Um die Abdampfverluste zu kontrollieren wurden die Parameter Spritzabstand, Plasmagas, Kammerdruck und Leistung variiert.

Schon geringe Zusätze von Wasserstoff bewirken eine enorme Reduzierung des Bi-Gehaltes. Dies wird vermutlich durch die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs verursacht, da metallisches Bi einen deutlich höheren Dampfdruck als das Oxid aufweist. Schon ein Zusatz von nur 2 SLPM Wasserstoff zum Plasmagas bewirkt bei ansonsten gleichen Parametern eine Erhöhung der Bi-Abdampfrate um etwa 40% gegenüber dem reinen Argon-Helium Plasma. Die Mikrostruktur dieser Proben weist eine große Anzahl an metallischen Komponenten auf, die als Bi und teilweise Cu bestimmt wurden. Die Auftragsrate dieser Schichten ist deutlich geringer und die Schicht ist sehr porös. Daher wurde wie beim 2212-Pulver nur mit einem Argon-Helium Plasma gearbeitet.

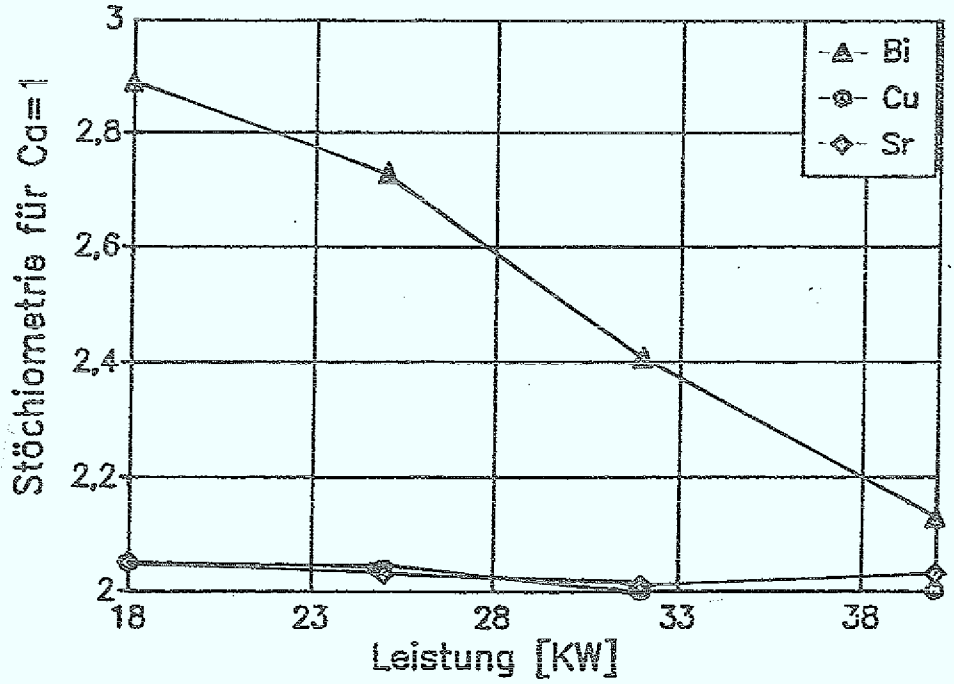


Abb. 66: Zusammenhang zwischen Leistung und Schichtstöchiometrie (normiert auf Calcium = 1). Die Variationen erfolgten ausgehend von dem als Standard gewählten Parameter: 32 kW Leistung; 300 mm Abstand; 200 mbar Argon Kammerdruck; 40 SLPM Argon, 50 SLPM Helium.

Bei Verwendung von Argon und Helium als Gase ist auch beim 3212-Pulver erwartungsgemäß die Plasmaleistung der die Stöchiometrie bestimmende Faktor (Abb.66). **Der Bi-Gehalt nimmt annähernd linear mit zunehmender Leistung ab, wohingegen kaum eine Änderung der Sr- und Cu-Gehalte auftritt.** Bei Leistungen < 25 kW erhöht sich die Porosität auf etwa 10 %, die Auftragsrate ist zwischen 25-40 kW konstant und sinkt bei 18 kW. Bei dieser Leistung ist der Einschluß einer großen Anzahl nicht aufgeschmolzener Körner sichtbar.

Der Spritzabstand ist zwischen 200-300 mm ohne Einfluß auf Schichtqualität und Stöchiometrie variierbar. Bei größeren Abständen ist im Schliffbild eine Einbettung von bereits erstarrten Partikeln und eine geringfügig höhere Porosität, sowie eine deutliche Erniedrigung der Auftragsrate erkennbar.

Nach dem Spritzen sind bei den für das überstöchiometrische Pulver optimierten Spritzbedingungen deutliche Elementverteilungsinhomogenitäten vorhanden, besonders Cu-reiche und stets Bi-freie Zonen, neben Zonen annähernd gleicher Elementverteilung (Abb. 68). Dies ist einerseits auf die thermische Zersetzung, andererseits aber auf das mehrphasige Ausgangspulver zurückzuführen. Die Porosität beträgt weniger als 5 %.

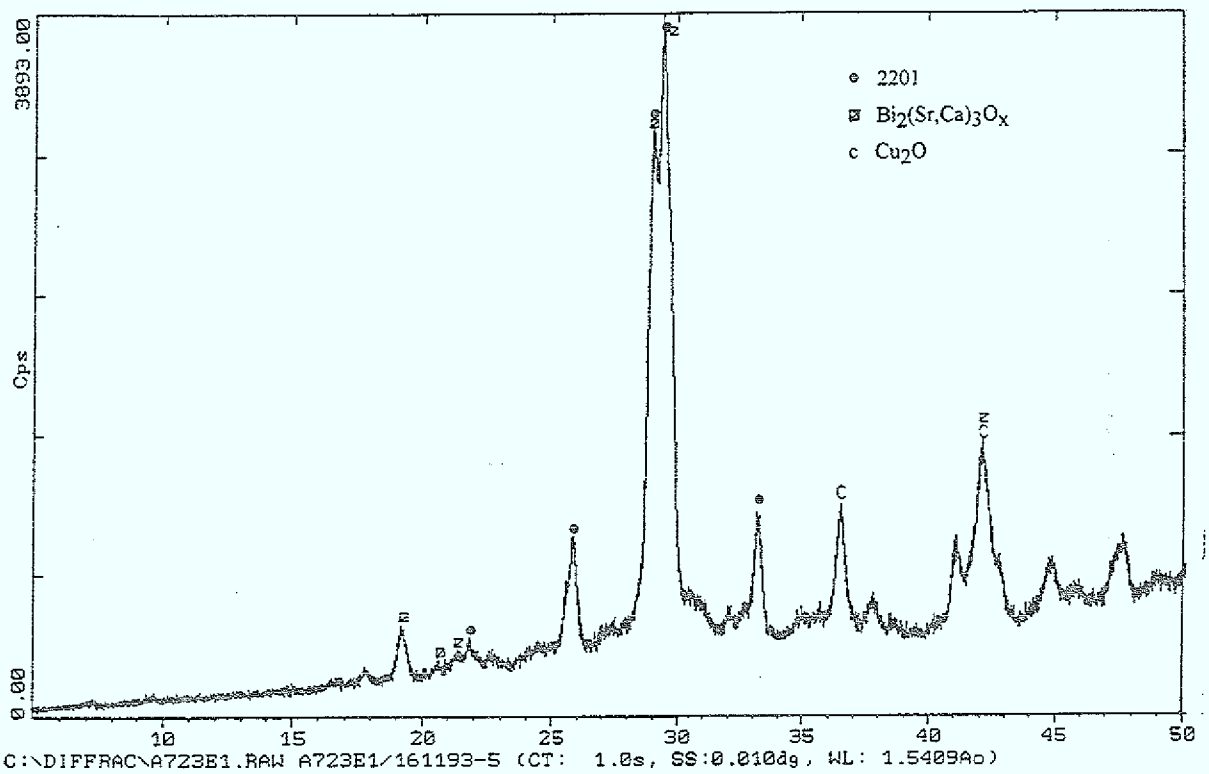


Abb. 67: Röntgenbeugungsdiagramm der mit 40 kW gespritzten 3212-Schicht. CuKα-Strahlung.

Im Phasendiagramm ist erkennbar, wie sich die Zusammensetzung (im Gleichgewicht bei 850°C) der Schichten mit zunehmender Spritzleistung weg von der bei 850°C als Schmelzphase vorliegenden 2201-Phase in Richtung zu höherem 2212-Phasengehalt verschiebt (Abb. 64). Untersuchungen zur Phasenbreite der 2212-Phase haben ergeben, daß diese Phase Bi-Gehalte zwischen 2,1-2,3 anstatt der formelmäßig angegebenen 2 Atome Bi aufweist, und daß die Sprungtemperatur (bei gleichbleibendem Sr/Ca-Verhältnis von 2/1) mit sinkenden Bi-Gehalten linear zunimmt /Maj92/ (Kapitel 3.2.2.). Danach kann auch die stöchiochmetrische 2212-Zusammensetzung des Ausgangspulvers nach der thermischen Behandlung bei 850°C keine phasenreine 2212-Keramik ergeben, sondern liegt im Zustandsbereich 2212, $Sr_{3-x}Ca_xBi_2O_6$, $(Sr_{1-x}Ca_x)_{14}Cu_{24}O_{41}$ und Ca_2CuO_3.

Die mit einer Leistung von 40 kW mit dem mehrphasigen 3212-Pulver gespritzten Schichten weisen demnach im Hinblick auf die thermische Nachbehandlung mit Bi=2,13 und Sr / Ca = 2:1 eine für die 2212-Phase ideale Zusammensetzung auf. Die bei 32 kW gespritzte Probe dagegen hat für Herstellung einer reinphasigen 2212-Schicht mit Bi=2,4 einen zu hohen Bi-Gehalt. Dies führt auch nach optimierter Nachbehandlung zu erhebliche Anteile an 2201-Phase, was im Kapitel 10 gezeigt wird.

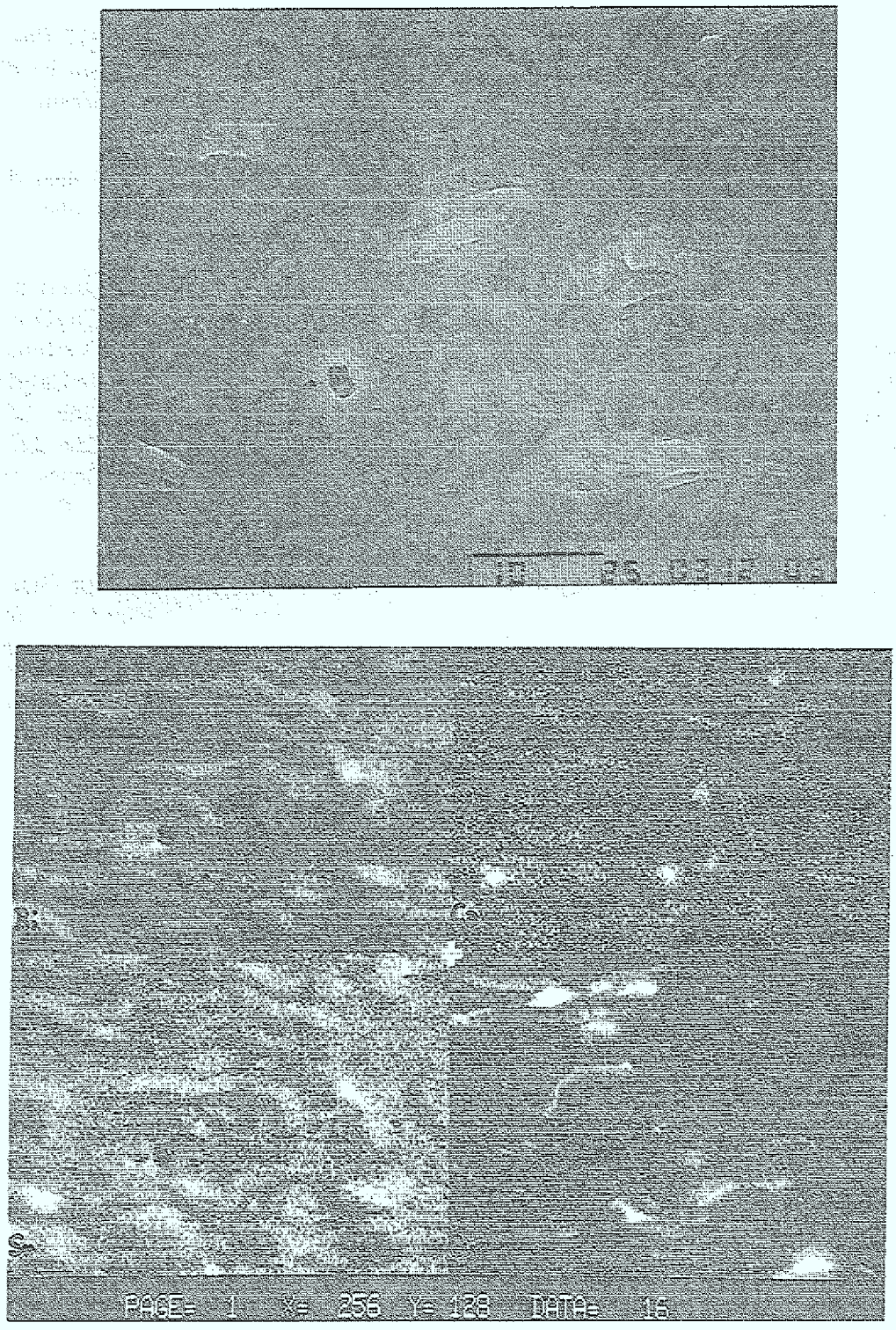


Abb. 68: REM-Aufnahme des Schliffbildes einer bei 40 kW gespritzten Probe mit dazugehörigem Elementverteilungsbild.

Als sicher zu identifizierende Phasen der gespritzten Schichten, unabhängig von den Parametern, kann als Hauptphase die 2201-Phase neben Cu_2O und $Bi_2(Sr,Ca)_3O_x$

zugeordnet werden. Nur bei den mit 18 kW gespritzten Proben sind Peaks der 2212-Phase vorhanden. Nicht alle Peaks der 2201-Phase sind vorhanden (Abb. 67), außerdem ist die Halbwertsbreite der Peaks sehr hoch, was bedingt durch den schnellen Abkühlvorgang auf eine schlechte Kristallinität (hohe Defektdichte) hinweist.

Damit nehmen die Spritzschichten eine mittlere Stellung zwischen Proben, die über das sogenannte melt quench-Verfahren durch Abschreckung von Temperaturen oberhalb 1000°C hergestellt werden /Kom88/ und zwischen melt cast Proben ein /Boc89/.

Die melt quench Proben sind amorph und weisen eine homogene Elementverteilung auf. Bei der Nachbehandlung entsteht als erste Phase 2201 neben geringen Mengen Cu_2O und $Bi_2Sr_2CaO_x$ (bereits nach einer Minute bei 700°C) /Sat91/. Bei dem melt cast Verfahren liegt ein heterogenes Gemisch aus gut kristallisierter 2201-Phase, Cu_2O, $Bi_2(Sr,Ca)_3O_x$ und $(Sr,Ca)CuO_2$ vor. Je nach Abkühlgeschwindigkeit ist die Mikrostruktur grob- oder feinkörnig /Boc89/. Diese Vergleiche zeigen, daß unabhängig vom Prozeß stets die 2201-Phase als primäres Bi-haltiges Kristallisationsprodukt entsteht. Bei hinreichend langsamer Abkühlung läßt sich auch die 2212-Phase aus der Schmelze herstellen, was z. B. beim Zonenschmelzen erfolgt /Bro89/.

Die 2201-Phase liegt im Zustandsdiagramm abgeschreckter Schmelzen an der Grenze zwischen Glas und teilkristallisiertem Glas. Die 2212-Phase liegt im Bereich Glas (Abb. 69). Die durch die Substrattemperatur und durch nachfolgende Spritzpartikel eingebrachte thermische Energie, sowie das Vorhandensein eines hohen Gehaltes an 2201-Phase im Spritzpulver bewirkt bei den 3212-Spritzschichten das Vorhandensein des hohen Anteils kristalliner 2201-Komponente. Bei den 2212-Spritzschichten wird dagegen der Anteil an 2212-Phase durch die Einbettung nicht vollständig aufgeschmolzener Partikel verursacht.

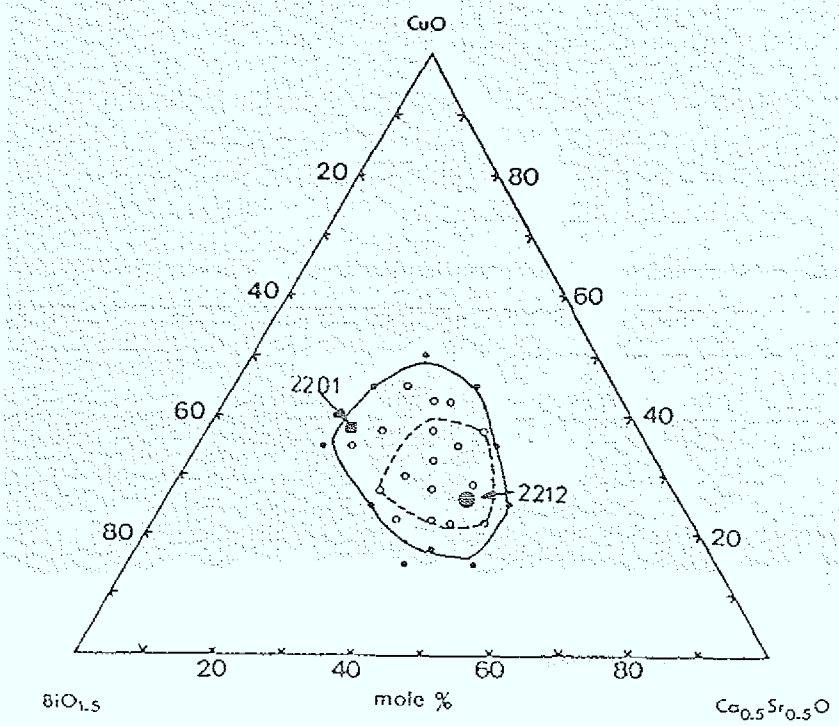


Abb. 69: Der glasformende Bereich im System $BiO_{1.5}$-CuO-$Sr_{0.5}Ca_{0.5}$.●: teilweise kristallisiertes Glas, ○: Glas /Zhe89/.

9.2. Untersuchungen zur Wiederherstellung der supraleitenden Eigenschaften

Da sich aufgrund der Bi-Abdampfverluste des 2212-Pulvers keine einphasige 2212-Schicht herstellen läßt, beziehen sich die weiteren Untersuchungen, soweit nicht anders beschrieben, auf die 3212-Schichten.

9.2.1. Thermische Analyse

Die Schichten wurden bei unterschiedlichen Bedingungen DTA-Untersuchungen unterzogen, da der Einfluß von Sauerstoff auf die Phasenbildung von den melt cast Proben her bekannt ist. Die Analysen bestätigen, daß eine Phasenbildung analog den "melt cast" Proben auftritt (Abb. 70).

Unter normaler Atmosphäre ist bei den pulverisierten Schichten nur bei etwa 870°C ein deutlicher endothermer Peak vorhanden, der das Auftreten einer Bi-reichen Schmelzphase anzeigt. Es ist eine deutliche Gewichtszunahme ab etwa 200°C - 600°C erkennbar.

Bei Verwendung einer Stickstoffatmosphäre ist bei den pulverisierten Schichten der erste deutliche endotherme Peak bei ~750°C vorhanden. Hier kommt es zum Schmelzen des eutektischen Gemisches aus Cu_2O und $Bi_2(Sr,Ca)_3O_x$ /Boc89/. Bis etwa 550°C nimmt das Gewicht im Gegensatz zur Untersuchung an normaler Atmosphäre linear ab. Der zweite endotherme Peak bei 850°C entspricht wieder dem Auftreten einer Bi-reichen Schmelze. Dieses Ergebnis zeigt deutlich den Einfluß des Sauerstoffs. **Die Oxidation bis etwa 600°C bewirkt die Abwesenheit des Eutektikums, bedingt durch die Instabilität von Cu_2O (Oxidation zu CuO).** Die RBA zeigt, daß bei 700°C Nachbehandlungstemperatur an Luft nur noch CuO statt Cu_2O vorliegt (nächstes Kapitel). Bei der Kristallisation von 2212 Gläsern wird bei 820°C in reiner Sauerstoffatmosphäre die 2201-Phase als Hauptphase registriert, wogegen an Luft hauptsächlich die 2212-Phase existent ist. In Stickstoffatmosphäre sind bei Temperturen von 750°C, also unterhalb des mit DTA bestimmten Eutektikums, nur Cu_2O und $Bi_2(Sr,Ca)_3O_x$ nachzuweisen /Sat 91/. Eigene Untersuchungen zum Phasenbestand unter Argon und im Vakuum sowohl oberhalb als auch unterhalb des Eutektikums zeigen eine analoge Phasenzusammensetzung (Abb. 72). **Deutlich ist das Verschwinden der 2201-Phase bei Überschreiten des Eutektikums. Durch die eutektische Schmelzphase wird die 2201-Phase aufgelöst. Dies ist von entscheidender Bedeutung für die vollständige Umsetzung zur 2212-Phase und wird im folgenden Kapitel behandelt.** Das Vorhandensein der Cu_2O- und der $Bi_2(Sr,Ca)_3O_x$-Phase nach dem Abkühlen zeigt die Reversibilität der Reaktion, was sich auch in den DTA-Kühlkurven durch die Anwesenheit eines Peaks bei etwa 750°C darlegen läßt (Abb. 70).

Bei der thermischen Analyse einer 2 mm dicken Spritzschicht in Luft tritt trotz der oxidierenden Atmosphäre das Eutektikum bei 750°C auf (Abb. 71). Im Gegensatz zu den pulverisierten Schichten ist bei dieser dichten Schicht das Eindringen des Sauerstoffs in den inneren Bereich gehemmt, es kommt es zu einer kontinuierlichen Gewichtszunahme über das Eutektikum hinaus. Da der Sauerstoff aufgrund der geschlossenen Porosität und der Schichtdicke bei Aufheizgeschwindigkeiten von 5°C/min nicht in den inneren Bereich eindringen kann, erfolgt hier nur eine Gewichtszunahme von etwa 1,2% bis 700°C, im Gegensatz zu fast 3% bis 600°C bei den pulverisierten Schichten (Abb. 70). Während einer Haltezeit bei 850°C sind nur noch vernachlässigbare Gewichtsänderungen erkennbar. Beim Abkühlen tritt die Reaktion im Gegensatz zu den pulveriserten Schichten in Stickstoff nicht mehr auf (Abb. 71). **Erklärbar ist dieses mit der Reaktion zwischen eutektischer Schmelzphase und 2201-Phase sowie Sr,CaCuprat. Bei dieser Reaktion bildet sich die**

2212-Phase, die sich aber nur in Anwesenheit von Sauerstoff bilden kann. Die Umsetzung der eutektischen Schmelze mit den festen Phasen zur 2212-Phase bei Sauerstoffanwesenheit sorgt für die Abwesenheit der eutektischen Reaktion beim Kühlen. Aufgrund der eutektischen Flüssigphasendiffusion kommt zu einer fast vollständigen Umsetzung der 2201-Phase zur 2212-Phase. Die Abwesenheit dieses Eutektikums bei pulverisierten oder zu dünnen Schichten führt zu einem mehrphasigen Gemisch, in dem neben der 2212-Phase auch die 2201-Phase vorhanden ist. Bock hat nachgewiesen, daß dies bei den schmelzgegossenen Proben zu einer deutlichen Erniedrigung der Sprungtemperatur auf Werte zwischen 60-70 K führt /Boc 89/. **Bei geringen Schichtdicken, bei denen es schon während der Aufheizphase zur vollständigen Oxidation kommt, ist daher die Aufheizphase bis zum Ablauf des Eutektikums unter Sauerstoffaschluß (Inertgas) mit anschließender Temperung bei höheren Tempraturen an sauerstoffhaltiger Atmosphäre durchzuführen, um eine möglichst einphasige 2212-Schicht herzustellen.**

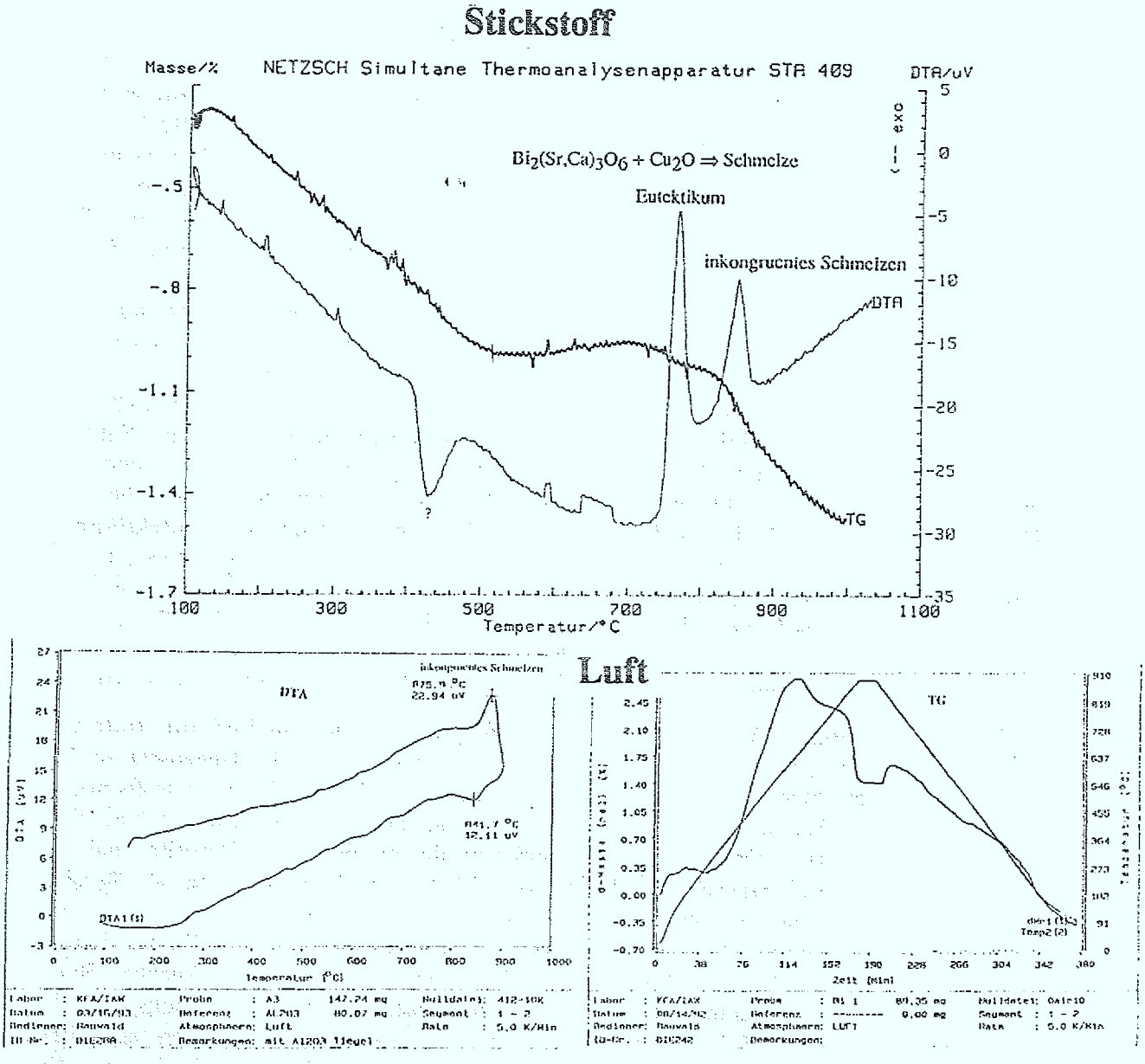


Abb. 70: DTA/TG der aufgemahlenen 3212-Spritzschichten in Stickstoff und in Luft.

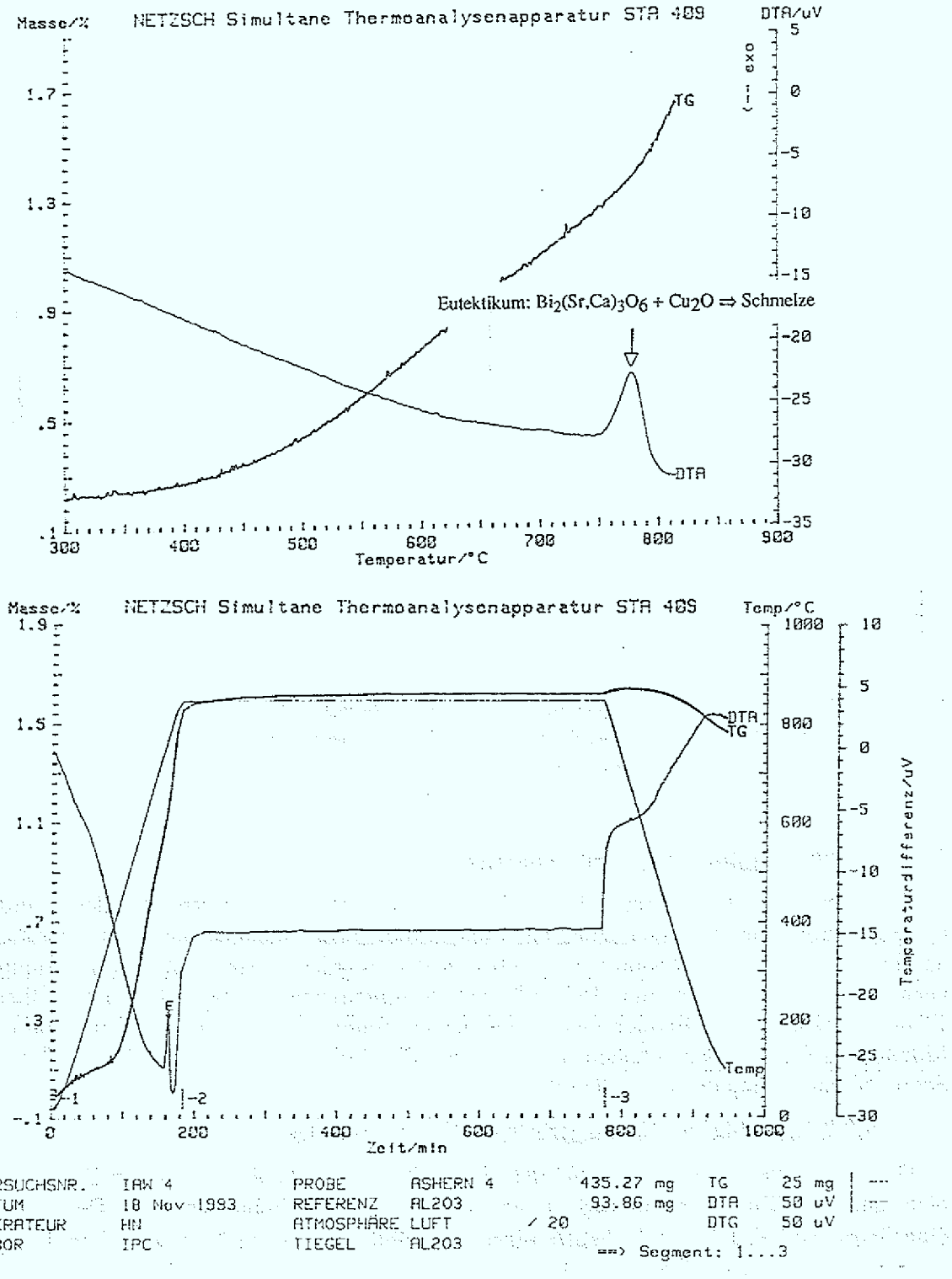


Abb. 71: DTA/TG einer 2 mm dicken Spritzschicht in normaler Atmosphäre. Oben Detail der Aufheizkurve, unten gesamter Verlauf: Aufheizen , 10h Halten bei 850°C und Abkühlen.

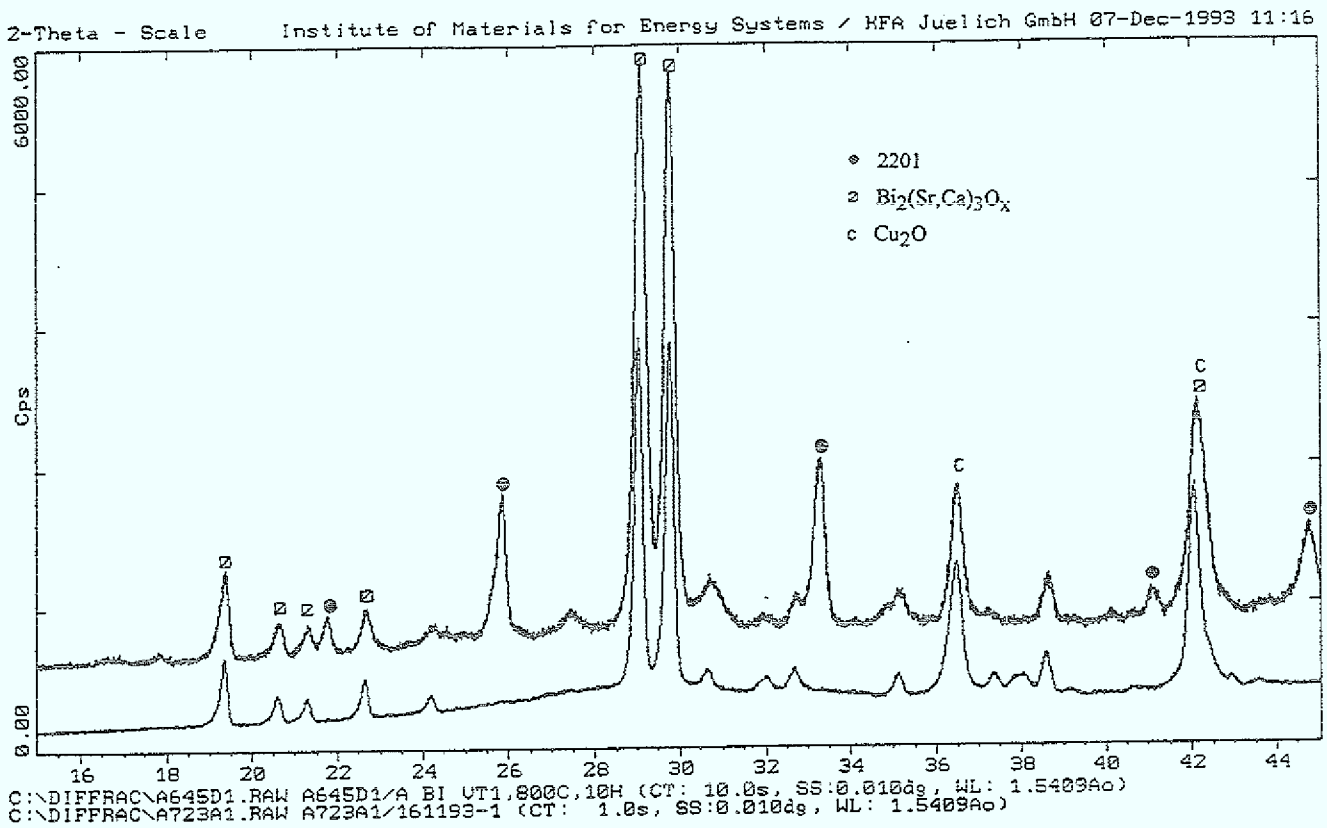


Abb. 72:Röntgenbeugungsanalyse der bei 730°C unterhalb des Eutektikums und bei 800°C oberhalb des Eutektikums in Argon nachbehandelten Spritzschicht. Oberhalb der Eutektikumstemperatur verschwindet die 2201-Phase. CuKα-Strahlung.

9.2.2. Nachbehandlung der Spritzschichten

Zur weiteren Bestimmung der Mikrostruktur und des Phasenbestandes wurden Untersuchungen der Spritzschichten nach unterschiedlichen Nachbehandlungstemperaturen durchgeführt. Bei Temperaturen von 700°C-870°C wurden Haltezeiten von 10 Stunden verwendet, dann wurde mit 150 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei höheren Temperaturen, also im Bereich des inkongruenten Schmelzens, wurde die Temperatur 10 Minuten bis 0,5 Stunden gehalten. Dann wurden die Proben an Luft abgeschreckt (Kapitel Schmelztexturierung der 2212-Phase).

9.2.2.1. Nachbehandlung unterhalb des Schmelzpunktes

Die Oberfläche der nach 10 minütiger Haltezeit von 870°C abgeschreckten Probe weist eine ähnliche Oberflächenrauhigkeit wie die gespritzten Schichten auf. Die an der Oberfläche vorhandenen plättchenförmigen Kristallite mit Korngrößen zwischen 1-5 µm weisen eine der 2212-Phase entsprechende Zusammensetzung auf. Abb. 73 zeigt die Phasenbildung in Abhängigkeit von der Temperatur.

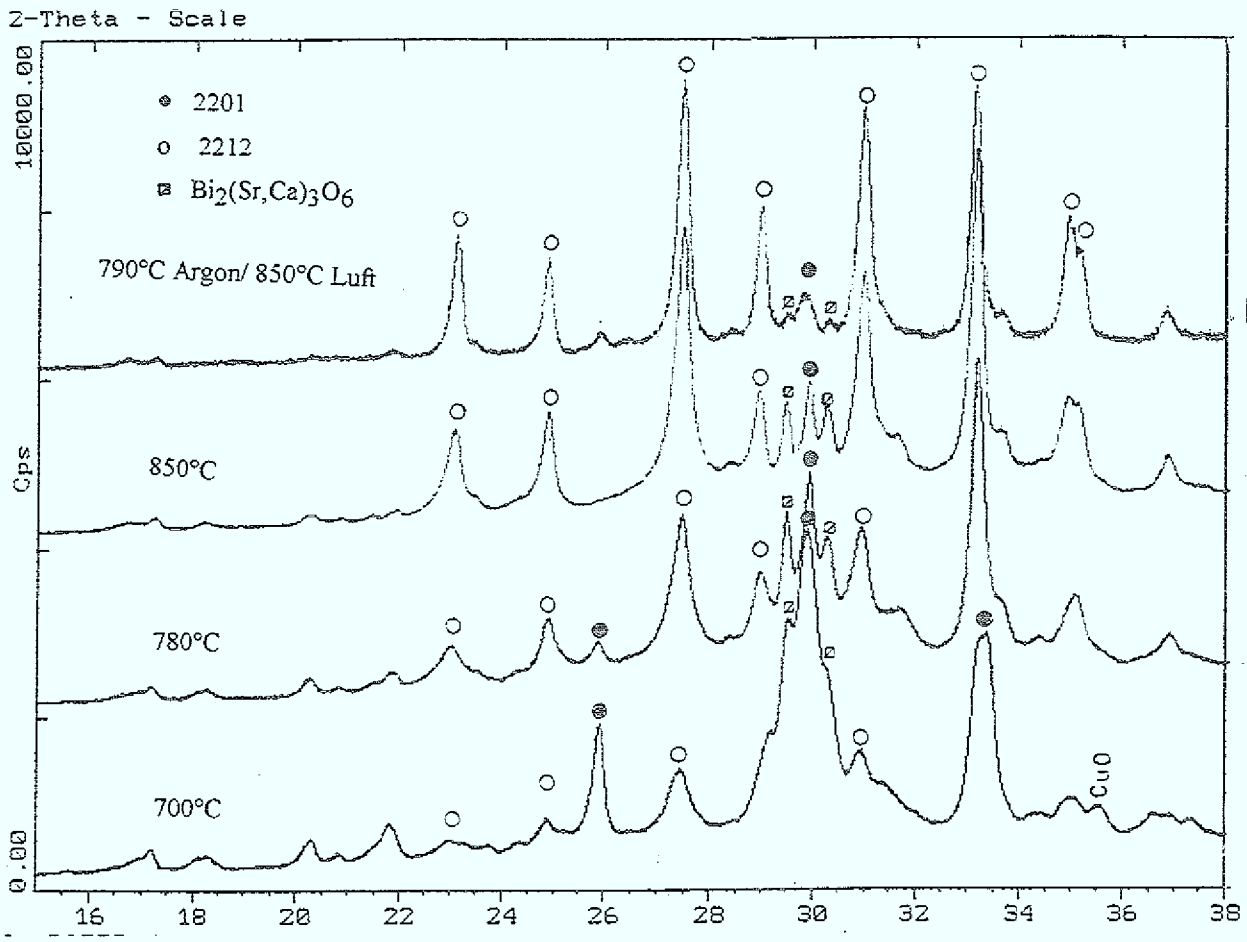


Abb.73: Röntgenbeugungsdiagramm der bei unterschiedlichen Temperaturen 10 Stunden an Luft nachbehandelten 3212-Schichten, im Vergleich zu einer 2-stufig nachbehandelten Spritzschicht. CuKα-Strahlung

Ein hoher Anteil an 2212-Phase liegt erst bei Temperaturen oberhalb 850°C vor. Unterhalb dieser Temperatur ist zusätzlich die 2201-Phase neben Sr,Ca-Cupratphasen vorhanden. Auch bei Nachbehandlungstemperaturen von 870°C sind noch 2201-Peaks deutlich erkennbar. Das bei 700°C vorhandene CuO (anstelle des Cu_2O der Spritzschichten) ist oberhalb 780°C nicht mehr nachweisbar.

Durch die im vorherigen Kapitel erwähnte 2-stufige Nachbehandlung unter Ar bis 770-800°C und anschließender Zugabe von Luft und Erhöhung der Temperatur auf 820-870°C konnte der Anteil an 2212-Phase gegenüber den an Luft nachbehandelten Schichten deutlich erhöht und der Fremdphasengehalt reduziert werden.

Obwohl der Phasenbestand der 2212 und 3212 Spritzschichten nach dem Spritzen deutlich Unterschiede aufzeigt, ist die Phasenbildung in Abhängigkeit von der jeweiligen

Nachbehandlungstemperaturen ähnlich. Jedoch setzt bei Verwendung des reinen 2212-Ausgangspulvers die 2212-Phasenbildung bei niedrigeren Temperaturen ein, was in dem homogeneren Gefüge durch die Verwendung annähernd einphasigen Ausgangspulvers und damit in geringeren Diffusionswegen begründet ist. Aufgrund der Stöchiometrieverschiebung nach dem Spritzen sind jedoch auch noch bei Nachbehandlungstemperaturen von 870°C erhebliche Anteile der 2201-Phase und an nicht identifizierten Phasen vorhanden, die aber durch die optimierten Spritzparameter für das 2212-Pulver verringert werden konnten.

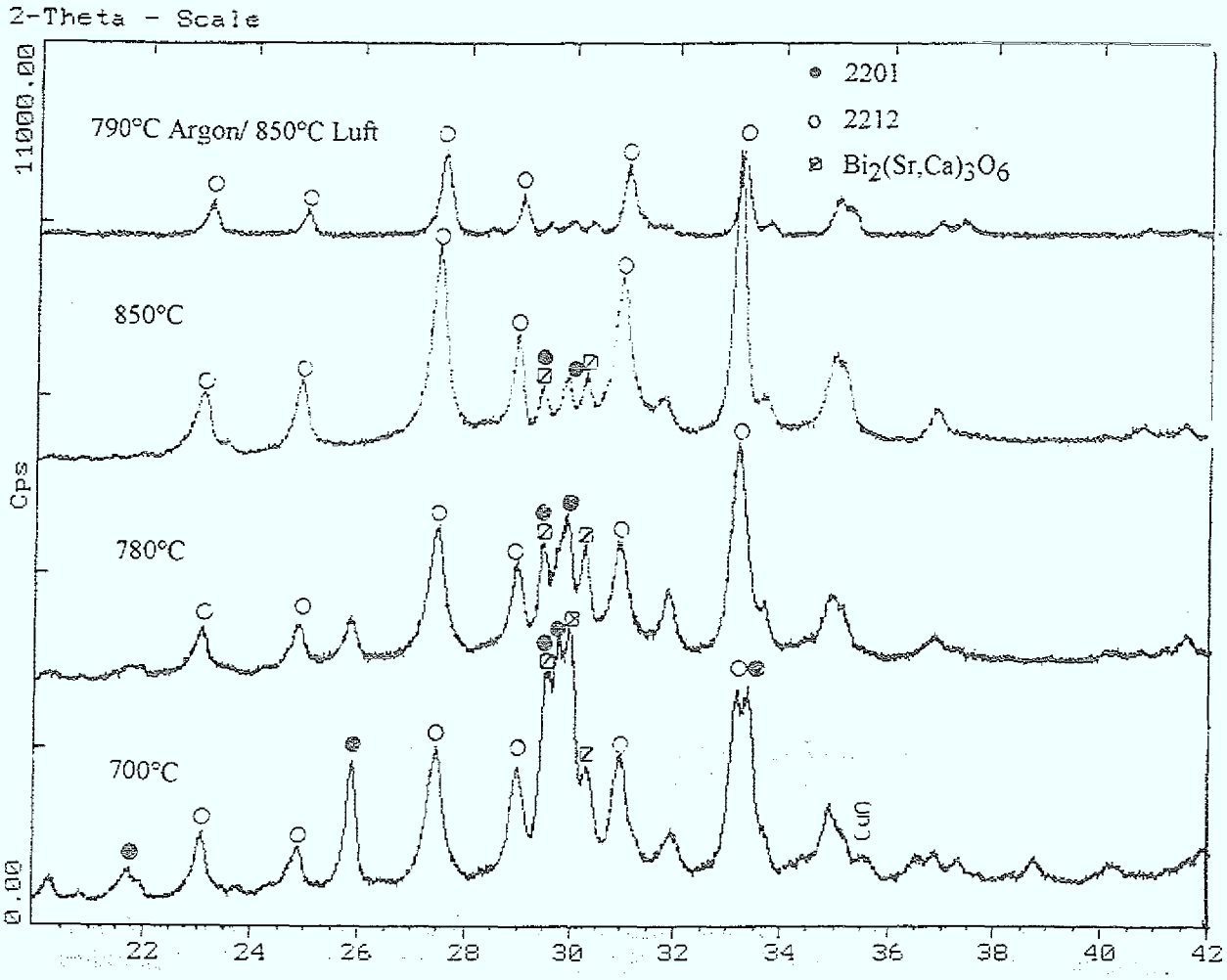


Abb. 74: Röntgenbeugungsdiagramm der aus dem 2212-Pulver hergestellten Spritzschichten für unterschiedliche (10 stündige) Nachbehandlungstemperaturen. CuKα-Strahlung.

Der Einfluß der Phasenzusammensetzung zeigte sich auch in dem R(T)-Verhalten der bei unterschiedlichen Leistungen gespritzten Schichten. Die bei 32 kW (200 mbar) mit dem 2212-Pulver gespritzten und bei 870°C nachbehandelten Schichten wiesen ein Tc,0 von nur 40 K auf /Spl93/. Durch Variation der Spritzparameter auf 18 kW (60 mbar) konnte durch

die Kontrolle des selektiven Abdampfens und durch zusätzliche Verlängerung der Haltezeiten auf 30 h bei 870°C die Übergangsbreite von etwa 40 K auf 20 K verringert und das Tc,0 somit von 40 K auf etwa 60 K gegenüber den Schichten von /Spl93/ erhöht werden. In Abb. 77 zeigt der R(T)-Verlauf einer normal und einer zweistufig gesinterten Schicht, wie sich der Flüssigphasensintervorgang auf das Tc,0 auswirkt. Die flüssigphasengesinterten Schichten weisen nicht den bei den normal gesinterten Schichten üblichen Knick aufgrund des Flußkriechens (was auch bei gesintertem Vollmaterial beobachtet wird, siehe Kapitel 3.2.2.) im unteren Teil des Widerstandsverlaufes auf. Dadurch wird diese Schicht bei Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff supraleitend. Das hier bestimmte Tc,0 beträgt 78 K (im Gegensatz zu 84 K bei den über einen vergleichbaren Mechanismus hergestellten melt cast Proben /Eib90/), was sich durch optimale Einstellung des Sauerstoffgehaltes der 2212-Phase noch erhöhen läßt. In den Suszeptibilitätsverläufen ist der Einfluß der Behandlungsmethoden ebenfalls deutlich erkennbar (Abb. 75 für das 3212-Pulver).

Durch die zweistufige Nachbehandlung mit Argon/Luft konnten aufgrund der Umsetzung mit der eutektischen Phase Schichten hergestellt werden, deren Suszeptibilitätsverlauf mit dem des HOECHST Ausgangspulvers vergleichbar ist. Weitere Verbesserungen lassen sich nur durch den Schmelztexturierungsprozeß erreichen (Abb. 16). Elschner hat gezeigt, daß die melt-cast Proben, die eine ähnliche Mikrostruktur wie die flüssigphasengesinterten Schichten aufweisen, aufgrund von Korngrenzeffekten innerhalb partiell orientierter Bereiche gegenüber den schmelztexturierten 2212-Proben schlechtere Stromdichtewerte aufweisen /Els93/.

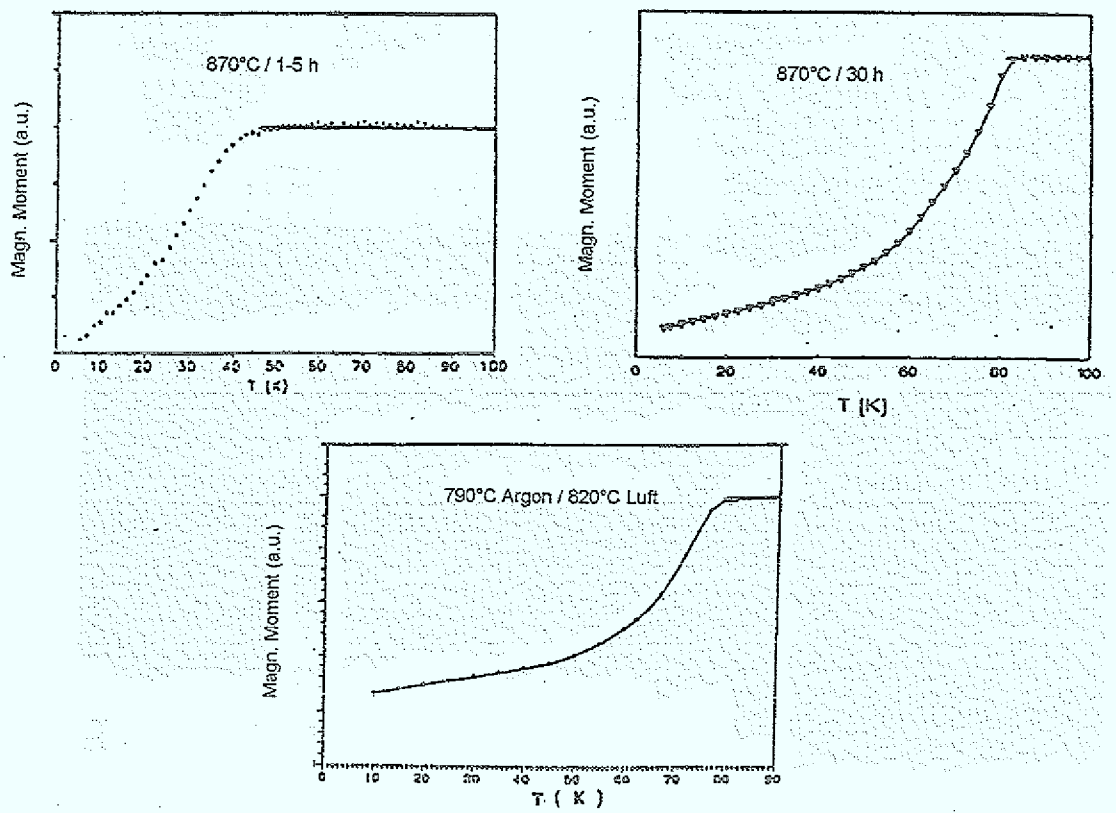


Abb. 75: AC-Suszeptibilität der unterhalb des Schmelzpunktes nachbehandelten 3212-Schichten: links 1h 870°C, rechts 30h 870°C, unten 790°C Argon/820°C Luft.

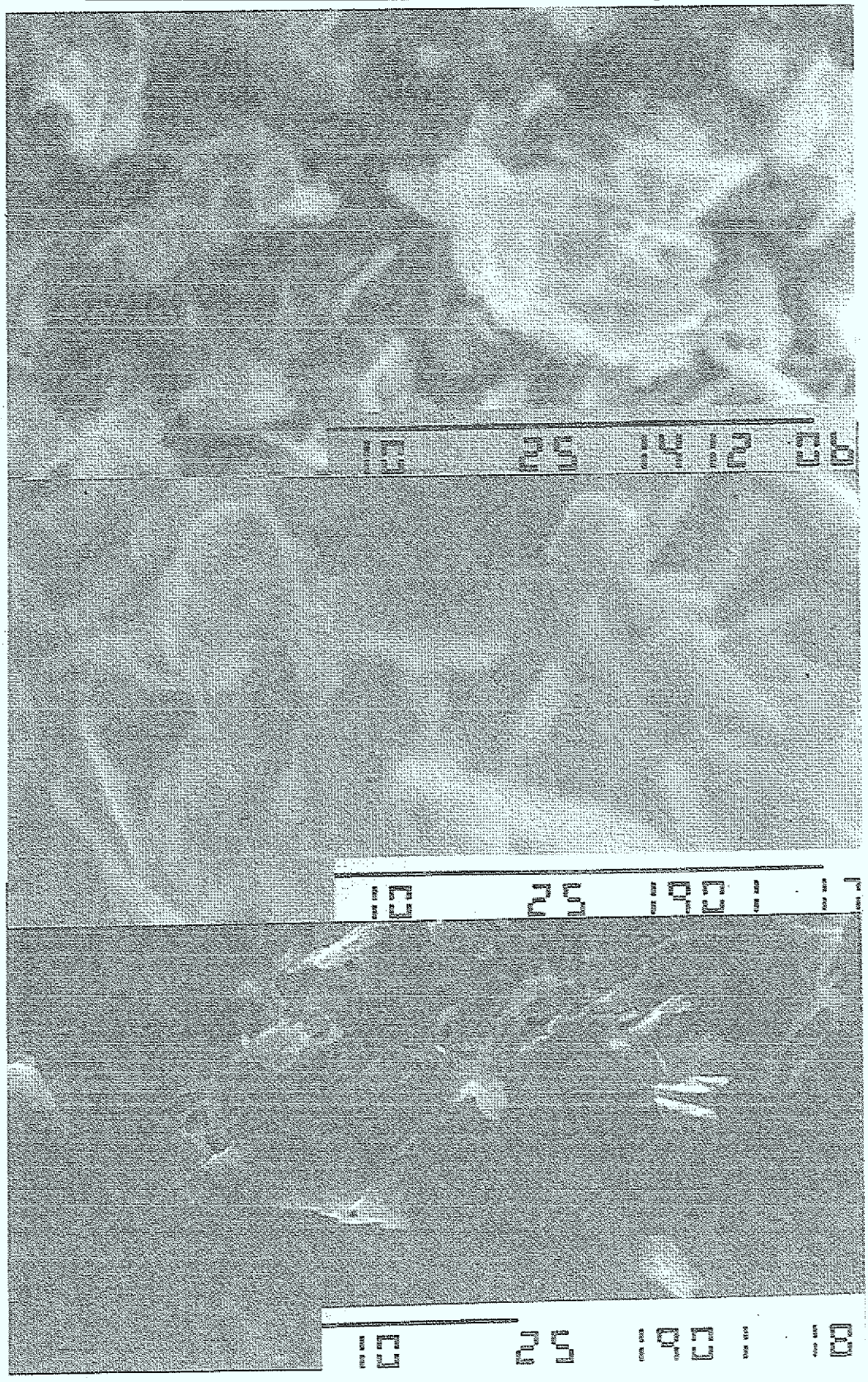
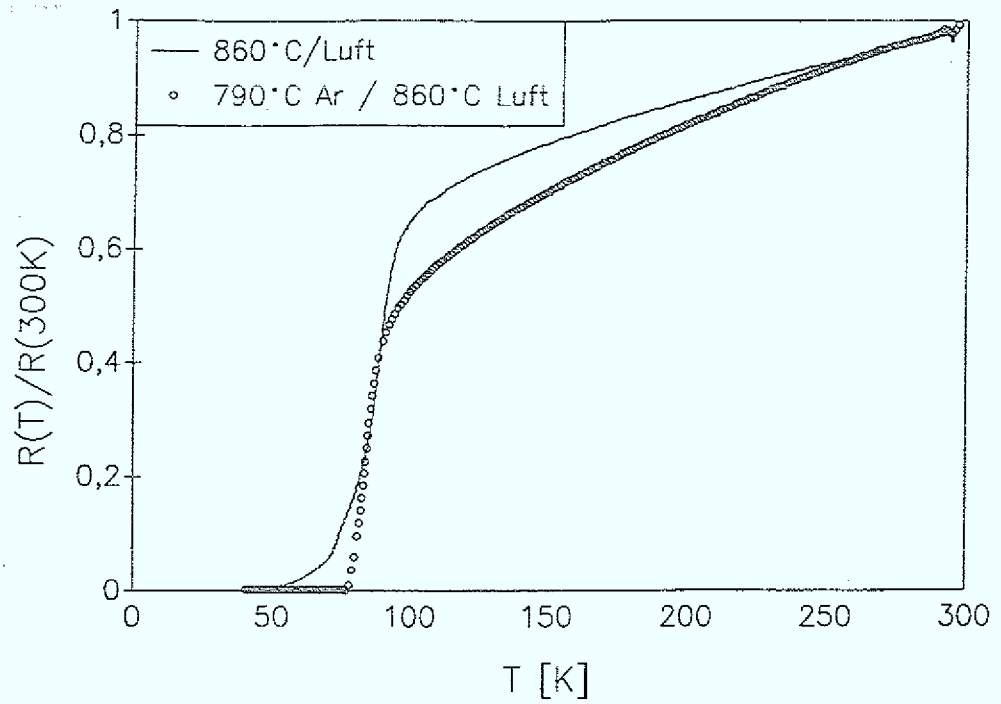


Abb. 76: Oberfläche einer an Luft bei 870°C / 1h (oben), 30h (mitte) und einer zweistufig nachbehandeltenSpritzschicht (unten).

Der Einfluß der Nachbehandlung auf die Mikrostruktur ist an den Bruchflächen gut erkennbar. Deutlich wird das enorme Kornwachstum durch die Anwesenheit der Flüssigphase (Abb. 76 und 77). Die Korngröße beträgt etwa 20•20µm gegenüber etwa 3• 3 µm bei den konventionell gesinterten Schichten. Ein wesentlich besserer Kornkontakt ist vorhanden und es treten partiell orientierte Bereiche auf. Zusätzlich ist mit EDX eine Silberdiffusion nachweisbar, was die Haftung zum Substrat verbessert.



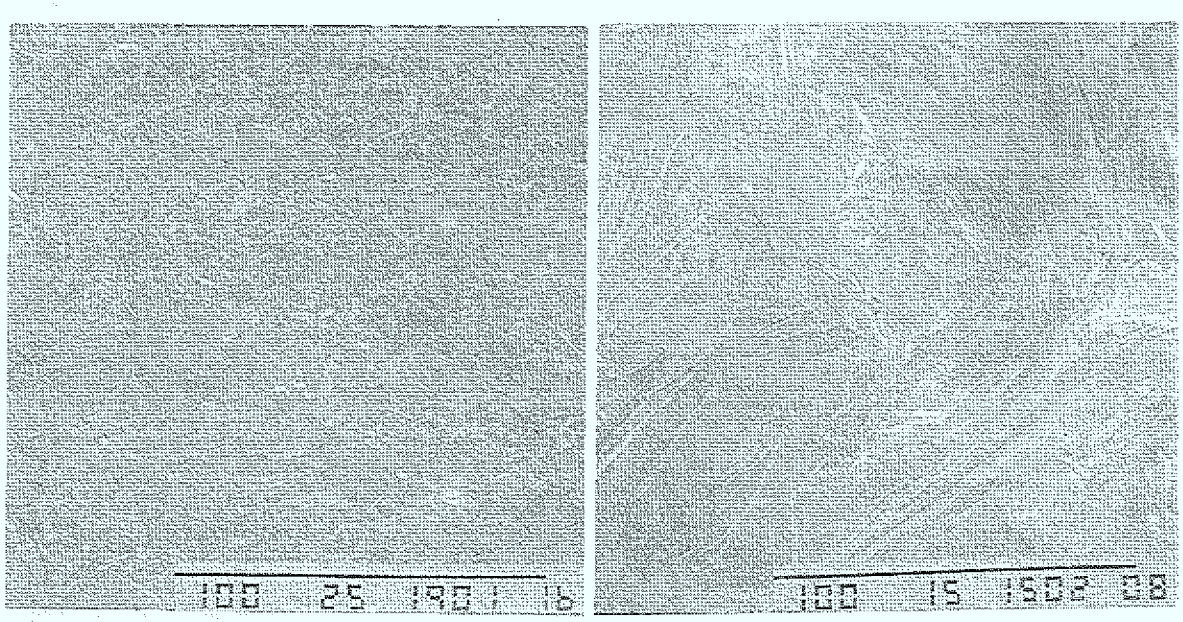


Abb. 77: Widerstandsverlauf an Luft gesinterter und mit Argon/Luft flüssigphasengesinterter Schichten. Zum Vergleich sind die Bruchflächen dieser Schichten dargestellt: links konventionell gesintert, rechts flüssigphasengesintert.

10. Schmelztexturierung der 2212-Phase

Wie bei den YBaCuO-Schichten wurden auch beim BiSrCaCuO sowohl der Einfluß der Maximaltemperatur als auch der Einfluß der Bewegungsgeschwindigkeit durch den Gradienten untersucht.

Es wurden Proben bei 900°C und 930°C Maximaltemperatur durch einen Gradienten von ~3°C/mm bewegt. Die Bewegungsgeschwindigkeiten wurden zwischen 2,5-250 mm/h variiert. Probenbezeichnungen:

GST 1 2,5 mm/h

GST 2 10 mm/h

GST 3 50 mm/h

GST 3 250 mm/h

GST 1(,2,3,4) / 1 900°C maximale Temperatur

GST 1(,2,3,4) / 2 930°C maximale Temperatur

Die Proben ohne Gradienten wurden alle von 900°C maximaler Temperatur abgekühlt, soweit dies nicht anders erwähnt wird:

ST 1 2°C/h

ST 2 10°C/h

ST 3 50°C/h

ST 4 250°C/h

Zur Beurteilung der Phasenzusammensetzung wurden im folgenden Röntgenbeugungs- und Gefügeanalysen durchgeführt. Bei vorhergehenden Untersuchungen von Splittgerber wurde die Schmelzbehandlung auf Stahl- und Nickel-Substraten durchgeführt, jeweils mit einer YSZ-Zwischenschicht /Spl93/. Aufgrund zu niedriger Viskosität der Schmelze und zu starker Wechselwirkung mit dem Substrat und der Diffusionsbarriere konnten bei dieser Arbeit nur Bewegungsgeschwindigkeiten von < 50 mm/h verwendet werden, da sonst ein Herunterlaufen der Schmelze zu intensiven Reaktionen mit dem Substrat und zu einer deutlichen Stöchiometrieverschiebung der Schicht führt. In dieser Arbeit wurden die RBA-Analysen in Reflexion an den Oberflächen der BiSrCaCuO-Schichten vorgenommen.

Es wurden starke Textureffekte beobachtet, die 00l-Peaks der 2212-Phase traten deutlich erhöht hervor. Dies korrelierte jedoch nicht mit den Gefügebildern und den schlechten kritischen Stromdichtewerten, wahrscheinlich aufgrund folgender Probleme:

1. Die starke Absorption der Bi-haltigen Phasen für Röntgenstrahlung (aufgrund der hohen mittleren Ordnungszahl) verursacht, daß nur die obersten µm der Schicht erfaßt werden. Dies ist bei den üblicherweise verwendeten Schichtdicken von > 100 µm nicht repräsentativ.

2. Es sind Überlagerungen der 00l-Peaks der 2212 und der 2201-Phase möglich. Dadurch war gerade bei den starken Textureffekten keine eindeutige Phasenzuordnung möglich.

3. Wegen der durch die starke Textur hervorgerufen hohen Intensitäten der 00l-Peaks verschwinden die Peaks möglicher Fremdphasen, die in unmittelbarer Nachbarschaft zu den 00l-Peaks liegen, im Untergrund.

10.1. Mikrostrukturuntersuchungen

Die hier untersuchten Schichten wurden abgelöst und aufgemörsert, wie es bei der Phasenanalyse üblich ist. Trotzdem treten teilweise Unsicherheiten bezüglich der Phasenzuordnung auf, weil es durch Mischkristallbildung, besonders zwischen Strontium und Calcium, zu einer Gitterkonstantenveränderung gegenüber den reinen Komponenten kommt, wodurch eine Peakverschiebung auftritt. Zusätzlich treten vielfach Koinzidenzen zwischen Peaks unterschiedlicher Phasen auf. Dies stört besonders bei Phasen, die einen Phasenanteil nahe der Nachweisgrenze aufweisen, was bei den Sr-Ca-Cupraten der Fall ist. Die eindeutigen Peaks der 2201-Phase sind mit einem Pfeil gekennzeichnet, der Peak bei etwa 35° 2-Theta ist der Hauptpeak der 2201-Phase.

Es liegt ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Bewegungsgeschwindigkeit und Fremdphasengehalt bei 900°C, besonders der 2201-Phase vor (Abb. 76). Auch bei der langsamsten Geschwindigkeit von 2,5 mm/h ist noch die 2201-Phase nachweisbar. Zusätzlich läßt sich $Bi_2(Ca,Sr)_3O_x$ und $(Ca,Sr)_2CuO_3$ nachweisen. Das Verhältnis 2212 zu 2201 ist für Bewegungsgeschwindigkeiten von 2,5 mm/h am höchsten, sinkt bis zu den Bewegungsgeschwindigkeiten von 50 mm/h gegenüber dem deutlichen Abfall bei 250 mm/h nur geringfügig.

Ein Anstieg der Maximaltemperatur von 900°C auf 930°C (Abb. 77) bewirkt bei gleichen Bewegungsgeschwindigkeiten ebenfalls eine deutliche Veränderung des Verhältnisses 2212- zu 2201-Phase. Der relative Anteil an 2201-Phase nimmt bei 930°C deutlich zu.

Bei Bewegungsgeschwindigkeiten von 2,5 mm/h und 930°C ist der Gehalt an 2201-Phase annähernd so hoch wie bei Bewegungsgeschwindigkeiten von 50 mm/h und 900°C. Vergleicht man die Proben GST 4/1 und 4/2, so ist erkennbar, daß bei 930°C erstmals ein höherer Gehalt an 2201- als 2212-Phase vorhanden ist.

Ein erkennbarer Unterschied in der Phasenzusammensetzung zwischen den im Gradienten und ohne Gradienten gekühlten Proben liegt bei den verwendeten Gradienten nicht vor. Da auch kein Einfluß auf die Textur erkennbar ist, wurden die Schichten im folgenden isotherm gekühlt.

Vergleicht man die Ergebnisse mit denen von Splittgerber /Spl93/, so wird noch einmal der Unterschied zu den in Reflexion untersuchten Schichten deutlich:

Bei Splittgerber wurden die Proben mit Bewegungsgeschwindigkeiten von 90-300 mm/h bei 915-935°C maximaler Temperatur (auch die Schichten mit den besten supraleitenden Eigenschaften) als diejenigen mit der besten Textur und dem geringsten Fremdphasengehalt an der Oberfläche charakterisiert (ohne thermische Nachbehandlung) /Spl93/. Die hier präparierte Probe GST4/2 gehört in den von Splittgerber als am besten bewerteten Bereich. Diese Probe zeigt von den in dieser Arbeit untersuchten Schichten eindeutig den höchsten Anteil an 2201-Phase. Das Peakverhältnis 2201/2212 ist größer als 1, was zeigt, daß die supraleitenden Eigenschaften der Schicht hauptsächlich durch diese 2201-Niedrig-Tc-Phase bestimmt werden. Die Aussagekraft der Reflexionsuntersuchungen an der Schichtoberfläche bezüglich der Qualität der Schichten ist also sehr gering.

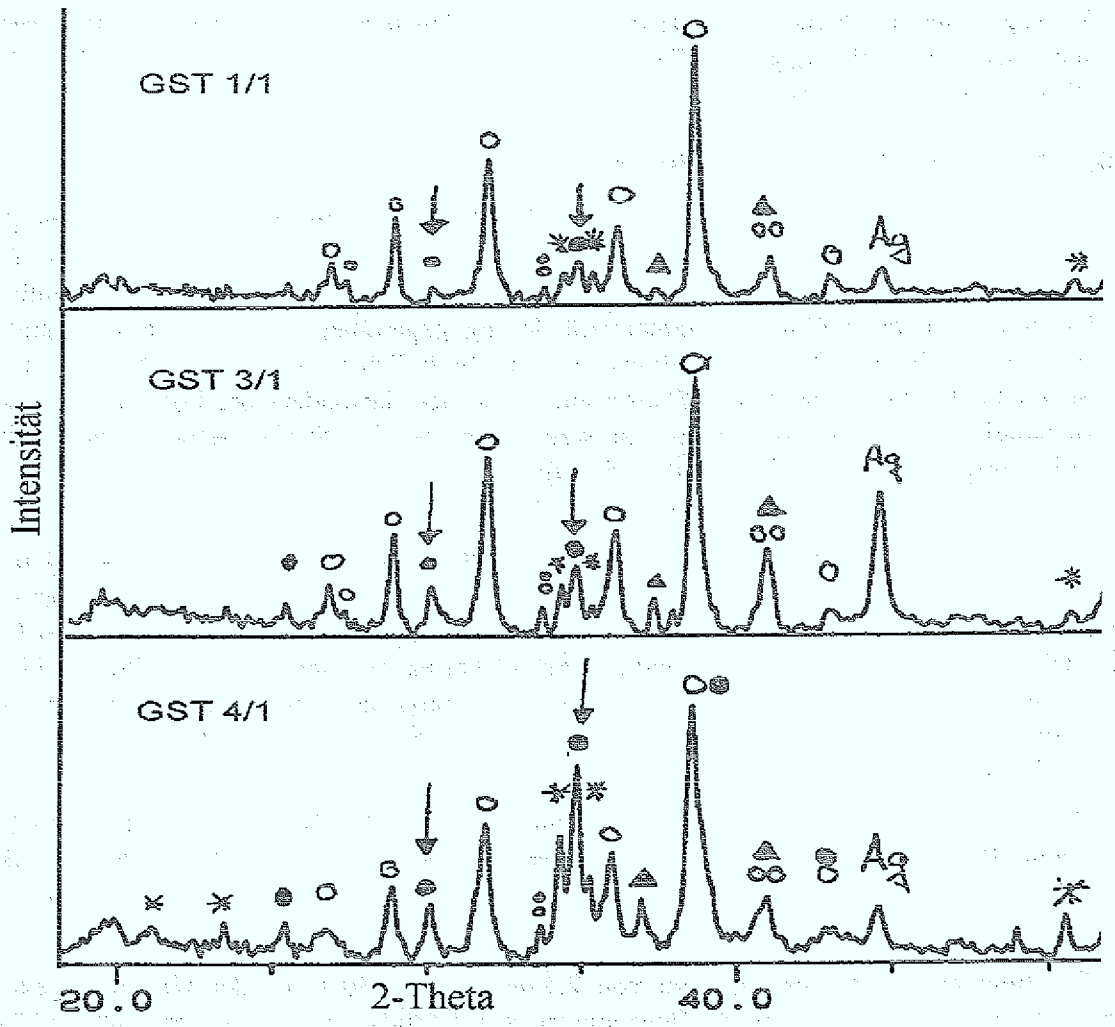


Abb. 76: Röntgenbeugungsdiagramm (CoK_α-Strahlung) der bei unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten und 900°C maximaler Temperatur schmelztexturierten Schichten. Die mit einem Dreieck gekennzeichneten Peaks sind der $(Ca,Sr)_2CuO_3$-Phase, die mit einem Stern markierten Peaks der $Bi_2(Sr,Ca)_3O_x$-Phase zuzuordnen.Der durch Silber hervorgerufene Reflex ist mit Ag kenntlich gemacht.

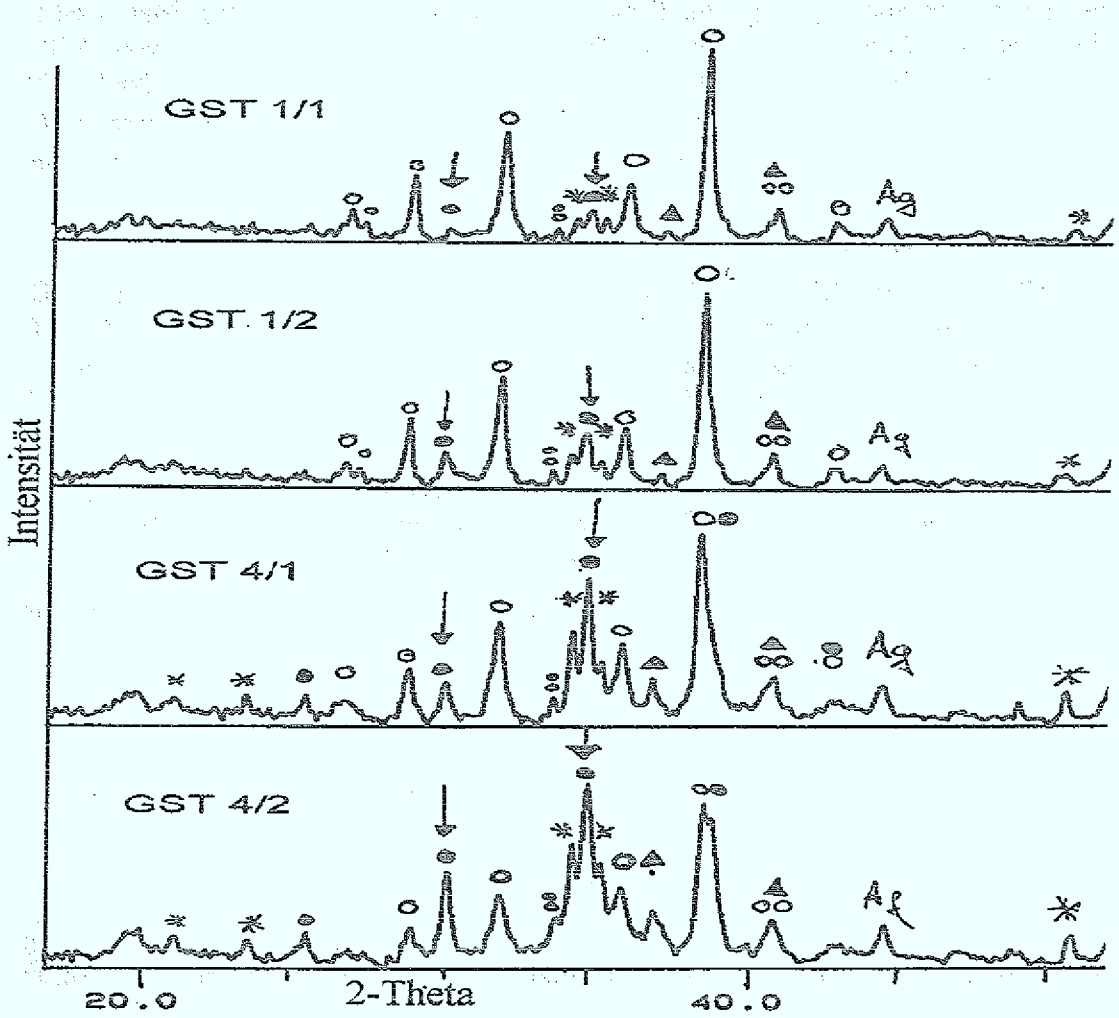


Abb. 77: Röntgenbeugungsdiagramm (CoK_α-Strahlung) der bei Ziehgeschwindigkeiten von 2,5 und 250 mm/h und Temperaturen von jeweils 900 und 930°C schmelztexturierten Schichten. Phasenzuordnungen wie bei Abb. 76.

Die Gefügeuntersuchungen der abgeschreckten und nachbehandelten Schichten beziehen sich, soweit es nicht anders vermerkt ist, auf Schichtdicken von 120 µm, die auf Silbersubstraten aufgespritzt wurden.

Nach Abschrecken der 3212-Schichten von 890°C ist das erste deutliche Auftreten einer Schmelze erkennbar. In der bei Raumtemperatur als Glasphase vorliegenden Matrix, die annähernd der 2201 Zusammensetzung entspricht, liegen Kristalle in Form rechteckiger Leisten bis maximal 40 µm Länge und 3-5 µm Breite vor (Abb. 79). Wahrscheinlich sind die sichtbaren Kristallite quadratischen Querschnitts mit etwa 1-5 µm Grundfläche Schnitte senkrecht zur Leistenachse. Abb. 78 zeigt die EDX-Spektren der identifizierten Phasen. Die Zusammensetzung der leistenförmigen Phase entspricht der $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41-x}$-Phase mit $Sr \approx Ca$.

Bei Temperaturen von 900-910°C liegt eine ebenfalls glasartige Matrix vor, die mit $Bi/Cu \approx 1{,}7\text{-}1{,}8$ und mit $Sr/Ca \approx 2{,}6\text{-}2{,}7$ deutlich Cu- und Sr-reicher ist. Das Ausbreiten der

Schmelze von dem Substrat zeigt eine Erniedrigung der Viskosität. In dieser Matrix ist ein deutlich höherer Gehalt an Bi-freien Phasen vorhanden als bei der von 890°C abgeschreckten Probe. Diese sind ebenfalls leistenförmig, aber alle mit der Nadelachse parallel zur Schicht und mit Abmessungen bis zu 100 × 10 µm (Abb. 79). Es lassen sich 2 Phasen verschiedener Zusammensetzung zuordnen: $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ mit x ≈0,4 mit einem schwertförmigen Habitus und die hier dominante nadelförmige Phase mit deutlich größeren Abmessungen, $(Sr_{1-x}Ca_x)_2CuO_3$ mit x ≈ 0,7.

Oberhalb etwa 930°C ist sich nur noch eine Glasphase zu erkennen. Die Zusammensetzung entspricht der 2212-Phase. Nach /Stro92/ existiert oberhalb 930°C für die stöchiometrische 2212 Zusammensetzung (mit $Bi_{1.6}Pb_{0.4}$) ein Zustandsbereich, in welchem nur zwei nicht mischbare flüssige Phasen vorhanden sind, aus denen als erste die $(Sr_{1-x},Ca_x)_2CuO_3$ Phase auskristallisiert.

Um den Zusammenhang zwischen der maximalen Temperatur und dem Gefüge bei gleicher Nachbehandlung zu beurteilen, wurden die abgeschreckten Schichten mit dem Parameter ST2 (+ zusätzlicher Nachbehandlung bei 850°C/10h) nachbehandelt:.

Als Hauptphase wurde die 2212-Phase bei allen Schichten identifiziert. Der Anteil und die Korngröße der unterschiedlichen Nebenphasen schwankt deutlich und ist für die von 890°C abgeschreckte Schicht am geringsten (Abb.80). Folgende Phasen sind nachgewiesen:

890°C: $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_x$ und $(Sr,Ca)CuO_2$, bis zu 70 × 10 µm.

910°C: $(Sr,Ca)CuO_2$ bis zu 100 × 30 µm und $(Ca,Sr)_2CuO_3$, bis zu 150 × 10 µm.

930°C: $(Ca,Sr)CuO_2$ bis zu 300 × 120 µm und $(Ca,Sr)_2CuO_3$ bis zu 250 × 30 µm. Zusätzlich wurde eine kupferfreie BiSrCa-Oxid Phase identifiziert.

Wie aus den REM Fotos der von oberhalb 900°C abgeschreckten Proben ersichtlich ist, nimmt mit zunehmender Temperatur die Quantität und Korngröße der Fremdphasen zu. Die Reaktion zwischen 2201-Phase und Sr,Ca-Cupraten, die beim Abkühlen zur 2212-Phase reagieren, erfolgt dann nur noch unvollständig. Dies hat sich deutlich an den Untersuchungen der abgeschreckten und nachbehandelten Proben gezeigt. **Die maximale Temperatur sollte also nicht oberhalb von 900°C liegen, bei Ziehgeschwindigkeiten bzw. Abkühlgeschwindigkeiten von 10 mm/h / 10°C/h.**

Der Einfluß einer zusätzlichen Nachbehandlung bei 850°C/10h wurde untersucht. Diese zusätzliche Nachbehandlung der schmelztexturierten Schichten bei Temperaturen kurz unterhalb des inkongruenten Schmelzpunktes bewirkt eine deutliche Reduzierung der Fremdphasen. Bei den mit 250 mm/h gekühlten Proben konnte der Anteil an 2212-Phase gegenüber dem Anteil an 2201 Phase durch diese Nachbehandlung am signifikantesten erhöht werden. **Die phasenreinsten Schichten wurden wieder bei einer Abkühlgeschwindigkeit ≤ 10 C/h hergestellt, wobei hier der Anteil an 2201-Phase nahe der Nachweisgrenze ist.**

Ein Beispiel wie sehr sich der verwendete Spritzparameter und damit die Spritzstöchiometrie auf den Phasenbestand der optimiert schmelztexturierten Schichten auswirkt, zeigt Abb. 81. Die mit 32 kW nach früheren Untersuchungen /Spl93, Jäg91/ optimierten Schichten weisen gegenüber den bei 40 kW gespritzen Schichten einen deutlich erhöhten Anteil an der 2201 Phase auf.

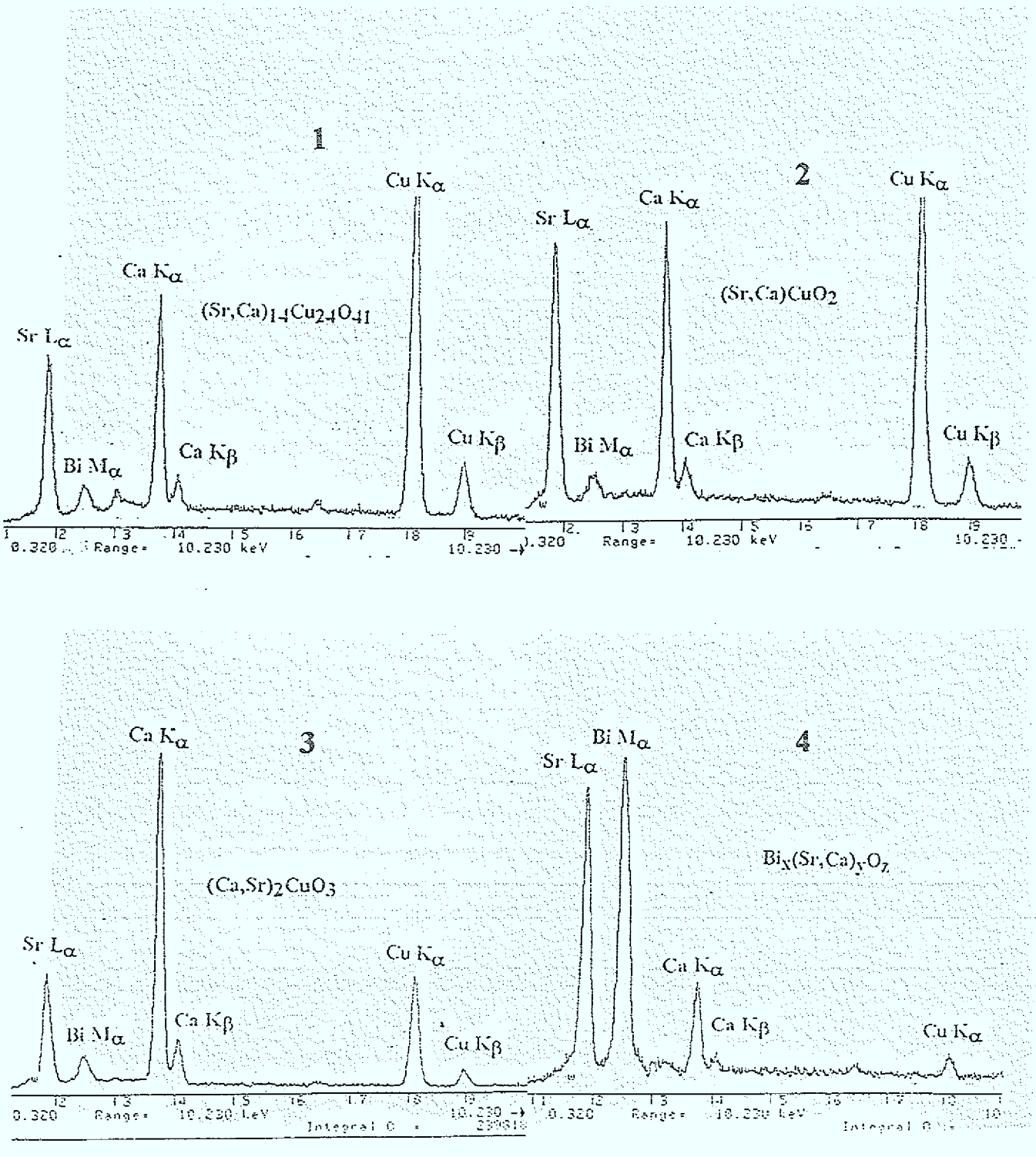


Abb. 78: EDX-Spektren der bei den von 890°C und 910°C abgeschreckten Proben enthaltenen Phasen.

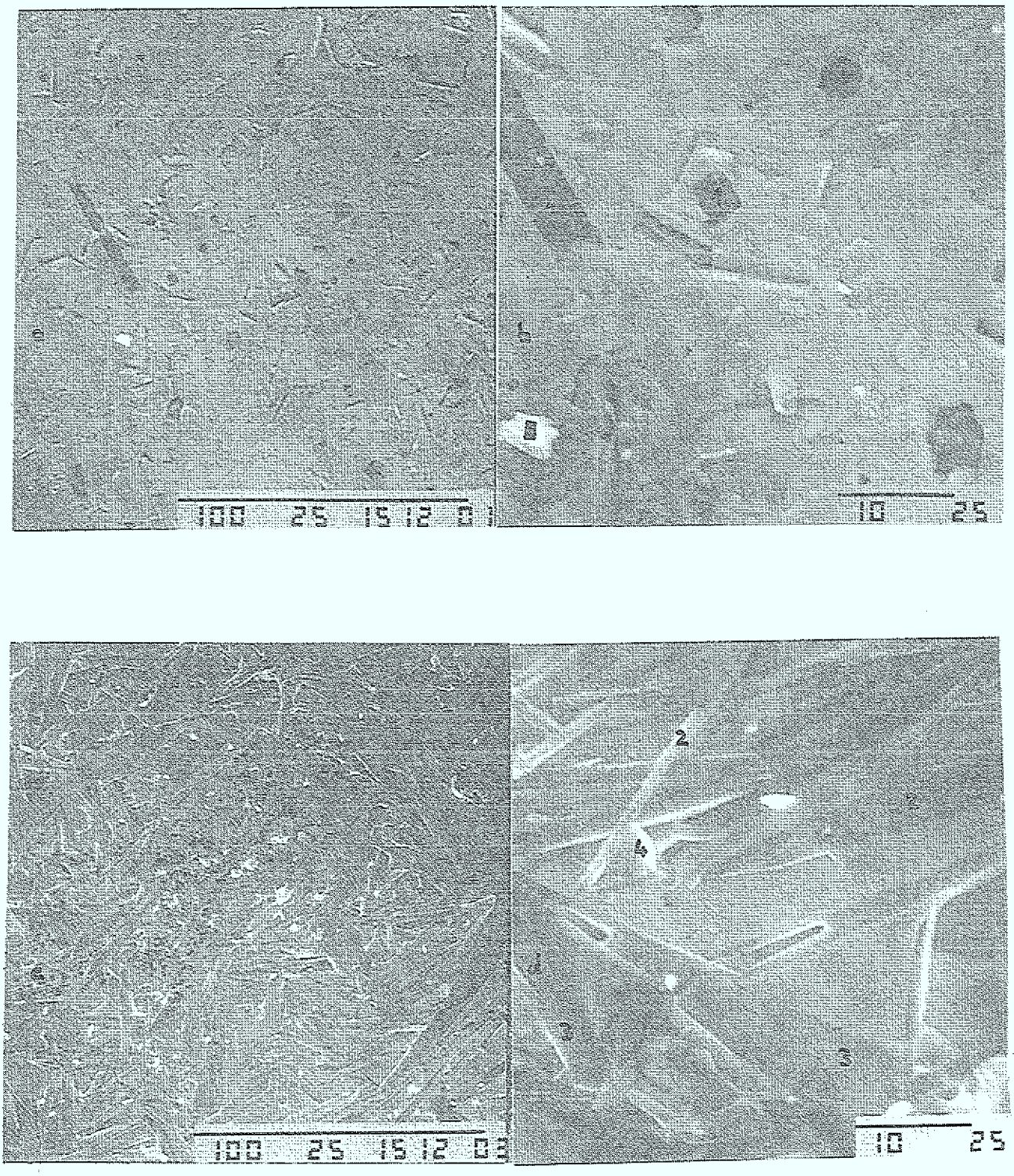


Abb. 79: Oberfläche der von 890°C (a,b) und 910°C (c,d) abgeschreckten Proben.

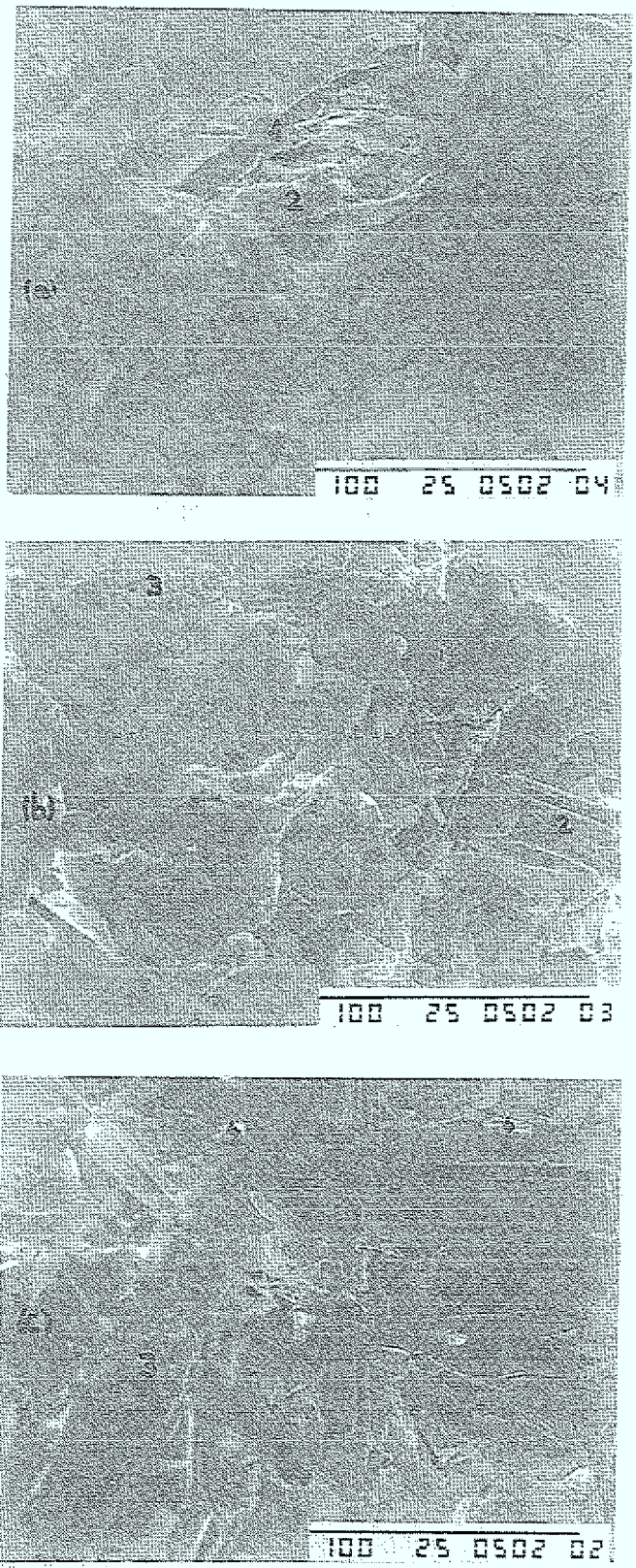


Abb. 80: Oberfläche der von 890°C (a), 910°C (b) und 930°C (b) abgeschreckten und anschließend mit dem Parameter ST 2 nachbehandelten Proben.

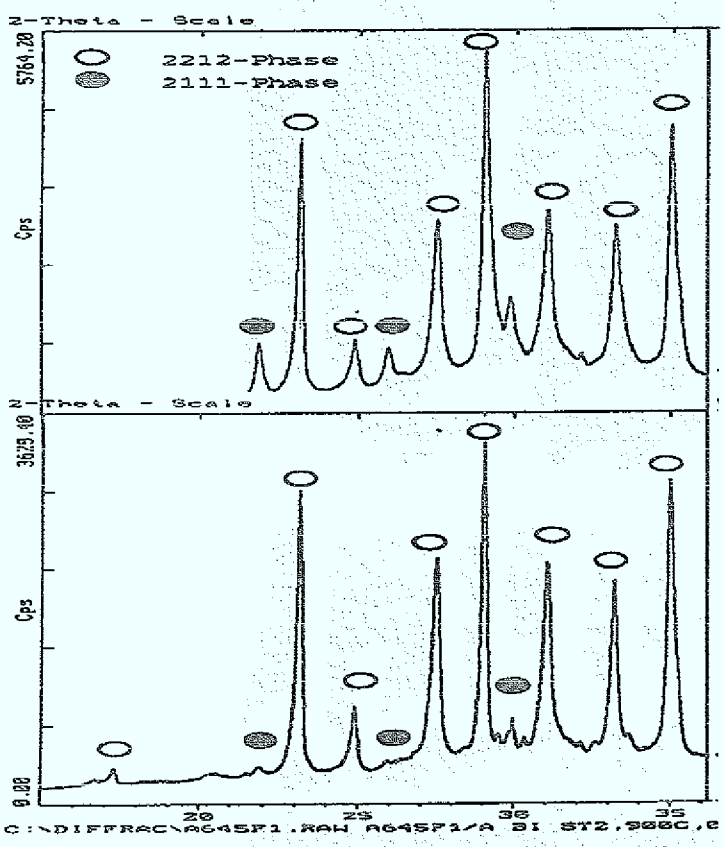


Abb. 81: Röntgenbeugungsdiagramm einer mit 10°C/h von 900°C auf 850°C abgekühlten und bei 850°C/10h gehaltenen Probe. Oberes Diagramm 32 kW, unteres Diagramm 40 kW Plasmaspritzleistung.

In den Querschliffen der Proben sind die in der RBA nicht eindeutig zuordnenbaren Bi- und Cu-freien Phasen wie bei den Oberflächenuntersuchungen erkennbar, jedoch lassen sich 2212- und 2201-Phase Licht- und Rasterelektronenmikroskopisch nicht voneinander unterscheiden. Die 2212-Phase ist von der 2201-Phase mit EDX aufgrund des großen Längen/Dicken Verhältnisses bei den geringen Dicken der Kristalle < 0,2 µm nicht zu unterscheiden, da bei einer Eindringtiefe von 1-2 µm für den Elektronenstrahl auch andere Probenbereiche erfaßt werden (so wurden zwischen der 2201-und der 2212-Phase auch transmissionselektronenmikroskopisch Verwachsungen beobachtet, die in einer Größenordnung von Elementarzellen auftreten /Eib90/). Das Auftreten und die Verteilung der bei den optimierten Schichten in nur sehr geringen Mengen vorkommenden 2201-Phase kann mit den zur Verfügung stehenden analytischen Methoden nicht bestimmt werden.

Die Bi-Supraleiter kommen im schmelztexturierten Zustand typischerweise in Form von übereinander gestapelten Platten vor. Typisch ist bei allen Proben die Vielzahl der meist kreisrunden Poren mit etwa 20 µm Durchmesser. Unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit wird die Einlagerung von isoliert in der Matrix vorliegendem Silber beobachtet, die durch das Silbersubstrat eingebracht wurden.

Die mit 250 C/h gekühlten Proben weisen ohne Nachbehandlung bei 850°C eine Vielzahl an Sr,Ca-Cupratphasen auf (Abb. 83). Durch eine Nachbehandlung bei 850°C wird das Gefüge homogener, die Anzahl und Größe der Fremdphasen wird deutlich reduziert.

Mit 10 C/h gekühlte Proben weisen nur vereinzelt diese Fremdphasen auf. Poren geringeren Durchmessers sind jedoch auch hier vorhanden, jedoch ist das Gefüge deutlich homogener und die Kristallitgröße der supraleitenden Bi-Phase ist deutlich größer (Abb. 84). Bei langsameren Abkühlgeschwindigkeiten ist auch eine Zusammenlagerung der Silberkörner zu größeren Teilchen beobachtbar.

Deutlich erkennbar ist die nur im oberen maximal 20 µm breiten Bereich auftretende Textur mit der c-Achse senkrecht zum Substrat, die jedoch auch nicht entlang der gesamten Probenlänge auftritt. Bei Schichtdicken von ≤ 60 µm treten vereinzelt Bereiche mit einer über die gesamte Schichtdicke reichende Textur auf, die jedoch nur auf eine Länge von wenigen 100 µm begrenzt sind. Aufgrund der hohen Oberflächenrauhigkeit der Spritzschichten und der durch das Sandstrahlen verursachten Rauhigkeit des Substrats können diese geringen Schichtdicken über die gesamte Probenlänge von mehreren cm mit dem grobkörnigen Spritzpulver nicht homogen hergestellt werden.

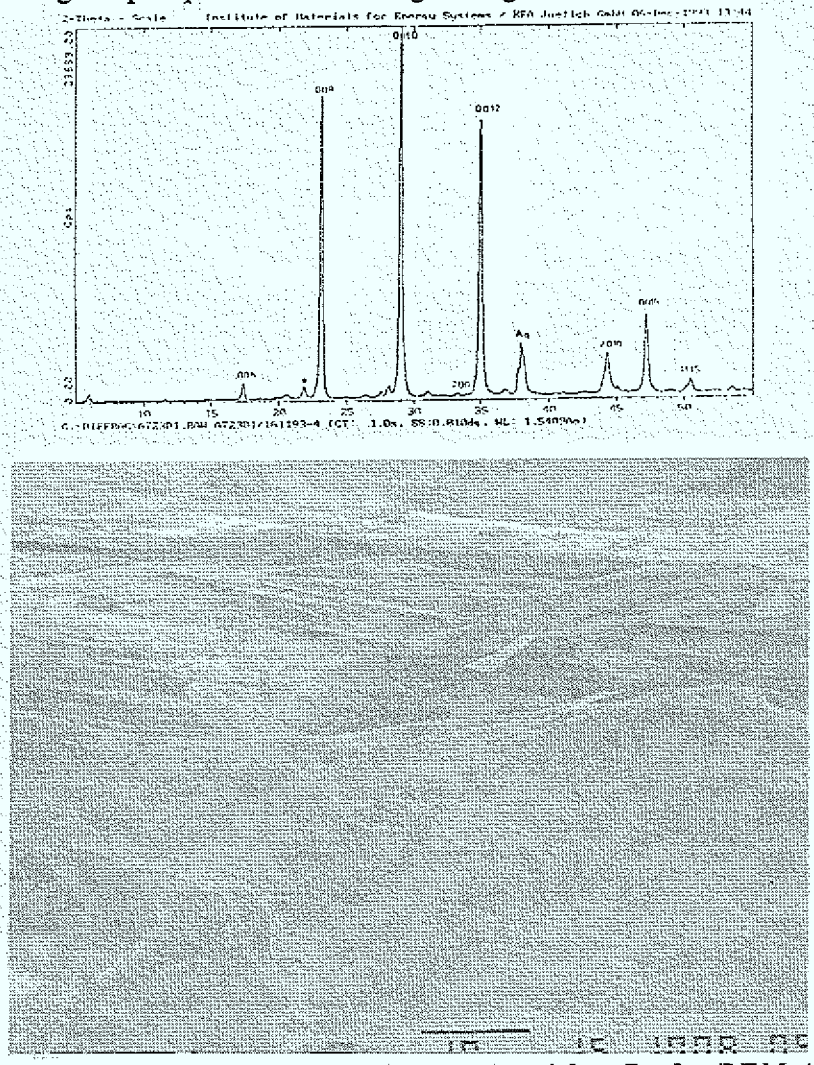


Abb. 82: Bruchfläche einer optimiert schmelzbehandelten Probe. REM-Aufnahme. Die RBA (CuKα) in Reflexion (oben) zeigt die Textur im oberflächennahen Bereich.

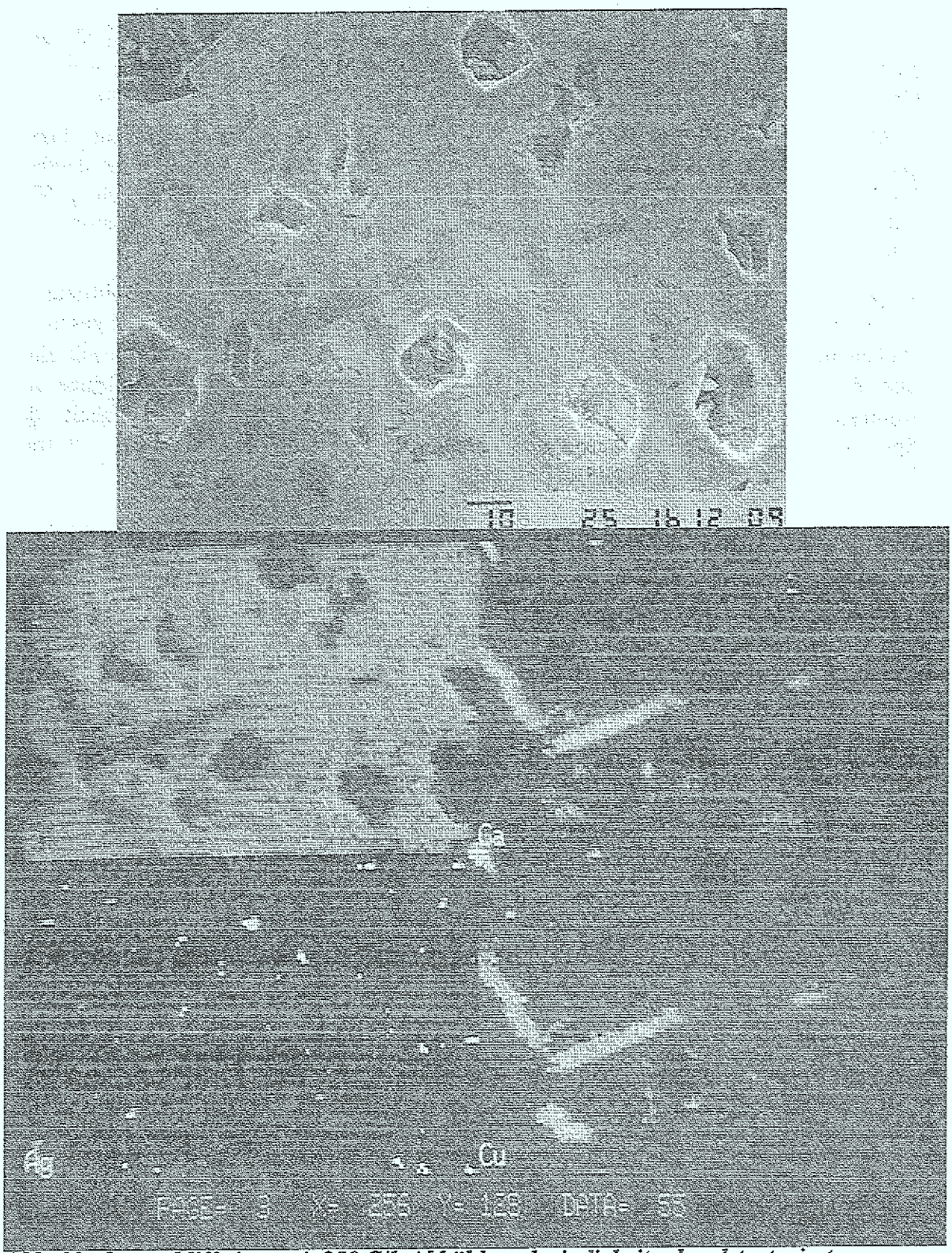


Abb. 83: Querschliff einer mit 250 C/h Abkühlgeschwindigkeit schmelztexturierten Probe mit Elementverteilungsbild. REM

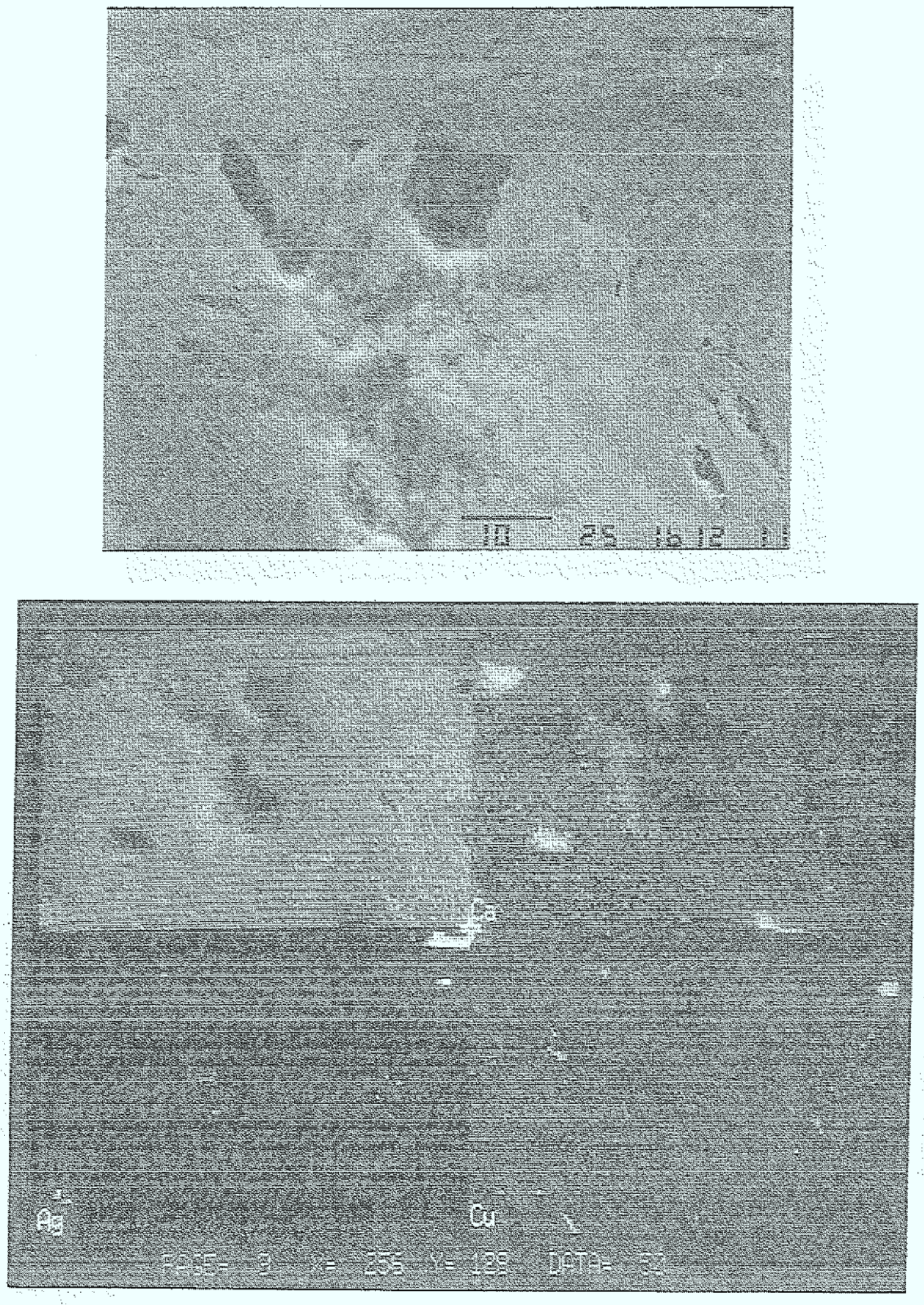


Abb. 84: Querschliff einer mit 10 C/h Abkühlgeschwindigkeit schmelztexturierten Probe mit Elementverteilungsbild. REM 750.

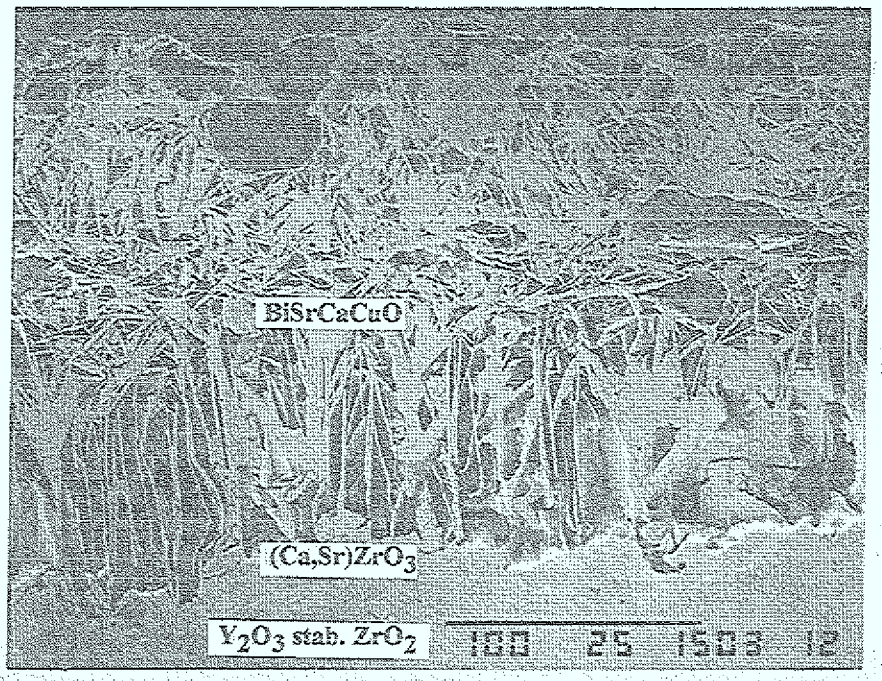


Abb. 85: Querschliff der mit ST2 nachbehandelten Schicht auf einem Stahlsubstrat mit YSZ Zwischenschicht. An der Grenzfläche ist eine deutliche Reaktionszone aus $(Sr,Ca)ZrO_3$ erkennbar. Die Schicht ist im Vergleich zu den auf Silber texturierten Schichten hoch porös. Vermutlich aufgrund dieser Reaktion sind die 2212-Kristallite im Grenzflächenbereich mit der a,b-Achse senkrecht zum Substrat ausgerichtet.

Die Bestimmung der supraleitenden Eigenschaften der dünnen 2212-Schichten auf den im Vergleich dazu dicken Silbersubstraten (0,5 mm) war aufgrund des kleinen Widerstandes des Silbersubstrates parallel zum Widerstand des Supraleiters problematisch /Hem93/. In Abbildung 86 links ist der Widerstand Ri zwischen den Stromkontakten als Funktion der Temperatur aufgetragen. Der Widerstand unterhalb Tc,onset wird durch den Kontaktwiderstand zwischen Silberkontakt und Supraleiter hervorgerufen. In der rechten Abbildung wird der lineare Temperaturverlauf für die nur 30 µm dicke Schicht durch einen Kurzschluß zwischen Silberkontakt und Substrat verursacht, da bei dieser Schichtdicke die plasmagespritzten Schichten aufgrund der Oberflächenrauhigkeit keine geschlossene Schicht aufweisen.

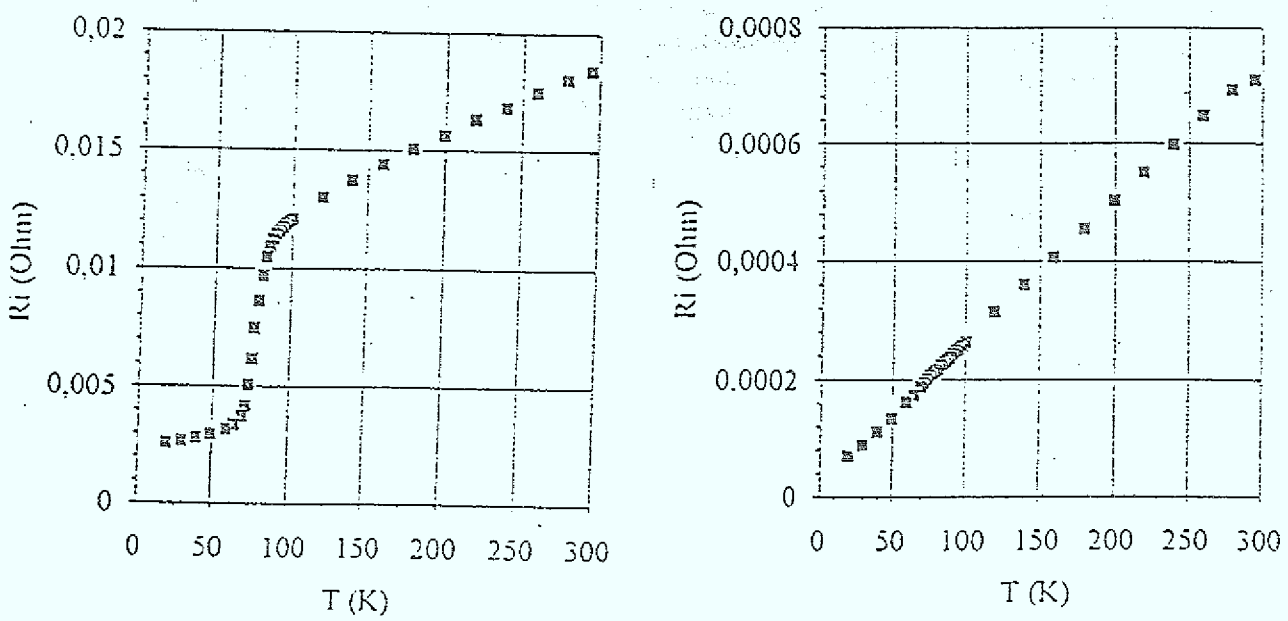


Abb. 86: Widerstand zwischen den Stromkontakten in Abhängigkeit von der Temperatur. Links für eine Probe mit 120 µm Schichtdicke, rechts für eine Probe mit 30 µm Schichtdicke. Der lineare Widerstandsverlauf wird durch das Silbersubstrat verursacht, da durch die geringe Schichtdicke und die Oberflächenrauhigkeit keine geschlossene BiSrCaCuO-Schicht vorhanden ist.

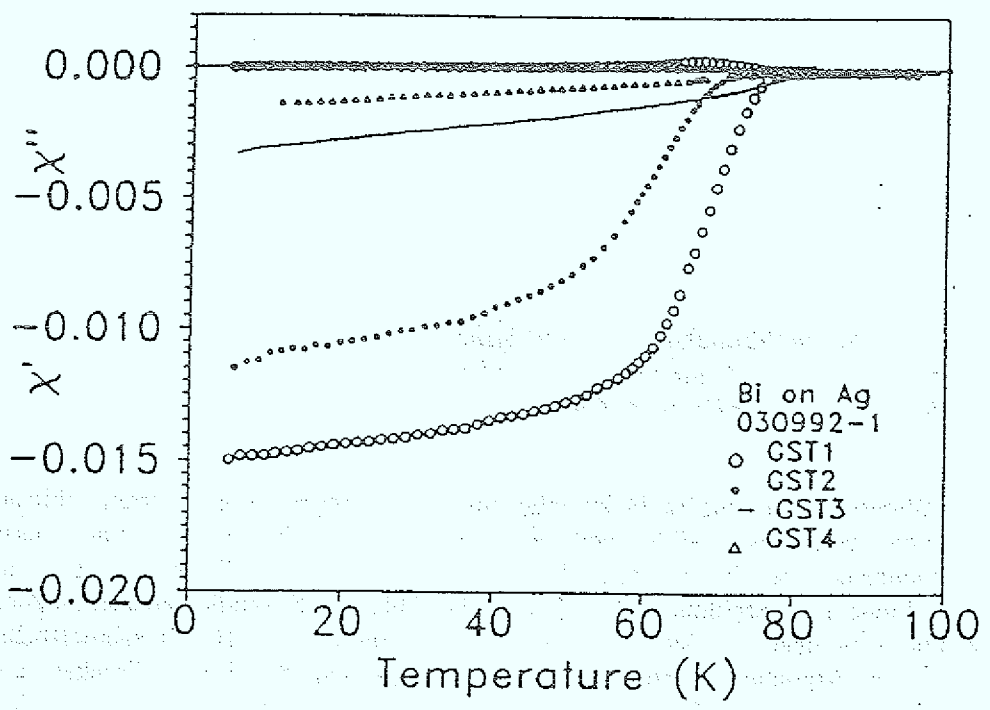


Abb. 87: AC-Suszeptibilität der bei mit 2.5, 12.5, 50 und 250 mm/h bei 900°C maximaler Temperatur durch einen Gradienten gezogenen Proben ohne Nachbehandlung bei 850°C.

Für alle Proben wurden Tc,onset-Werte zwischen 75-90 K bestimmt. Zwischen den im Gradienten und ohne Gradienten schmelzbehandelten Proben konnten keine Unterschiede festgestellt werden. Das Tc,onset kann durch die Nachbehandlung bei 850°C um etwa 2 K und durch Abschrecken auf Raumtemperatur nach der Haltezeit bei 850°C um etwa 10 K erhöht werden (Abb.88). Die Suszeptibilitätsverläufe zeigen, daß gegenüber dem Ausgangspulver und den unterhalb des Schmelzpunktes nachbehandelten Schichten deutliche Verbesserungen bezüglich des diamagnetischen Verhaltens erzielt wurden, obwohl diese Untersuchungen an Schichten mit den noch nicht optimierten Spritzparametern nach Splittgerber und Jäger durchgeführt wurden /Spl93, Jäg91/, also noch erhebliche Anteile an 2201-Phase aufweisen.

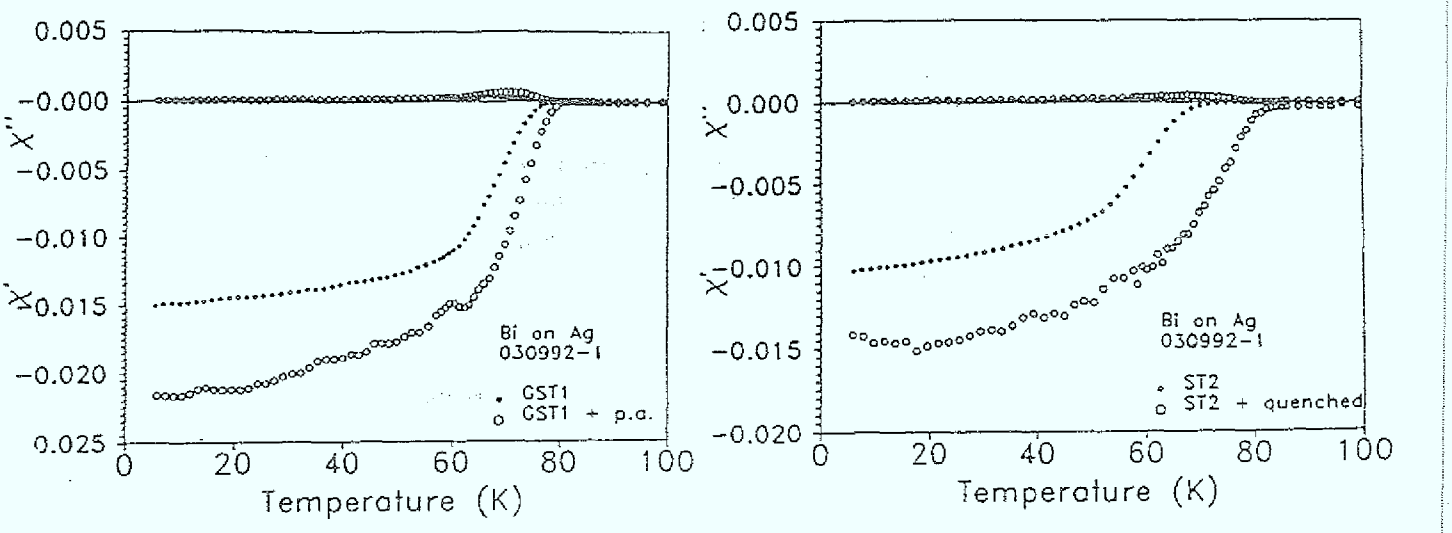


Abb. 88: AC-Suszeptibilitätsverläufe auf Silber schmelzbehandelter BiSrCaCuO-Schichten. Links: GST1 und GST1 + Nachbehandlung bei 850°C, rechts ST2 und ST2 abgeschreckt nach 10 stündigem Halten bei 850°C.

Der Widerstandsverlauf für die kristallchemisch und thermisch optimierten Schichten gibt ein Tc,on von etwa 90 K und ein Tc,0 von 78 K. Durch eine zusätzliche Argonnachbehandlung bei 500°C (siehe Kapitel 3.2.), wird eine Tc,on Erhöhung auf etwa 95 K und eine Tc,0 Erhöhung auf 85 K erreicht (Abb. 90). Stromdichten von 30 A/cm^2 bei 75 K und weit über 100 A/cm^2 bei 70 K wurden für die mit 10 C/h schmelzbehandelte Probe ohne Argonnachbehandlung bestimmt (aufgrund der Empfindlichkeit und der begrenzten Stromstärke konnten mit der Versuchsapparatur keine Stromdichten bei niedrigeren Temperaturen bestimmt werden /Hem93/). Bei Betrachtung der Jc-Abhängigkeit ist bei den in Argon nachbehandelten Proben, die ein um 7 K erhöhtem Tc,0 aufweisen, ein Stromdichtewert von einigen 100 A/cm^2 zu erwarten.

Mit 200 A/cm^2 bei 60 K für die mit 50 C/h und mit 120 A/cm^2 für die mit 250 C/h abgekühlten Proben sind deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Abkühlgeschwindigkeiten erkennbar (bei gleicher Nachbehandlung von 850°C / 10h), obwohl sich durch die Nachbehandlung der mit ST3 und ST4 schmelzbehandelten Proben die Phasenumsetzung deutlich verbessert hat (Abb. 89). Die Stromdichtewerte weisen gegenüber den besten auf YSZ schmelztexturierten VPS-Schichten eine Verbesserung um mehr als den Faktor 10 auf, verursacht durch das verbesserte Gefüge und den deutlich reduzierten Fremdphasengehalt. Dies ist auf die optimierte Temperaturbehandlung, die veränderten Spritzparameter und die Verwendung der Silbersubstrate zurückzuführen.

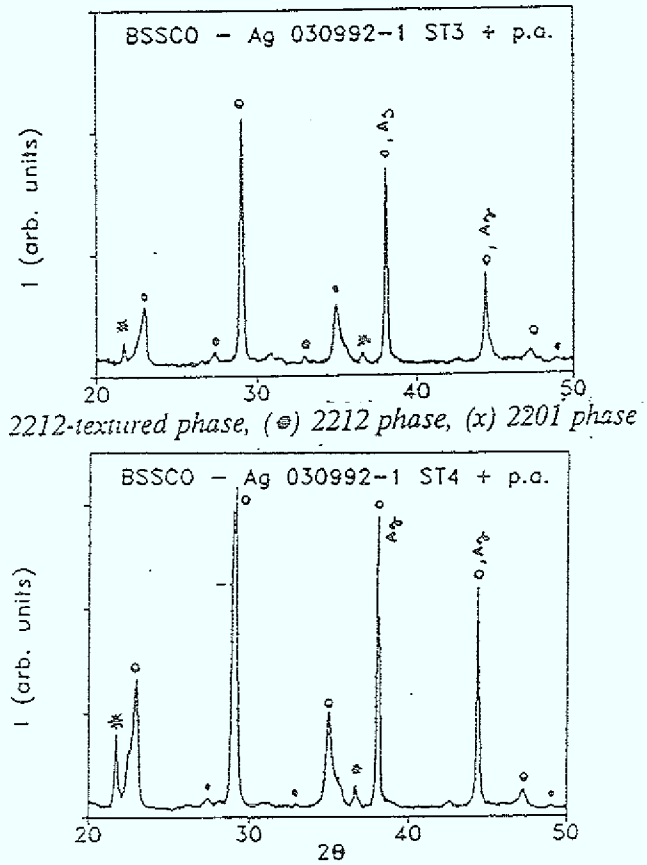


Abb. 89: Röntgenbeugungsanalyse der mit den Parametern ST3 und ST4 hergestellten Schichten nach einer Nachbehandlung bei 850°C/10h.

Die erreichten Werte sind die bislang für Plasmaspritzschichten besten bekannten, liegen aber immer noch deutlich unter denen der über die "powder-in-tube"-Methode hergestellten, schmelztexturierten 2212-Schichten. Die so hergestellten Schichten weisen Stromdichtewerte von beispielsweise bis zu 1250 A/cm^2 bei 77 K und bis zu 76000 A/cm^2 bei 4 K auf /Ten91/. Bei diesen Schichten liegen ebenfalls Sr,Ca-Cuprate und Reste von 2201 vor und es ist auch bei diesen Schichten keine durchgehende Textur erkennbar. Der Grund für die zwischen diesen Herstellungsmethoden sehr unterschiedlichen supraleitenden Eigenschaften ist nicht klar. Bei dem powder-in-tube Verfahren erfährt die vorher poröse Probe durch den Walzvorgang eine gerichtete Verdichtung. Die verformbaren dünnplattigen Kristallite erfahren dadurch schon eine gewünschte bevorzugte Ausrichtung. Möglicherweise wird diese nach dem Teilschmelzvorgang teilweise beibehalten.

Um den möglichen Einfluß der Einbettung in 2 Silberschichten zu untersuchen, wie es bei der "powder in tube"-Methode der Fall ist, wurde durch mechanisches Aufpressen eine zweite Silberschicht vor dem Schmelztexturieren aufgelegt. Die Textur wird durch den beidseitigen Silberkontakt deutlich verbessert. Auch bei Schichtdicken von 300 µm konnten Bereiche mit über die gesamte Schichtdicke reichender Textur hergestellt werden. Die Bereiche bei dieser Probe, die nicht vollständig texturiert sind, weisen nur gute Orientierungen in der Nähe des Substrates auf (Abb. 91).

Es ist also, wie bei anderen pulvertechnologischen Verfahren, ein deutlicher Einfluß der Kristallausrichtung der 2212-Körner durch den Silberkontakt gegeben. Vollständige Texturen lassen sich nur bei geringen Schichtdicken <60 µm erreichen, die sich jedoch mit dem hier verwendeten Spritzpulver aufgrund der Oberflächenrauhigkeit nicht homogen verwirklichen lassen.

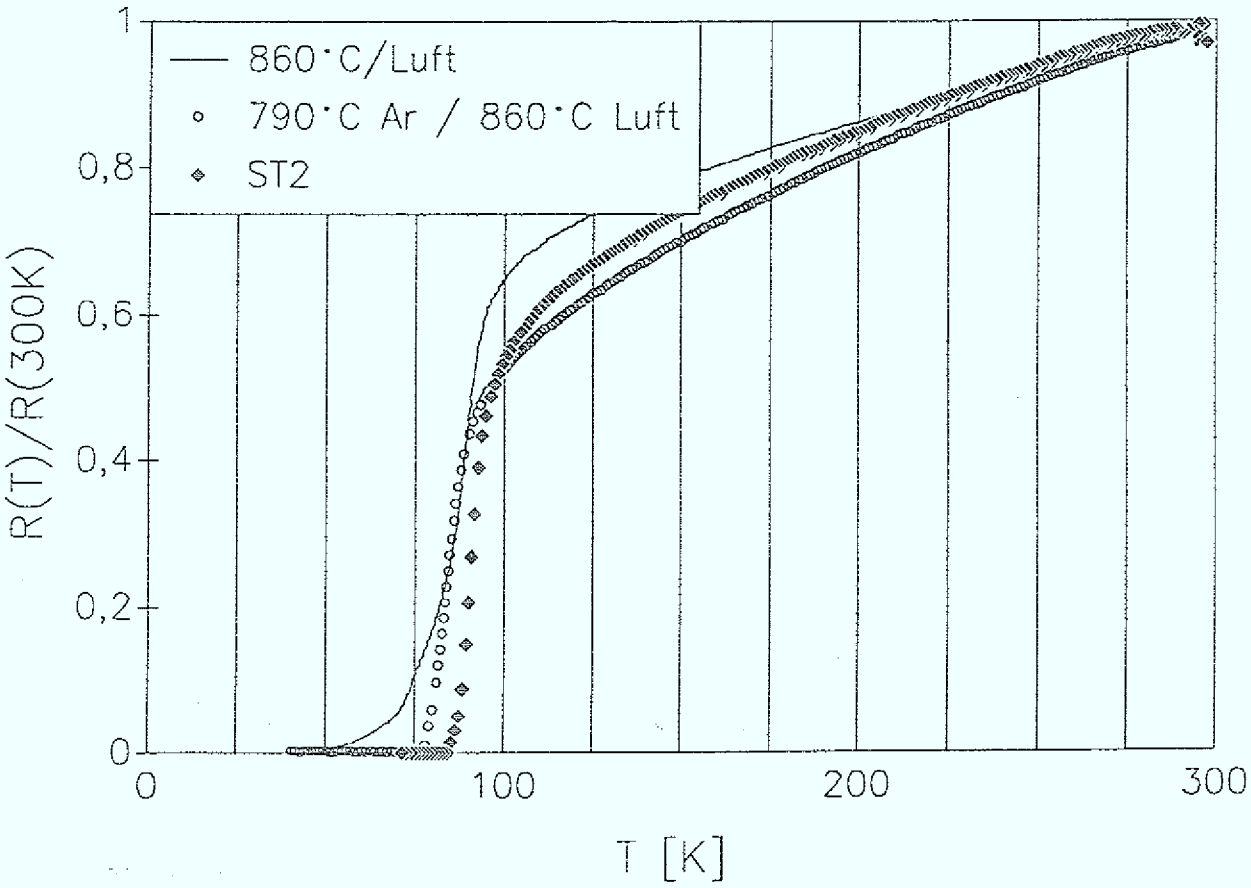


Abb. 90: R(T) Verlauf der mit ST 2 schmelzbehandelten Schicht nach einer Argonnachbehandlung bei 500°C, im Vergleich zu den zweistufig und konventionell gesinterten Schichten. Die Schichten wurden vor der Messung vom Substrat gelöst.

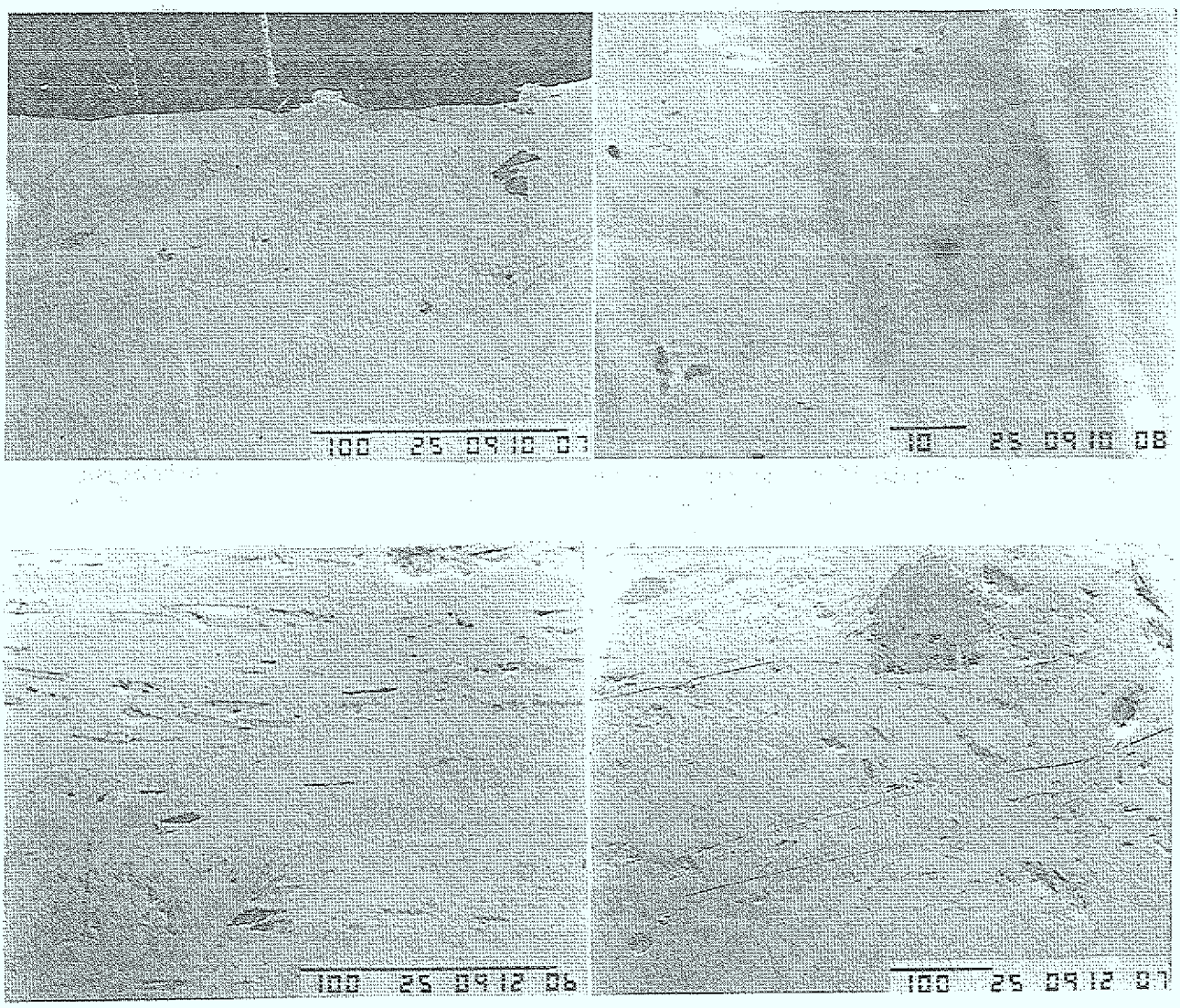


Abb. 91: Bereich guter Textur der a,b-Ebenen parallel zum Substrat bei einer mechanisch zwischen 2 Silbersubstraten eingebetten, schmelztexturierten BiSrCaCuO-Probe (unten) und bei einer auf 60 µm reduzierten Schichtdicke (oben). REM.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich mit den optimierten Spritzschichten bei geeigneten Schmelztexturparametern annähernd phasenreine 2212-Schichten herstellbar sind. Entscheidenden Einfluß auf die Phasenbildung hat sowohl die Maximaltemperatur als auch die Abkühlgeschwindigkeit. Da der Texturierungsmechanismus der 2212-Phase mit der Quasi-Zweidimensionalität (geringe Schichtdicken) und dem Silberkontakt gekoppelt ist und sich mit den verwendeten grobkörnigen Spritzpulvern aufgrund der großen Oberflächenrauhigkeit nur homogene Schicht bei Schichtdicken >100 µm herstellen lassen, ist mit den hier verwendeten Spritzpulvern keine über den gesamten Probenbereich erzielbare Textur zu verwirklichen.

Trotzdem konnten gegenüber vorherigen Untersuchungen (mit nach diesen Untersuchungen noch nicht optimierten Spritzbedingungen), bei denen die 2212-Schicht auf einer YSZ Diffusionsbarriere auf Stahl behandelt wurde /Spl93/, Verbesserungen um den Faktor 10 in der kritischen Stromdichte und deutliche Verbesserungen der Tc,0-Werte erreicht werden.

Ein möglicher Ansatzpunkt zur Herstellung gleichmäßiger, schmelztexturierter $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Plasmaspritzschichten wäre die Verwendung von deutlich feinkörnigerem Pulver, mit dem sich Schichten von weniger als 30 µm bei konstanter Schichtdicke herstellen lassen.

Planare Geometrien geringer Schichtdicke sind bei hohen Strömen aufgrund der Eigenfeldbegrenzung erforderlich. Ein Verfahren zur Herstellung von Bändern, welches aussichtreich erscheint und ein industriellen Forschungsschwerpunkt neben dem sehr weit entwickelten powder-in-tube Verfahren darstellt, ist die Herstellung von Multilagen über Siebdruck zwischen in Silberschichten eingebetteten, ~25 µm dicken 2212-Schichten /Jac92/. Hier wäre das Plasmaspritzen eine interessante Alternative, da in einem Arbeitsgang ohne zwischenzeitliche Nachbehandlung beliebige Schichtfolgen herstellbar sind und durch organische Binder eingebrachter Kohlenstoff vermieden wird.

11. Verwendung plasmagespritzter HTSL

Unter der Vielzahl möglicher Anwendungen keramischer HTSL sind diejenigen im Hochstrom- und Hochfeldbereich am attraktivsten. Für Starkstromanwendungen in Motoren und Generatoren sind kritische Stromdichten von mindestens 10^4 A/cm^2 bei Magnetfeldern von 1 Tesla erforderlich, die momentan mit plasmagespritzten HTSL nicht zu verwirklichen sind.

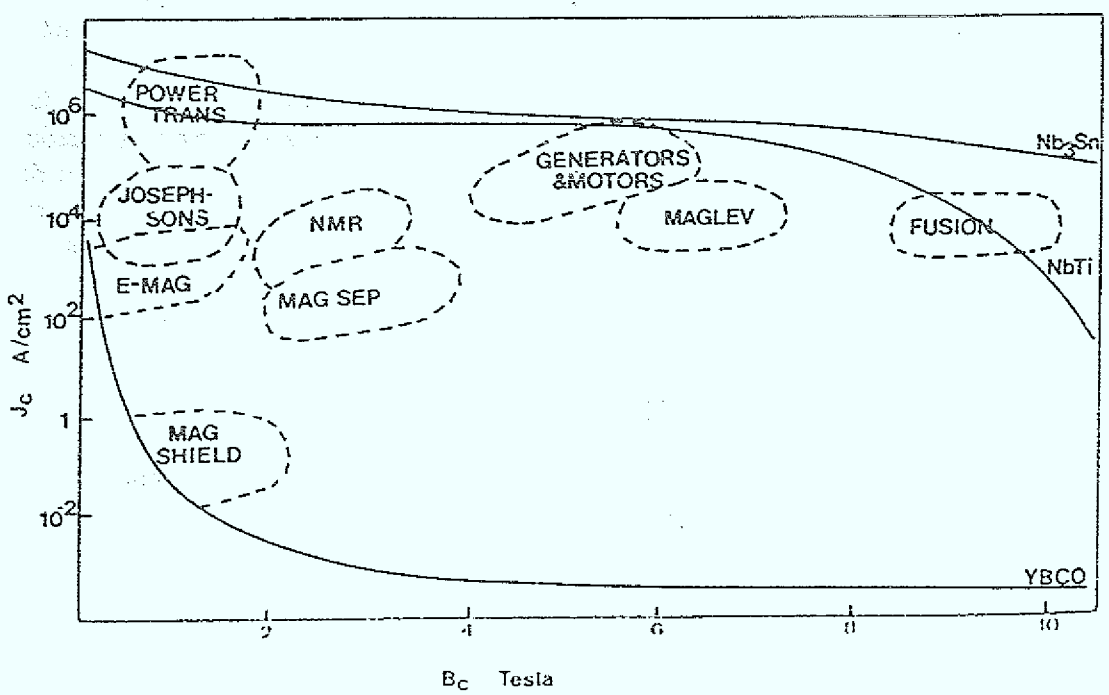


Abb. 92: Potentielle Anwendungsmöglichkeiten der HTSL, basierend auf deren Jc-Bc-Eigenschaften /Cha88/.

Folgende Anwendungen, sind bei Vollmaterial und Dickschichten mit den zur Zeit herstellbaren Probenqualitäten (geringe Stromdichten) möglich:

-Radiofrequenz- und Mikrowellenanwendungen, bei denen der geringe Oberflächenwiderstand der Supraleiter ausgenutzt wird. So zeigten schmelztexturierte $YBa_2Cu_3O_7$-Dickschichten bei Frequenzen, die für mobile Kommunikation verwendet werden (900 MHz und 1,8 GHz), um zwei Größenordnungen geringere Verluste als herkömmlich verwendete Metalle /Alf91/. Als entscheidende Faktoren zur Reduzierung des Oberflächenwiderstandes hat sich neben der Textur besonders die Korngröße und die reduzierte Porosität erwiesen /But91/. Da gerade die Beschichtung von großen und kurvigen Flächen interessant ist, bietet sich der Plasmaspritzvorgang mit nachfolgender Schmelztextur an.

-Eine exotischere Anwendung, für die thermische Spritzverfahren bereits verwendet werden, ist die Herstellung von $YBa_2Cu_3O_7$ Sensoren, mit denen kontinuierlich der Füllstand von flüssigem Stickstoff gemessen werden kann. Gegenüber konventionellen Systemen ist diese Meßmethode unempfindlich gegen Reifbildung /Bar90/.

-Die 2212-Verbindung kann als induktiver Strombegrenzer als Kurzschlußsicherung in Generatoren eingesetzt werden. Zwischen eine Spule und einem Eisenkern wird ein HTSL-Ring eingebracht. Im supraleitenden Zustand verhält sich die Spule aufgrund der magnetischen Abschirmwirkung des Supraleiters wie ein kleiner normaler Widerstand ohne Induktivität. Übersteigt der Strom, bzw. das Magnetfeld der Spule die kritischen Kenngrößen des HTSL, so bricht die Abschirmwirkung des Supraleiters zusammen. Die Spule bekommt jetzt eine Induktivität, die vom Eisenkern deutlich vergrößert wird. Damit wird der Stromanstieg in den Windungen der Spule begrenzt /Web92/. Bislang werden schnell detonierende Sprengsätze für eine Unterbrechung des Stromkreises eingesetzt, die kostspielig sind und die nach jedem Störfall ersetzt werden müssen. Mittlerweile sind, nach dem melt-cast Verfahren hergestellte $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Zylinder mit 20 cm Durchmesser, 30 cm Höhe und 2 mm Dicke als Protypen für eine Leistung von 20 kVA von ABB getestet und als geeignet geeignet eingestuft worden. Praktisch in Kraftwerken erprobt werden sollen jetzt Strombegrenzer für 3 MVA. Ideal wäre es, den supraleitenden Abschnitt in die zu schützende Leitung einzusetzen, wofür einwandfreie Kontakte zwischen Supra- und Normalleiter gebraucht werden /Web92/. Das Plasmaspritzen bietet sich hierbei an, da sowohl die oben erwähnten Probenabmessungen herstellbar sind, als auch die Kontakte direkt in einem Spritzzyklus aufgetragen werden können. Als Nachbehandlung ist das zweistufige Flüssigphasensintern (analog dem melt-cast Verfahren) oder die partielle Schmelzbehandlung einsetzbar.

-Die für plasmagespritzte Supraleiter jedoch interessanteste Anwendungsmöglichkeit ist nach den bisher erzielten Stromdichten die Herstellung großflächiger magnetischer Schirmkörper (Abb. 92, 93). Es wurde nur die Eignung plasmagespritzter $YBa_2Cu_3O_7$-HTSL als Schirmkörper untersucht, da zu dem Zeitpunkt der Arbeit die Untersuchungen zum Plasmaspritzen von $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ noch nicht weit genug fortgeschritten waren.

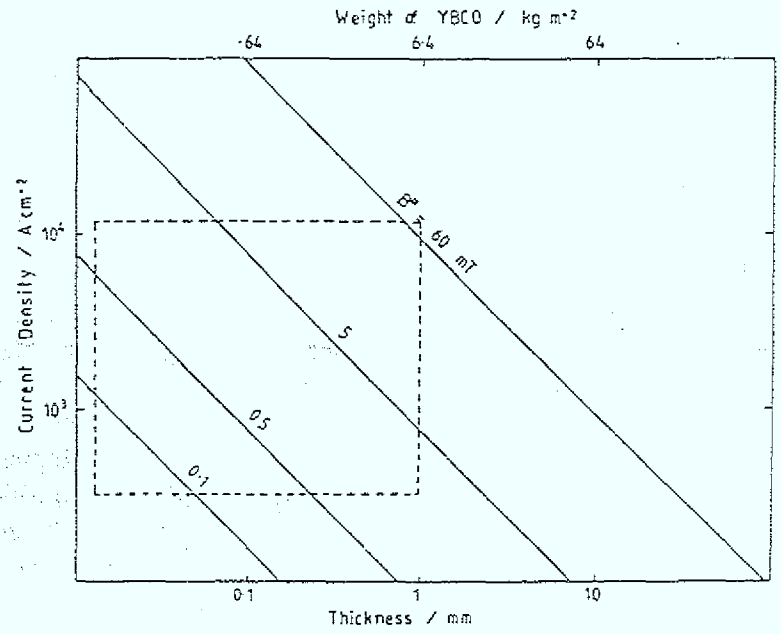


Abb. 93: Abhängigkeit der abschirmbaren Felder von der kritischen Stromdichte und der Schichtdicke der verwendeten HTSL mit Angabe des Gewichtes für die 123-Phase /Tan92/.

11.1. Magnetische Schirmung

Die Schirmung hochfrequenter Felder wird durch Verwendung von Metallen mit niedrigem Widerstand unter Nutzung der Wirbelströme erreicht. Die Schirmungswirkung niederfrequenter Felder durch ferroelektrische Materialien ist frequenzabhängig. Gegenüber den kostengünstigen metallischen Schirmungsmaterialien haben die Supraleiter den Vorteil, daß die Schirmungseigenschaften bei Einhaltung der materialspezifischen Grenzwerte frequenzunabhängig sind, da die Schirmungwirkung durch den Meissnerstrom hervorgerufen wird /Ham70, Ito92, Yos93/. Die HTSL Schicht muß im Vergleich zur effektiven Penetrationstiefe dick sein. Das abzuschirmende Feld muß kleiner sein als das material- und temperaturabhängige Feld Bc. Unterhalb von diesem Feld ist die Schirmung frequenzunabhängig. Außerdem sollte die magnetische Relaxation einen niedrigen Wert aufweisen /Nor91/. Bei Frequenzen < 10 Hz weist zum Beispiel das µ-Metall eine um den Faktor 10^3 schlechtere Schirmungswirkung auf als die HTSL. /Hos91/.

Somit können kleine, niederfrequente Felder mit den HTSL geschirmt werden, was z. B. für biomagnetische Messungen erforderlich ist, bei denen Felder im Feldstärkebereich 10^{-8}-10^{-10} T detektiert werden müssen (Abb. 102).

Die magnetischen Schirmungsuntersuchungen wurden mit dem im Kapitel 5.8.2. beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt. Sämtliche Untersuchungen wurden an zylindrischen Rohren vorgenommen. Es wurde mit einer Spule ein äußeres Feld B_a angelegt. Das Feld innerhalb des Zylinders B_i, welches sich aus B_a und dem durch das Rohr erzeugte Schirmungsfeld zusammensetzt, wurde mit einem Hall-Sensor gemessen (Messungen in Twente). Mit den folgenden zwei Methoden wurden die Informationen zum Schirmungsverhalten erlangt:

1. Bei fester Position der Hall-Sonde im Zentrum des Rohres wird das innere Feld B_i gemessen, während das äußere Feld B_a variiert wird. Die Hysterese bei äußerem Nullfeld $\Delta B_i(0)$ erlaubt eine Abschätzung der kritischen Stromdichte. Der Wert von $\Delta B_i(0)$ entspricht dem Wert des Schirmungsfeldes B_S, welches von dem Rohr erzeugt wird. Bei Annahme eines homogenen Feldes und eines unendlich langen Rohres ist $B_S = \mu_o J_c d$ (mit d als Schichtdicke und μ_o als magnetische Feldkonstante). Da ein unendlich langer Zylinder angenommen wird, ist das so ermittelte Jc bei den verwendeten Rohren begrenzter Länge eine untere Grenze des tatsächlichen Wertes.

2. Bei konstantem äußeren Feld wird das innere Feldprofil entlang der Achse gemessen. Über die Subtraktion des äußeren Feld wird so das durch die induzierten Ströme erhaltene Schirmungsfeld B_S bestimmt. Das Schirmungsfeldprofil wird über die Einteilung des Rohres in verschiedene Abschnitte konstruiert, von dem jeder Abschnitt einen entsprechenden Oberflächenstrom trägt. Bei gegebener Geometrie jeden Abschnitts und bei Kenntnis der Oberflächenströme kann auch der Anteil eines jeden Abschnitts zum Schirmungsfeldprofil berechnet werden.

Zwei Arten von zylindrischen Substraten wurden verwendet (Abb. 94): offene Rohre mit 15 mm Außendurchmesser, 48 mm Länge und einseitig geschlossene Rohre mit 29 mm Außendurchmesser und 80 mm Länge. Als Beschichtungskombinationen wurden für die LPPS-Versuche austenitischer Stahl AISI 321 mit NiCoCrAlY Haftgrund und zusätzlich mit einer $BaTiO_3$ Diffusionsbarriere (1), sowie ohne $BaTiO_3$ (2) verwendet (LPPS in Jülich bei 200 mbar Ar). Diese Ergebnisse wurden mit den in Mol über APS hergestellten Schichtverbunden /Mol93/ aus AISI 316 und NiCrAlY verglichen (3). Die YBaCuO-

Schichtdicken betragen 130-200 µm. Die Proben wurden bei Temperaturen von 920 und 930°C 3-5 Stunden behandelt (aufgrund der Diffusionsproblematik). Für die Schmelztexturierung wurden CaSZ-Rohre und wegen besserer Temperaturwechselbeständigkeit (die dichten CaSZ-Rohre waren während des Beschichtungsvorganges bruchempfindlich) Al_2O_3-Rohre mit einer YSZ-Diffusionsbarriere verwendet. Diese Proben wurden mit den Parametern MT2 und QMG2 schmelzbehandelt.

Die Rohre wurden mit den Parametern beschichtet, die auch bei den planaren Substraten angewendet wurden. Aufgrund der durch die Substratgeometrie bedingten erhöhten Eigenspannungen, mußten bei (1) hohe Vorheiztemperaturen von 900°C und Kühlungszeiten von 1,5 Stunden verwendet werden. Die einseitig geschlossenen Geometrien konnten nur für Schichtdicken ≤ 100 µm hergestellt werden, waren aber nicht rißfrei. Bei größeren Schichtdicken platzten die Schichten am Übergang zum geschlossenen Ende ab. Die Proben (2) ohne $BaTiO_3$ Diffusionsbarriere waren bezüglich Rißbildung, Schichtdicke und Vorheiztemperatur weniger kritisch. Sowohl offene als auch einseitig geschlossene Rohre konnten mit diesem Schichtverbund rißfrei hergestellt werden.

Die einseitig geschlossenen Rohre mit $BaTiO_3$ (1) konnten nicht ohne Schichtabplatzungen, die offenen Rohre nicht rißfrei getempert werden, unabhängig von der Schichtdicke und den Nachbehandlungssbedingungen. Die ohne $BaTiO_3$ hergestellten Schichtverbunde (2) erwiesen sich bei den verwendeten Schichtdicken von 200 µm bezüglich Rißanfälligkeit unkritisch. Die einseitig geschlossenen Rohre ließen sich nur bei ≤ 920°C rißfrei nachbehandeln. Der kritische Bauteilbereich ist hier wieder der Übergang zur geschlossenen Seite. Für die höhere Nachbehandlungstemperatur von 930°C mußte die Schichtdicke auf ≤ 130 µm reduziert werden, um rißfreie Schichten zu produzieren.

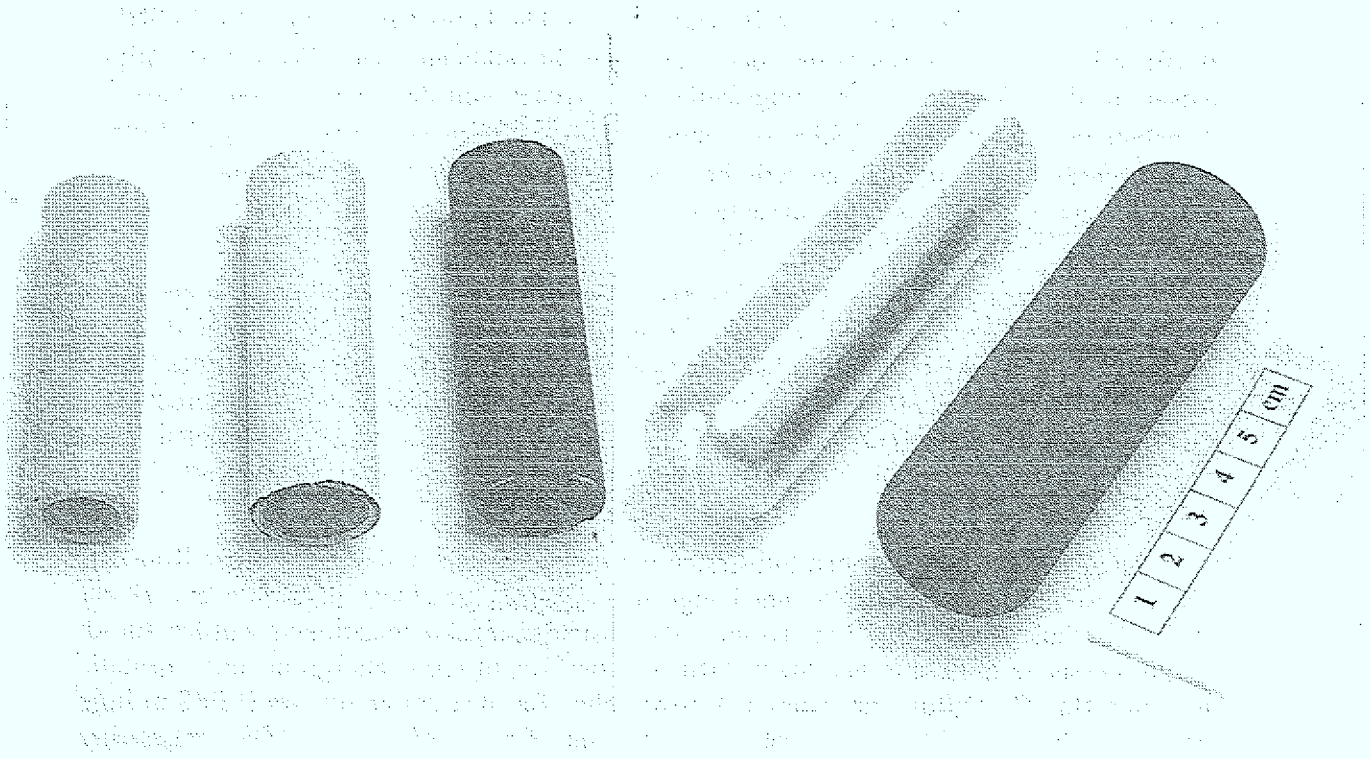


Abb. 94: Zylindrische Probekörper mit und ohne Beschichtung für die magnetischen Schirmungsmessungen. Links: beidseitig offen. Rechts: einseitig geschlossen.

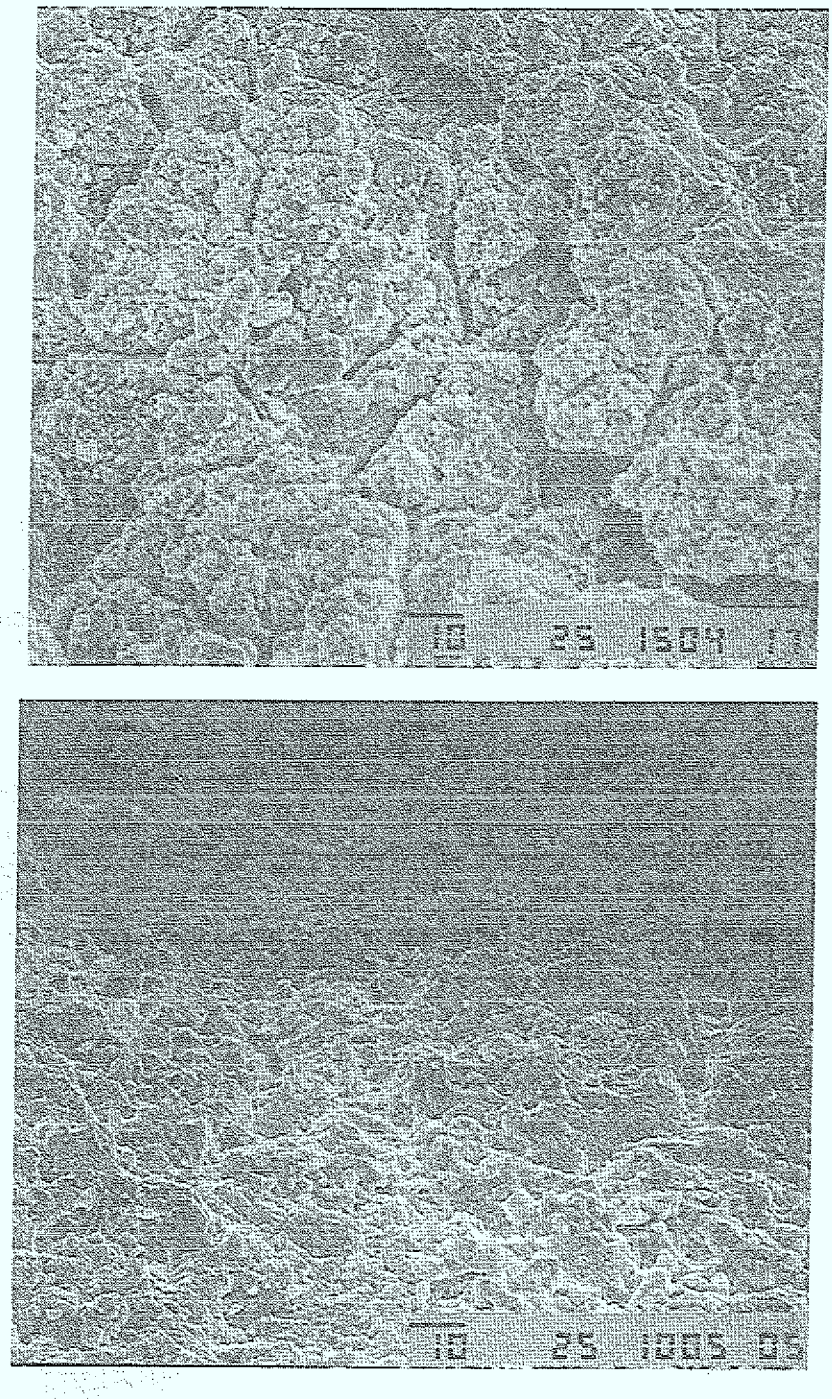


Abb. 95: Oberflächen der mit $BaTiO_3$ (links oben) bei 920°C, sowie der ohne $BaTiO_3$ bei 930°C (unten 130 µm Schichtdicke) getemperten Schichten. Der untersuchte Probenbereich ist jeweils der Übergang von der Zylinderfläche zur geschlossenen Seite. REM 750.

Diese Schichten weisen eine dichte und rißfreie Oberfläche auf (Abb. 95). Die RBA zeigt (Abb. 96), daß bei der Nachbehandlungstemperatur von 930°C eine deutlich bessere Peakaufspaltung und damit verbesserte Rückbildung der $YBa_2Cu_3O_7$ Phase gegeben ist, was auch nach den Versuchen mit den planaren Substraten zu erwarten war.

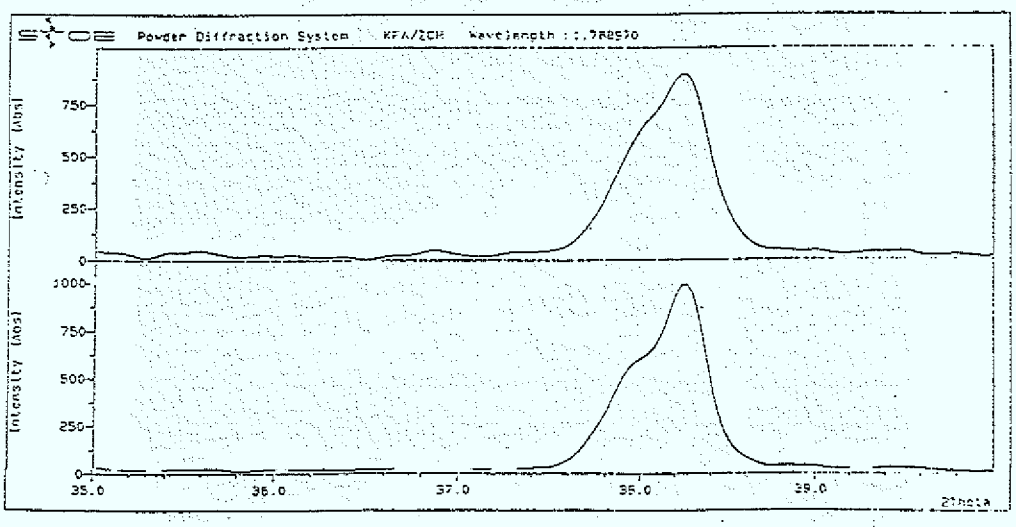


Abb. 96: Röntgenbeugungsdiagramm für YBaCuO auf Stahl/NiCoCrAlY bei einer Nachbehandlungstemperatur von 920°C (oben) und 930°C (unten). 103 und 110 Peak, Co-Kα-Strahlung.

Wie in Abb. 97 zu sehen ist, korrelieren die magnetischen Schirmungseigenschaften mit den Ergebnissen der Mikrostrukturuntersuchungen. Erwartungsgemäß zeigt die mit reduzierter Schichtdicke bei 930°C hergestellte Schicht die besten Schirmungseigenschaften (Schirmungsfeldprofil und davon abgeleitet kritisches Stromdichtenprofil) der LPPS Schichten. Die über APS hergestellten Schichten sind (ebenso wie bei den planaren Schichten) deutlich besser. Das Jc bei 60 K ist mit 425 A/cm^2 etwa viermal so hoch wie bei den besten identisch behandelten LPPS-Rohren.

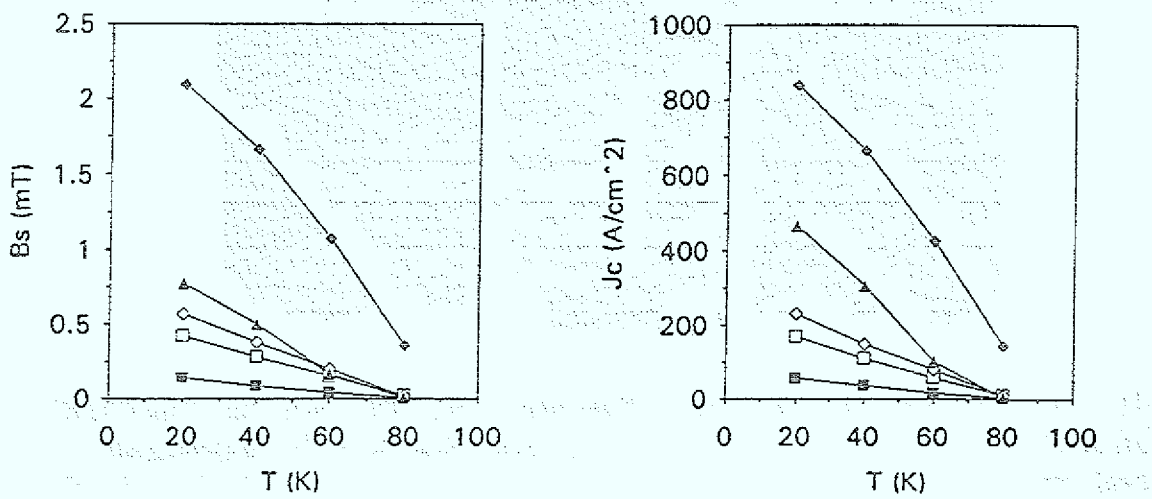


Abb. 97: Temperaturabhängigkeit der Schirmungsfelder und die davon abgeleiteten kritischen Stromdichten.

Im folgenden werden als Beispiel für zwei unterschiedlich hergestellte Rohre die Schirmungsfeldprofile, sowie die davon abgeleiteteten kritischen Stromdichtenprofile dargestellt. Abb. 98 zeigt die bei 20 K für Rohr (1) ermittelten Ergebnisse. Das Zentrum des

Rohres liegt bei z = 65 mm. Das Schirmungsfeld ist bei 0,35 mT gesättigt. Das von diesem Feldprofil abgeleitete Jc ist annähernd konstant. Bei höheren Feldern scheint Jc an den Enden des Rohres abzusinken. Abb. 99 zeigt die Ergebnisse bei 77 K für die über APS hergestellte Schicht. Das Zentrum des Rohres liegt bei z = 60 mm. Das Schirmungsfeld ist bei 0.35 mT gesättigt. Für dieses Rohr ist Jc an den Enden geringer als im Zentrum, auch wenn Jc nicht gesättigt ist. Bei höheren Feldern sinkt Jc auch in der Mitte des Rohres.

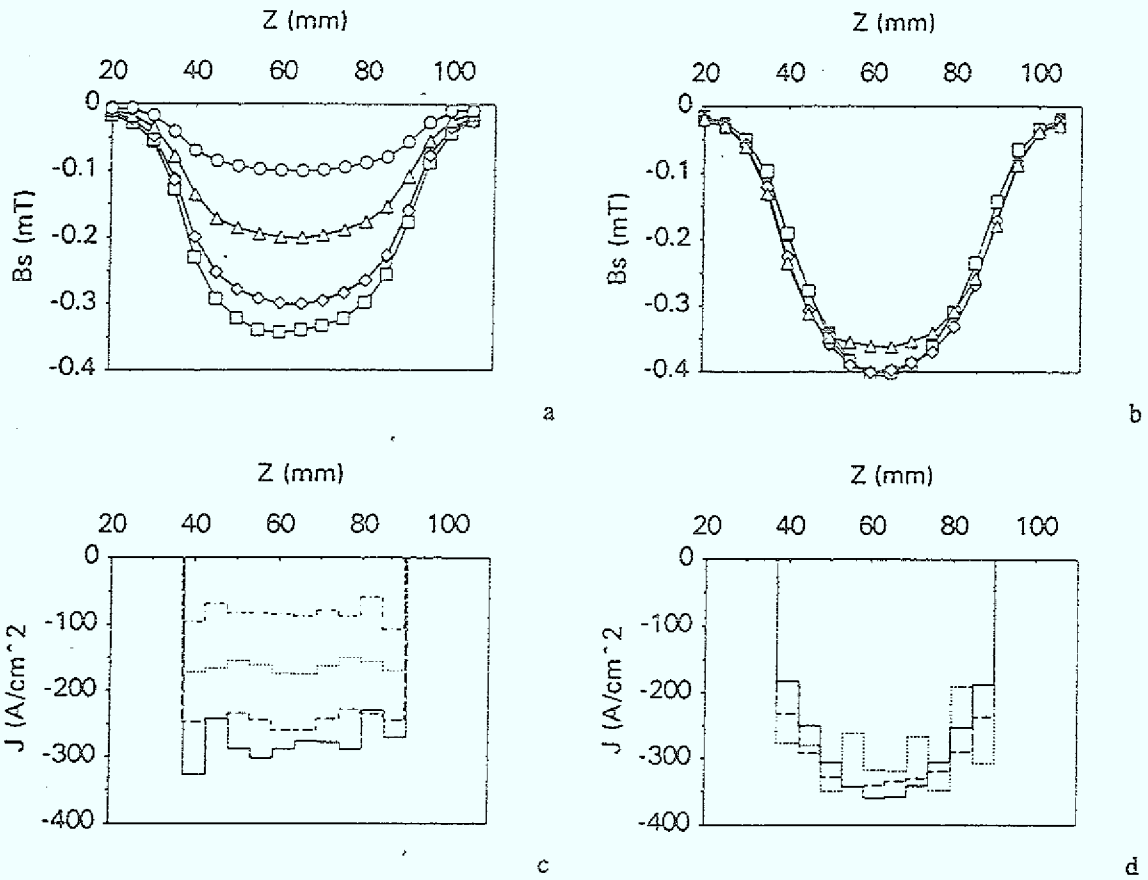


Abb. 98: Schirmungsfeldprofile und davon abgeleitete Stromdichtenprofile für das LPPS-Rohr mit $BaTiO_3$ Diffusionsbarriere, gemessen bei 20 K. (a,c) O, *strichpunktiert: 0,1 mT;* Δ, *punktiert: 0,2 mT;* ◊, *gestrichelt: 0,3 mT;* o, *durchgezogen: 0,4 mT. (b,d)* Δ, *punktiert: 0,5 mT;* ◊, *gestrichelt: 0,7 mT;* o, *durchgezogen: 1,0 mT. Offene Symbole sind gemessen, geschlossene berechnet.*

Diese Reduktion der kritischen Stromdichte bei höheren Feldern ist nicht real. Die polykristallinen supraleitenden Beschichtungen enthalten Körner mit hohem intrakristallinem Jc. Wenn die schirmenden Ströme gesättigt sind, werden die Körner magnetisiert und erzeugen ein zusätzliches Feld, welches dem schirmenden Feld des Rohres entgegengerichtet ist. Dadurch wird das gemessene Feld ebenso wie die Stromdichte reduziert. Bei einer im Mittel homogenen Magnetisierung der Körner werden im Fall eines unendlich langen Rohres die erzeugten Magnetfelder außerhalb der magnetisierten Schicht gehalten. Es wird nur bei einem Rohr begrenzter Länge ein Feld innerhalb des Rohres

erzeugt. Dieses Feld ist am Ende des Rohres am größten und nimmt zur Mitte hin ab. Daher wird für ein Rohr mit großem Längen/Durchmesser-Verhältnis im Zentrum des Rohres kein meßbarer Effekt der Kornmagnetisierung vorhanden sein. Das über APS hergestellte Rohr hat ein geringeres Längen/Durchmesser-Verhältnis als das über LPPS hergestellte Rohr, wodurch bei dem über APS hergestellten Rohr das Schirmungsfeld, bei Feldern größer als dem Sättigungsfeld, abzufallen scheint.

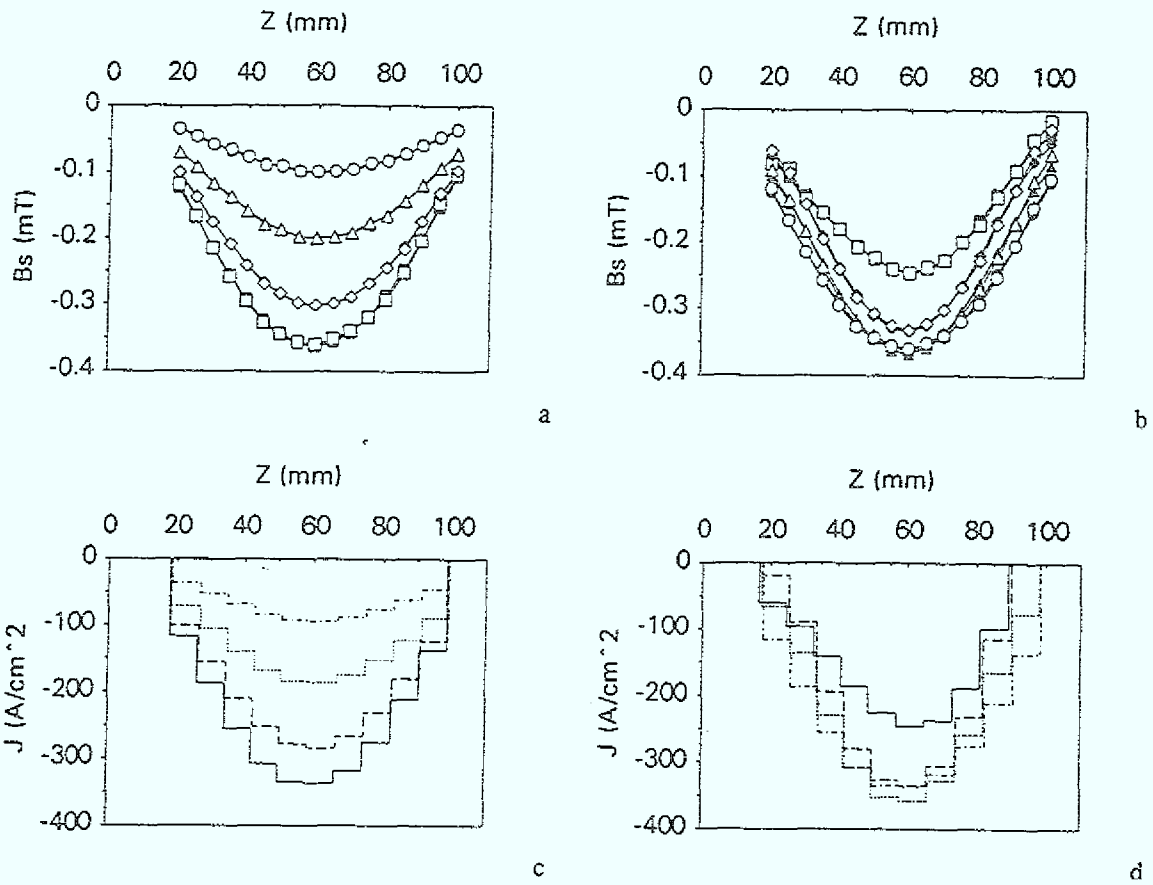


Abb. 99: Schirmungsfeldprofile und davon abgeleitete Stromdichtenprofile für das APS-Rohr, gemessen bei 77 K. (a,c) O, strichpunktiert: 0,1 mT; Δ, punktiert: 0,2 mT; ◊, gestrichelt: 0,3 mT; o, durchgezogen: 0,4 mT. (b,d) Δ, punktiert: 0,5 mT; ◊, gestrichelt: 0,7 mT; o, durchgezogen: 1,0 mT. Offene Symbole sind gemessen, geschlossene berechnet.

Abb. 100 zeigt das für mit QMG 2 schmelztexturierte Rohr Gefüge (YBaCuO auf CaSZ). Eine deutliche Textur und makroskopische Risse sind vorhanden. Typisch ist auch die Grenzflächenreaktion und die fast porenfreie Schicht. Am Rohrende konnten mehr Risse als in der Rohrmitte beobachtet werden. Die mit MT 2 auf Al_2O_3/YSZ schmelztexturierten Schichten weisen eine erhöhte Rißanzahl und -breite auf. Die Schicht ist nicht so dicht wie die mit QMG 2 texturierte und weist eine deutlich schlechtere Haftung zum Substrat auf (Abb. 101). Dies wird durch die schlechtere Anpassung der thermischen Dehnung zwischen

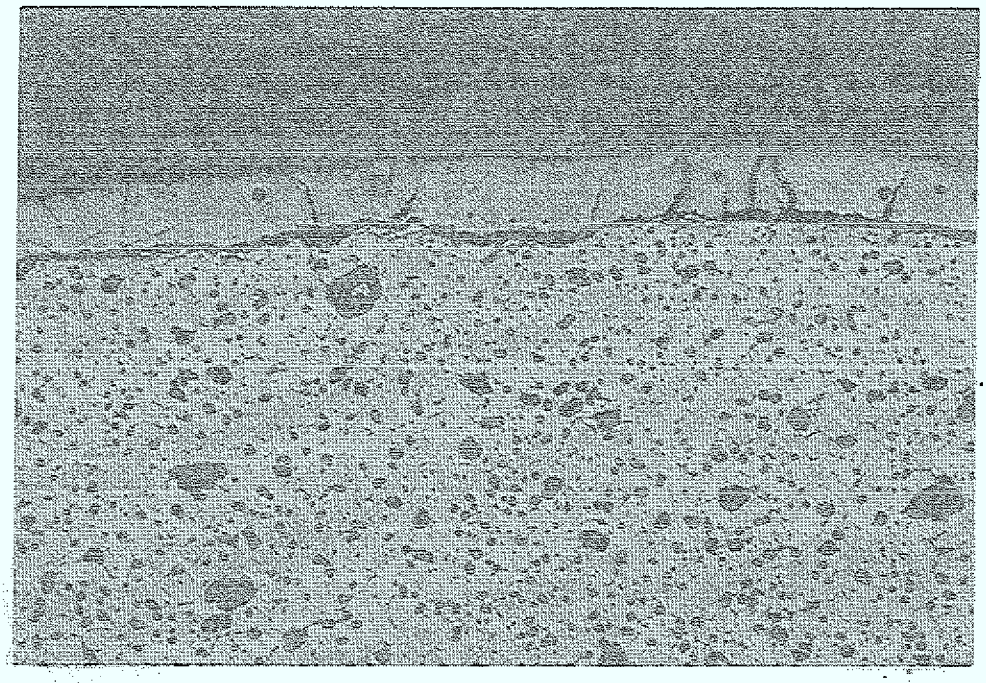


Abb. 100: Querschliff der auf CaSZ mit QMG 2 schmelztexturierten YBaCuO-Schicht.

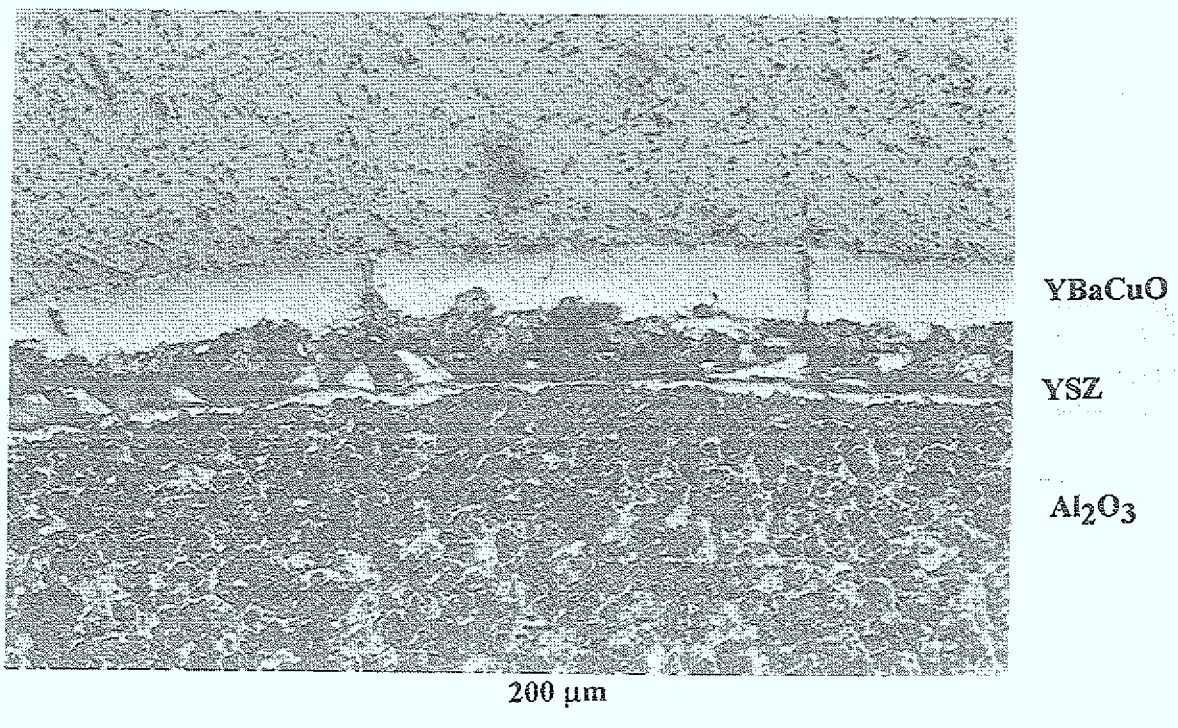


Abb. 101:Querschliff der auf Al_2O_3 mit YSZ Diffusionsbarriere schmelztexturierten YBaCuO-Schicht.

Al_2O_3 und YBaCuO gegenüber CaSZ und YBaCuO verursacht. Die maximale Schirmung im Zentrum des QMG 2 Rohres beträgt 0,15 mT bei 77 K, was dem dreifachen des Erdmagnetfeldes entspricht. Die davon abgeleitete kritische Stromdichte beträgt 75 A/cm^2. Das bei dem mit MT 2 auf Al_2O_3/YSZ maximal schirmbare Feld ist mit 0,05 mT deutlich kleiner, was einer kritischen Stromdichte von 28 A/cm^2 entspricht.

11.1.1. Bewertung

Die durchgeführten Messungen zeigen, daß besonders die APS Schichten bei Verwendung eines entsprechenden Substrat-Schichtverbundes für praktische Anwendungen, so zur Schirmung von Erdmagnetfeldern und Feldern, die durch elektrische Anlagen (~10^{-4} T) verursacht werden, ausreichende Eigenschaften aufweisen. Die Arbeiten zu den LPPS-Schichten waren zum Zeitpunkt dieser Messungen noch nicht so weit fortgeschritten, daß die optimierten Spritz- und Nachbehandlungsbedingungen zur Herstellung der Schirmkörper verwendet wurden. Eine deutliche Verbesserung ist mit diesen Spritzparametern zu erwarten, was auch für planare Schichten gezeigt wurde. Für eine genauere Charakterisierung des Schirmungsverhalten bei 77 K (Detektion von Feldern im Bereich 10^{-10} T) sind Messungen mit HTSL SQUID-Sensoren erforderlich. Das bislang größte abgeschirmte Feld bei Vollmaterial bei 77 K beträgt 0,2 T, was mit kleinen, über den QMG-Prozeß hergestellten Zylindern erreicht wurde /Sas92/. Anhand der auf dem CaSZ-Rohr schmelztexturierten 123-Schicht ist gezeigt worden, daß die mit plasmagespritzten schmelztexturierten 123-Dickschichten schirmbaren Felder etwa 3 Größenordnungen geringer sind.

Auch kompliziert geformte Körper mit kleinen Krümmungsradien können beschichtet und unterhalb des Schmelzpunktes rißfrei nachbehandelt werden. Entscheidend ist die Auswahl der Substrate. Mit der Kombination austenitisches Stahlsubstrat und MeCrAlY-Haftgrund können Nachbehandlungstemperaturen verwendet werden, die eine ausreichende Rückbildung des $YBa_2Cu_3O_7$ ermöglichen. Zusätzlich weist diese Kombination die erforderliche gute Anpassung an die thermische Ausdehnung der 123-Phase an. Durch die metallischen Substrate wird eine verbesserte mechanische Stabilität erreicht, was bei $YBa_2Cu_3O_7$ Vollmaterial mit den geringen mechanischen Festigkeiten ein großes Problem darstellt. Bei Kenntnis der erforderlichen Parameter ist das Verfahren, mit der sich der geforderte Formkörper direkt durch die Beschichtung von kostengünstigem Konstruktionsmaterial herstellen läßt, einfach durchführbar. Die Abmessung der zu beschichtenden Formkörper ist nur durch die Temperaturhomogenität des für die Nachbehandlung benötigten Ofens begrenzt. Die Herstellung großflächiger Schichten in planarer Modulbauweise, als auch kurvig geformter Flächen, wie in Abb. 102 als Designvorschlag von magnetischen Schirmungskörpern zur Schirmung magnetischer Felder für biomagnetische Messungen gezeigt, ist mit dem Plasmaspritzen möglich.

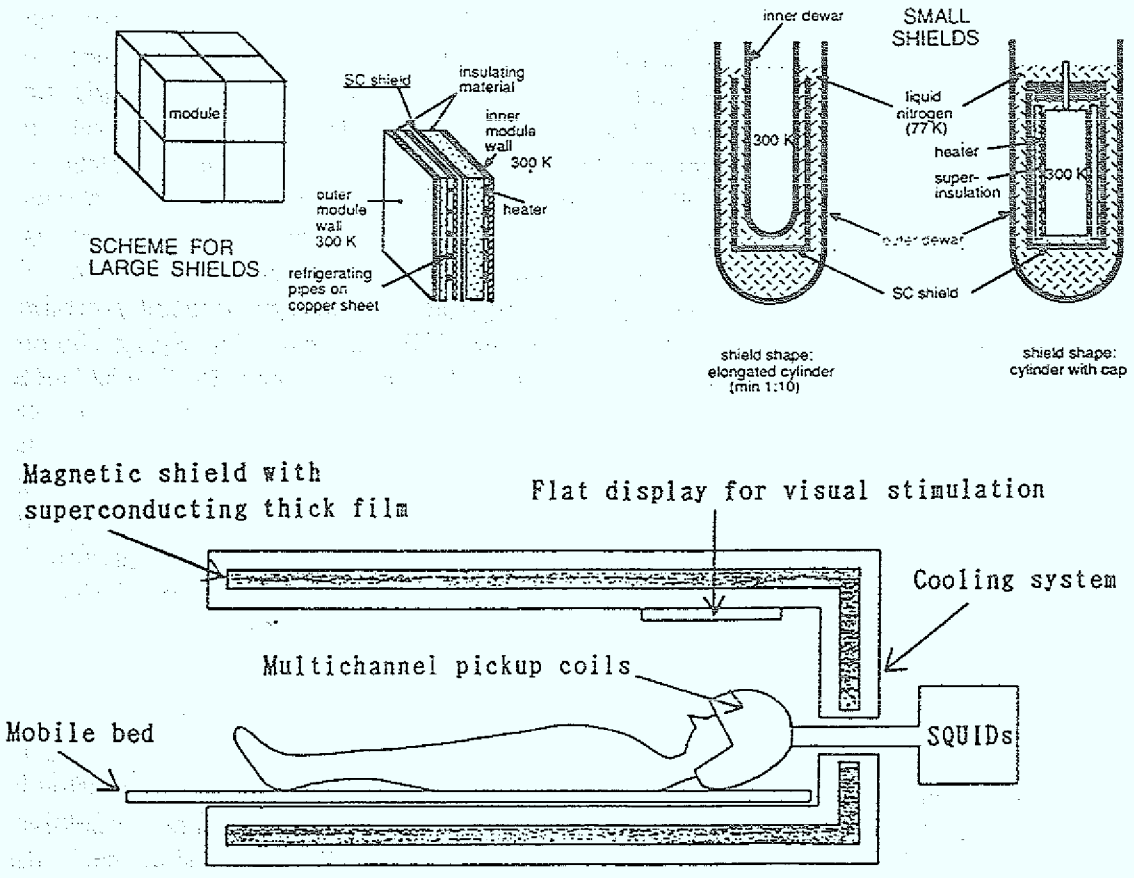


Abb. 102: Oben: Technisches Design möglicherHTSL Schirmungskörper unter Berücksichtigung einer Arbeitstemperatur von 300 K. Links: Modulbauweise zur Herstellung großer Flächen. Rechts: Zylindrische Körper, anwendbar bei kleinen Flächen /Pav92/. Unten: Möglicher Aufbau zur Messung der magnetischen Felder des menschlichen Gehirns /Yos93/.

Zuzsätzlich gibt es verschiedene Möglichkeiten zur Verbesserung der Schirmungswirkung von HTSL-Zylindern, so das Übereinanderlagern zweier supraleitender Zylinder /Ito92/. Das die magnetische Schirmung ein interessantes Anwendungsgebiet der HTSL ist, zeigt die gerade in den letzten 2 Jahren angestiegene Anzahl an Literaturbeiträgen. Auf verschiedene Meßsysteme zur Charakterisierung der Schirmungseigenschaften, andere Möglichkeiten zur Herstellung von praktisch verwendbaren HTSL-Schirmungssystemen und den Einfluß der Probengeometrie auf die Schirmwirkung sei auf die Literatur verwiesen /Ham70, Cha91, Hos91, Nor91, Ohs91, Ito92, Mat92, Pav92, Sas92, Tsu92, Fuj93, Hem93, Yos93, Pav93/.

12. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden $YBa_2Cu_3O_7$- und $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Dickschichten über Plasmaspritzen hergestellt. Dabei wurde gezeigt, wie die Mikrostruktur und die supraleitenden Eigenschaften dieser Dickschichten von der Prozeßführung abhängig sind. Die wichtigsten Verfahrensparameter des Herstellungsprozeßes -das Spritzpulver, der eigentliche Spritzprozeß, die Nachbehandlung und das Substratmaterial-, welche die Qualität der Spritzschichten beeinflußen, wurden ausgehend von früheren Arbeiten untersucht und weitgehend optimiert. Große Fortschritte wurden dabei mit den plasmagespritzten $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Dickschichten erzielt. Dabei wurde ein für plasmagespritzte Dickschichten neues (Niedertemperatur-) Flüssigphasensinterverfahren entwickelt, welches nur aufgrund der spezifischen Mikrostruktur der Spritzschichten möglich ist. Es basiert auf Ergebnissen, die mit schmelzgegossenen $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Formkörper erzielt wurden /Boc89/ und könnte auch für die Nachbehandlung von abgeschreckten $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Schmelzen (Glas-Keramik Route /Zhe89/) von großer Bedeutung sein. Die so hergestellten Dickschichten zeigen trotz der Flüssigphase eine hohe Formkonstanz und sind somit auch für nicht planare Geometrien geeignet. Für die $YBa_2Cu_3O_7$-Dickschichten konnte gezeigt werden, daß mit dem Plasmaspritzen bei Einhaltung entsprechender Prozeßparameter magnetische Abschirmungskörper hergestellt werden können, die praktischen Anforderungen genügen und die Möglichkeit aufweisen, kommerziell verwendet zu werden.

Der Spritzprozeß, bei dem das Ausgangspulver aufgeschmolzen wird, muß unabhängig von der untersuchten Verbindung auf das vorliegende Spritzpulver abgestimmt sein, um selektives Abdampfen der Elemente Cu und Bi zu kontrollieren. Entscheidenden Einfluß hat dabei die Plasmaleistung, wobei ein eindeutiger Zusammenhang zwischen selektivem Abdampfen und Spritzleistung aufgezeigt worden ist. Die Schichten sind nach dem Spritzprozeß mehrphasig und benötigen daher eine thermische Nachbehandlung. Ob diese Nachbehandlung zu einem homogenen, annähernd einphasigen Gefüge führt, hängt von der Mikrostruktur der Spritzschichten ab.

Beim $YBa_2Cu_3O_7$ wirkt sich der Einfluß der Spritzatmosphäre bei Nachbehandlungen unterhalb des Schmelzpunktes entscheidend auf die Qualität der Spritzschichten aus. Eine ausreichende Umsetzung zu $YBa_2Cu_3O_7$ nach der Nachbehandlung kann nur bei Anwesenheit von Sauerstoff in der Spritzatmosphäre erreicht werden. Die im Niederdruckbereich in Argonatmosphäre gespritzten Schichten weisen bei gleicher Nachbehandlung deutlich schlechtere Eigenschaften auf, als die im Niederdruckbereich (60 mbar) an normaler Atmosphäre gespritzten Schichten. Die intrakristallinen Eigenschaften der APS-Schichten (1000 mbar Luft) sind mit denen der bei niedrigen Drücken an normaler Atmosphäre gespritzten Schichten vergleichbar, wobei die Dichte der mit dem Niederdruckverfahren hergestellten Schichten jedoch höher ist.

Für die Nachbehandlung unterhalb des Schmelzpunktes hat sich ein genau der Spritzpulverstöchiometrie entsprechendes Pulver als am geeignetesten erwiesen. Überschüsse an Cu und Ba führen bei dem verwendeten, sintertechnisch hergestellten Spritzpulver zu einer verstärkten Bildung von isolierenden Phasen an den Korngrenzen und zu einer deutlichen Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften.

Nur die auf Nickelsubstraten hergestellten Schichten konnten bis zu Temperaturen von 980°C ohne schichtzerstörende Reaktionen nachbehandelt werden. Bei diesen

Temperaturen kommt es aufgrund von Flüssigphasensintervorgängen zu starkem Kornwachstum. Diese Schichten weisen bessere Eigenschaften auf, als auf gleichem Substrat bei niedrigeren Temperaturen von 950°C nachbehandelte Schichten. Das Tc,0 der Schichten auf den Nickelsubstraten ist mit etwa 85 K, im Vergleich zu auf Nickelsubstraten mit einer $BaTiO_3$-Zwischenschicht hergestellten Schichten, die ein Tc,0 von 90,5 K aufweisen, erniedrigt.

Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen wurde die gute Eignung chromhaltiger Substrate festgestellt /Spl93/. Diese Substrate (z. B. Inconel oder MeCrAlY) können jedoch nur bis zu Nachbehandlungstemperaturen unterhalb des peritektischen Schmelzpunktes $YBa_2Cu_3O_7$+CuO $\Rightarrow$ Y_2BaCuO_5+Schmelze verwendet werden (962°C/O_2, 933°C an Luft), da es sonst aufgrund von Cr-Diffusion und der auch schon bei Splittgerber beschriebenen $BaCrO_4$-Bildung zu einer Schichtzerstörung kommt. Eine Nachbehandlung bei 950°C in Sauerstoff führt bei diesen Schichten zu Eigenschaften, die mit denen von gutem, gesintertem Vollmaterial vergleichbar sind. Die Verwendung von austenitischem Stahl als Substrat mit einer MeCrAlY (Me = Ni,Co) Zwischenschicht ist dabei, unter anderem auch aus kommerziellen Gesichtspunkten, eine geeignete Schicht-Substrat Kombination. Die NiCoCrAlY-Schicht zeigt eine gute Anpassung an die thermische Dehnung der 123-Phase, wirkt als Haftvermittler für die 123-Schicht und verhindert, bei Einhaltung der Temperaturgrenze, eine Eisendiffusion aus dem Substrat während der thermischen Nachbehandlung.

Für die Schmelztexturierung der 123-Phase existiert kein geeignetes metallisches Substratmaterial. Daher wurden keramische Zwischenschichten, die zwischen dem metallischen Substrat und dem Supraleiter aufgetragen wurden, auf ihre Eignung untersucht. Die hier untersuchten Zwischenschichten, die teilweise auch als Substrate für die Dünnschichttechnik verwendet werden, wiesen aufgrund der Reaktion mit der agressiven BaCuO-Schmelze sämtlich eine schlechtere Eignung auf, als das im weiteren verwendete stabilisierte ZrO_2. Bei den Reaktionen an der Grenzfläche ist jeweils das BaO die reaktivste Komponente und bildet binäre Phasen, wie z.B. die perovskitischen $BaCeO_3$- und $BaZrO_3$-Phasen bei Verwendung von ZrO_2 oder CeO_2, was in Abhängigkeit von der Reaktionszeit eine Zersetzung der 123-Schicht in die Reaktionsprodukte Y_2BaCuO_5 und CuO zur Folge hat. Bei Verwendung von Zwischenschichten die keine merkliche chemische Reaktion mit der BaO-Komponente aufweisen, wie z. B. MgO und Ba_2TiO_4, kommt es zu einer physikalischen Schichtzerstörung, bei welcher die Schmelze die vorher dichte Schicht durchdringt und mit dem metallischen Substrat in Kontakt kommt.

Die mit einer stabilisierten ZrO_2-Zwischenschicht schmelztexturierten $YBa_2Cu_3O_7$-Schichten konnten bei geeigneten Parametern bis zu einigen mm mit der a,b-Ebene parallel zum Substrat orientiert werden. Diese orientierten Bereiche wurden jedoch von beliebig zum Substrat orientierten Bereichen unterbrochen. Dies ist typisch, wenn Abkühlgeschwindigkeiten von mehr als 1-2°C/h gebraucht werden. Bei Verwendung derartig langsamer Abkühlzeiten wird die $YBa_2Cu_3O_7$-Schicht bei den für Plasmaspritzschichten üblicherweise verwendeten Schichtdicken von 500 µm aufgrund der geschilderten Grenzflächenreaktion vollständig zerstört. Durch die schlechte Anpassung der thermischen Dehnung zwischen dem stabilisierten ZrO_2 und der 123-Phase treten starke Zugspannungen während der Abkühlphase auf. Diese werden durch das Kornwachstum der 123-Phase nach der Schmelzbehandlung noch verstärkt. Die Spannungen bewirken eine interkristalline und transkristalline Rißbildung, was die kritische Stromdichte auf Werte von weniger als 100 A/cm^2, im Vergleich zu einigen 10^4 A/cm^2 bei texturiertem Vollmaterial

ohne Substrateinfluß, entscheidend reduziert. Durch Zusätze an Silber und Y_2BaCuO_5 konnten die Risse der Dickschichten reduziert, aber nicht ausgeschaltet werden, was nur eine geringfügige Verbesserung der kritischen Stromdichte bewirkt. Jedoch kann auch 123-Vollmaterial derzeit nur bis zu Probenabmessungen von maximal 5 cm texturiert werden, was natürlich zur Herstellung von Kabeln oder Bändern nicht ausreicht /Mur93/.

Abschließend wurden HTSL-Prototypen zylindrischer Geometrien hergestellt. Bei Verwendung dieser Prototypen als magnetische Abschirmkörper wurde für die unterhalb des Schmelzpunktes nachbehandelten $YBa_2Cu_3O_7$-Spritzschichten gezeigt, daß sie zur Schirmung kleiner, niederfrequenter Felder -so z.B für biomagnetische Messungen- ausreichende Eigenschaften aufweisen. Im Falle der Herstellung komplexer, großvolumiger Körper für solche Niedrigstromanwendungen sind die thermischen Spritzverfahren wohl konkurrenzlos.

Im Gegensatz zur 123-Phase kann die $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$-Phase auch mit mehrpasigem Spritzpulver veränderter Stöchiometrie, in dieser Arbeit mit $Bi_3Sr_2CaCu_2O_x$-Stöchiometrie, bei geeigneter Nachbehandlung annähernd phasenrein hergestellt werden. Entscheidend ist wieder die genaue Abstimmung der Spritzleistung auf die selektiven Bi-Verluste. Die Elementverteilung ist unabhängig von dem verwendeten Spritzpulver nach dem Spritzen sehr inhomogen.

Obwohl sich die Phasenzusammensetzung der mit phasenreinem 2212-Pulver und dem mehrphasigen Pulvern hergestellten Spritzschichten deutlich voneinander unterscheidet, weisen diese bei der thermischen Nachbehandlung eine fast identische Phasenbildung auf. Die Nachbehandlung unterhalb des inkongruenten Schmelzpunktes bewirkt nur eine unvollständige Umsetzung zur 2212-Phase. Diese Schichten zeigen maximal ein Tc,0 von 60 K mit einem breiten supraleitenden Übergang. Gegenüber früheren Untersuchungen von Splittgerber wurde jedoch durch Veränderung der Haltezeit und der Spritzbedingungen das Tc,0 um etwa 20 K erhöht /Spl93/.

Weitere Verbesserungen waren nur durch Veränderung der Nachbehandlungsbedingungen möglich. Es wurde ein zweistufiger Flüssigphasensintervorgang entwickelt, bei dem ein Reaktionsmechanismus und eine Phasenbildung analog dem melt-cast Verfahren abläuft /Boc89/. Durch Ausnutzung des Eutektikums $Bi_2(Sr,Ca)_3O_6$-Cu_2O (bei etwa 750°C) konnten die bei normalen Sintervorgängen vorhandene 2201-Phase und Sr,Ca-Cuprate verbessert zur 2212-Phase umgesetzt werden. Dieser Vorgang bewirkt ein deutliches Kornwachstum und einen verbesserten Kornkontakt. Bei Schichtdicken von 100-500 µm, wie sie beim Plasmaspritzen üblich sind, tritt dieses Eutektikum bei einer Nachbehandlung an Luft nicht auf, da es durch vorzeitige Oxidation zu Phasenänderungen kommt. Daher muß die thermische Behandlung bis zu der eutektischen Reaktion unter Sauerstoffabschluß mit anschließender Temperaturerhöhung unter Luftzugabe erfolgen, um die erwünschten Reaktionen ablaufen zu lassen. Mit diesem Verfahren ließen sich Schichten herstellen, die eine ähnliche Mikrostruktur und Eigenschaften wie die nach dem melt-cast Verfahren hergestellten Formkörper aufweisen. Die Schichten zeigen bei diesem Flüssigphasensintervorgang eine vollständige Volumen- und Formbeständigkeit auf. Für die Flüssigphasenreaktionen sind Silbersubstrate oder Zwischenschichten erforderlich. Das Tc,0 liegt mit etwa 78 K etwa 10 K unterhalb von dem mit den melt-cast Proben erzieltem Wert. Hier liegt noch weiteres Entwicklungspotential.

Die Schmelztexturierung, also die definierte Abkühlung von Temperaturen oberhalb des inkongruenten Schmelzpunktes der 2212-Phase, wird bestimmt durch die

Maximaltemperatur und die Abkühlgeschwindigkeit. Durch eine maximale Temperatur von etwa 890-900°C, Abkühlgeschwindigkeiten von 2-10 °C/h und mit einer zusätzlichen Nachbehandlung bei 850°C ist eine fast vollständige Umsetzung der vorher mehrphasigen Schicht zur 2212-Phase erreicht. Es wurde gezeigt, daß eine Erhöhung der maximalen Temperatur auf > 900°C zu einer deutlichen Erhöhung der Korngröße und der Quantität der Bi-freien Phasen führt, die im folgenden Abkühl- und Nachbehandlungsvorgang nur unvollständig zur 2212-Phase umgesetzt werden können.

Die erzielten Texturen der 2212-Phase sind abhängig von der Schichtdicke. Eine Dicke kleiner 60 µm und ein beidseitiger Silberkontakt verbessern in Übereinstimmung mit Literaturergebnissen den Grad der Textur. Eine Silberdiffusion in die Schicht wurde festgestellt. In unmittelbarer Nachbarschaft zum Silbersubstrat wurde die beste Textur beobachtet. Mit derartig geringen Schichtdicken ließen sich aber aufgrund der Oberflächenrauhigkeit der Spritzschichten und des sandgestrahlten Substrats keine homogenen Schichten herstellen.

Bei den typischen Plasmaspritzschichtdicken von 120-500 µm wurde eine maximal 20 µm breite Textur beobachtet. Diese beschränkt sich auf die Oberfläche und die Grenzfläche zum Substrat. Das Tc,0 liegt mit etwa 85 K deutlich über den mit dem konventionellen Sinterverfahren erzielten Werten. Die Stromdichtewerte sind im Vergleich zu den über das powder-in-tube Verfahren hergestellten Schichten gering. Mit einer Veränderung der Oberflächenrauhigkeit durch Verwendung von feinkörnigem, homogenem Spritzpulver könnten sich möglicherweise auch durchgehend texturierte Schichten mit Schichtdicken von weniger als 60 µm herstellen lassen, was eine entscheidende Verbesserung der Stromdichten bewirken könnte.

Die schmelztexturierten und über das Flüssigphasensintern hergestellten 2212-Schichten weisen das Potential zu verschiedenen Anwendungen auf, für die auch die schmelzgegossenen Formkörper von HOECHST eingesetzt werden, so z.B. magnetische Abschirmung und Strombegrenzung. Der gute Kontakt mit dem Silbersubstrat und die Silberdiffusion sind geeignet, den Supraleiter-Silber Kontaktwiderstand zu reduzieren, was beispielsweise für die Anwendung als Strombegrenzung wichtig ist. Auch eine Herstellung von Silber-2212-Silber Bändern in Form von Multilagen ist denkbar. Ob so hergestellte Bänder jedoch eine Konkurrenz zu den über das powder-in tube Verfahren hergestellten Bändern sind, hängt unter anderem entscheidend von den Kosten ab. Ein Einsatz der 2212-Bänder als Stromkabel bei 77 K ist, aufgrund der deutlichen Reduzierung der kritischen Stromdichte schon bei kleinen Magnetfeldern, derzeit nicht realistisch.

13. Literaturverzeichnis

/Agf 91/ AGF-Forschungsthemen 4, 14 (1991): Supraleitung. Herausgeber: Arbeitsgemeinschaft der Großforschungseinrichtungen, Petersberg Verlag Königswinter.

/Alf 88/ N. McN. Alford, J. D. Birchall, W. J. Clegg, M. A. Harmer, K. Kendall, J. of Mat. Science 23, 761 (1988).

/Alf 91/ N. McN. Alford, T. W. Button, M. J. Adams, S. Hedges, B. Nicholson, W. A. Philips, Nature 349, 680 (1991).

/Alm 88/ D. Almond, Proceedings of 1st Plasma-Technik-Symposium, 3, 125 (1988).

/Are 91/ R. H. Arendt, M. F. Garbauskas, C. A. Meyer, F. J. Rotella, J. D. Jorgensen, R. L. Hitterman, Physica C 182, 73 (1991).

/Asa 92/ T. Asano, Y. Tanaka, M. Fukutomi, K. Komori, K. Inoue, H. Maeda, M. Yoshikawa, M. Naitoh, IEEE Trans. Magn., 28, 384 (1992).

/Ase 88/ T. Aselage, K. Keefer, J. Mater. Res. 3, 1279 (1988).

/Ast 88/ A. Asthana, P. D. Han, L. M. Falter, D. A. Payne, G. C. Hilton, D. J. Van Harlingen, Appl. Phys. Lett. 53, 799 (1988).

/Bar 90/ G. Barbezat, G. J. Moens, St. Siegmann, Technische Rundschau Sulzer 4, 4 (1990).

/Ber 93/ C. P. Bergmann, Thermische Spritzkonferenz 1993, DVS-Berichte 152, 114 (1993), Herausgeber: Deutscher Verlag Schweißtechnik GmbH, Düsseldorf.

/Bed 86/ J. G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Phys. B Cond. Matter, 64, 189 (1986).

/Boc 89/ J. Bock, E. Preisler, Solid State Commun. 72, 453 (1989).

/Bra 92/ E. H. Brandt, Phys. Bl. 48, 737 (1992).

/Bri 77/ R. M. Brick, A. W. Pense R. B. Gordon, Structure and properties of Engenieering Materials, 4 th ed. McGraw-Hill, New York (1977).

/Bro 89/ H. D. Brody, J. S. Haggerty, M. J. Cima, M. C. Flemings, R. L. Barns, E. M. Gyorgy, D. W. Johnson, W. W. Rhodes, W. A. Sunder, R. A. Laudise, J. of Crystal Growth 96, 225 (1989).

/Bry 87/ H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher, Adv. Ceram. Mater. 2, 640 (1987).

/Bry 91/ H. M. O'Bryan, Thermochimica Acta 174, 223 (1991).

/Buc 88/ R. G. Buckley, J. L. Tallon, I. W. Brown, M. R. Presland, N. Flower, P. W. Gilberd, M. Bowden, N. B. Milestone, Physica C 156, 629 (1988).

/Buc 91/ W. Buckel, Superconductivity-Fundamentals and Applications, VCH-Verlagsgesellschaft mbH Weinheim (1993).

/Cav 89/ R. J. Cava, J. J. Krajeweki, W. F. Peck, B. Batlogg, L. W. Rupp, R. M. Fleming, A. C. W. P. James, P. Marsh, Nature **338**, 328 (1989).

/Cha 88/ P. E. Chandler, Paper 93 der International Thermal Spray Conference '89 in London (1989).

/Cha 91/ R. Chandra, A. K. Gupta, N. Khare, V. S. Tomar, S. K. Arora, V. N. Ojha, B. S. Khurana, S. Singh, B. K. Das, IEEE Trans. Mag., **27**, 2210 (1991).

/Che 89/ C. T. Cheung, E. Ruckenstein, J. Mater. Res. **4**, 1 (1989).

/Chn 89/ N. Chen, D. Shi, K. C. Goretta, J. Appl. Phys. **66**, 2485 (1989).

/Cho 91/ H. M. Chow, X. P. Jiang, M. J. Cima, J. S. Haggerty, H. D. Brody, M. C. Flemmings, J. Am. Ceram. Soc. **74**, 1391 (1991).

/Chu 91/ J. Chunlin, F. Zhanguo, Z. Guofan, Z. Guiyi, B. Weimin, Z. Zhongxian, G. Shuquan, Supercond. Sci. Technol. **4**, 49 (1991).

/Chu 93/ P. Chu, Nature **365**, 323 (1993).

/Cim 90/ M. J. Cima, X. P. Jiang, H. M. Chow, J. S. Haggerty, M. C. Flemings, H. D. Brody, R. A. Laudise, D. W. Johnson, J. Mater. Res. **5**, 1834 (1990).

/Cos91/ F. M. Costa, A. P. Goncalves, M. Almeida, J. M. Alves, M. M. Godinho, J. M. Vieira, Euro-Ceramics II, Volume 3: Electroceramics and Ceramics for Special Applications, 2301 (1991). Herausgeber: G. Ziegler, H. Hausner, Deutsche Keramische Gesellschaft e.V.

/Die 90/ D. R. Dietderich, B. Ullmann, H. C. Freyhardt, J. Kase, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1100 (1990).

/Dub 90/ D. Dube, B. Champagne, P. Lambert, Y. LePage, Mater. Letters **9**, 353 (1990).

/Dub 90A/ D. Dube, P. Lambert, B. Arsenault, B. Champagne **193/194**, 847 (1990).

/Dwi 91/ B. Dwir, B. Kellett, L. Mieville, D. Pavuna, J. Appl. Phys. **69**, 4433 (1991).

/Eib 90/ O. Eibl, Physica C **168**, 249 und 239 (1990).

/Els 93/ S. Elschner, J. Bock, H. Bestgen, Supercond. Sci. Technol. **6**, 413 (1993).

/Fen 92/ Y. Feng, K. E. Hautanen, Y. E. High, D. C. Larbalestier, R. Ray, E. E. Hellstrom, S. E. Babcock, Physica C **192**, 293 (1992).

/Fue 89/ K. Fueki, K. Kitazawa, K. Kishio, T. Hasegawa in /Rav89/.

/Fuj 93/ H. Fujimoto, T. Ban, T. Higuchi, H. Kamijo, K. Nemoto, K. Ohno, Preprint des Beitrages bei der International Cryogenic Materials Conference, 12-16 July 1993, Albuquerque, New Mexico, USA.

/Gar 91/ F. H. Garzon, I. D. Raistrick, D. S. Ginley, J. W. Halloran, J. Mater. Res. **6**, 885 (1991).

/Gen 91/ J. Y. Genoud, T. Graf, A. Junod, D. Sanchez, G. Triscone, J. Muller, Physica C **177**, 315 (1991).

/Gin 90/ P. McGinn, W. Chen, N. Zhu, M. Lanagan, U. Balachandran, Appl. Phys. Lett. **57**, 1455, (1990).

/Gro 89/ W. A. Groen, D. M. de Leeuw, Physica C **159**, 417 (1989).

/Gui 91/ M. R. DeGuire, N. P. Bansal, D. E. Farrell, V. Finan, C. J. Kim, B. J. Hills, C. J. Allen, Physica C **179**, 333 (1991).

/Ham 70/ W. O. Hamiliton, Revue de Physique Appliquee, **1**, 41 (1970).

/Haz 88/ R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. J. Angel, N. L. Ross, L. W. Finger, C. G. Hadidiacos, D. R. Veblen, P. J. Heaney, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, Z. J. Huang, L. Gao, J. Bechtold, C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **60**, 1174 (1988).

/Hei 89/ K. Hein, J. Tenbrink, M. Thöner, Appl. Phys. Lett. **55**, 2441 (1989).

/Hem 93/ H. Hemmes, M. Smithers, T. Kachlicki, Universität Twente, Brite Euram Vertragsnummer: BREU-0124, Fortschrittsbericht 28. 2. 93.

/Hew 88/ E. A. Hewatt, P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chailloet, J. L. Hodeau, M. Marezio, Physica C **168**, 249 (1988).

/Hoe 91/ H. E. Hoenig, Physik in unserer Zeit **1**, 20 (1991).

/Hos 91/ K. Hoshino, H. Ohta, E. Sudoh, K. Katoh, S. Yamazaki, H. Takayama, H. Takahara, M. Aono, IEEE Trans. Mag., **27**, 2202, (1991).

/Hro 91/ M. Hrovat, S. Bernik, D. Kolar, K. Hrncir, V. Skacel, J. Pokorny, R. Kuzel, in High-Temperature Superconductors - Materials Aspects **1**, 435 (1991). Herausgeber: H. C. Freyhardt, R. Flükiger, M. Peukert. Verlag DGM Informationsgesellschaft mbH, Oberursel.

/Hu 92/ D. Hu, W. Paul, J. Rhyner, Physica C **200**, 359 (1992).

/Ima 90/ Imanaka, F. Saito, H. Imai, G. Adachi, M. Yoshikawa, K. Okuda, J. Appl. Phys. **67**, 915 (1990).

/Ito 92/ M. Itho, in Advances in High Temperature Superconductivity, Herausgeber: R. S. Gonnelli, E. Mezzettie, World Scientific, Singapore, 232 (1992).

/Jäg 91/ D. Jäger, persönliche Mitteilungen.

/Jin 88/ S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht, H. D. Keith, Appl. Phys. Lett. **52**, 2074 (1988).

/Jac 91/ D. M. Jacobson, H. Albrecht, Vorträge auf dem EG-Vertragsworkshop der Hochtemperatursupraleiter, Projekt Nr. BE-3092-89, 2-3. November 1992, Straßburg, Frankreich.

/Jin 92/ S. Jin, G. W. Kammlott, T. H. Tiefel, S. K. Chen, Physica C **198**, 333 (1992).

/Jon 89/ T. E. Jones, P. M. Thibado, W. C. McGinnis, R. D. Boss, J. W. Schindler, S. Oseroff, Physica C **162-164**, 25 (1989).

/Jor 87/ 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, M. S. Kleefisch, Phys. Rev. B **36**, 3608 (1987).

/Jor 90/ J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, W. K. Kwok, Phys. Rev. B 41, 1863 (1990).

/Kam 90/ G. W. Kammlott, T. H. Tiefel, S. Jin, Appl. Phys. Lett. 56, 2459 (1990).

/Kar 88/ J. Karthikeyan, K. P. Sreekumuar, M. B. Kurup, P. V. Anantapadmanabhan, D. S. Patil, N. Venkatramani, V. K. Rohatgi, J. Phys. D: Appl. Phys. 21, 1246 (1988).

/Kar 90/ J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Kaldis, B. Bucher, E. Jilek, Physica C 160, 449 (1990).

/Kas 90/ J. Kase, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich, N. Irisawa, T. Morimoto, H. Maeda, Jpn. J Appl. Phys. 29, 1096 (1990).

/Kna 91/ W. Knaak, R. F. Singer in in High-Temperature Superconductors-Materials Aspects 1, 239 (1991). Herausgeber: siehe /Hro 91/.

/Kom 88/ T. Komatsu, R. Sato, K. Imai, K. Matusita, T. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys. 27, 550 (1988).

/Kon 88/ T. Konaka, I. Sanakawa, T. Matusura, T. Higashi, K. Ishihira, Jpn. J. Appl. Phys. 27, 1092 (1988).

/Kul 90/ P. Kulukarni, S. K. Kulukarni, A. S. Nigavekar, S. K. Agarwal, V. P. S. Awana, A. V. Narlikar, Physica C 166, 530 (1990).

/Lan 91/ C. Lang, B. Hettich, M. Schwarz, H. Bestgen, E. Elschner, Physica C 182, 79 (1991).

/Liu 91/ W. P. Liu, H. J. Bunge in High-Temperature Superconductors-Materials Aspects 2, 645 (1991). Herausgeber: siehe /Hro 91/.

/Lug 93/ E. Lugscheider, P. Jokiel, Metall, 3, 230 (1993).

/Mae 90/ A. Maeda, T. Yabe, S. Takebayashi, M. Hase, K. Uchinokura, Phys. Rev. Letters 41, 4112 (1990).

/Maj 92/ P. Majewski, H.-L. Su, B. Hettich, Adv. Mater. 4, 508 (1992).

/Mall 93/ W. Mallener, D. Stöver, Thermische Spritzkonferenz 1993, DVS-Berichte 152, 3 (1993), Herausgeber: Deutscher Verlag Schweißtechnik GmbH, Düsseldorf.

/Man 88/ J. Mannhart, P. Chaudhari, D. Dimos, C. C. Tsuei, T. R. McGuire, Phys. Rev. Letters 61, 2476 (1988).

/Mar 89/ S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Flemming, A. S. Cooper, Appl. Phys. Lett. 60, 72 (1989).

/Mat 88/ Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, S. Horiuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 27, 372 (1988).

/Mat 92/ H. Matsuba, A. Yahara, D. Irisawa, Supercond. Sci. Technol. 5, 432 (1992).

/Men 91/ R. L. Meng, Y. Y. Sun, P. H. Hor, C. W. Chu, Physica C 179, 149 (1991).

/Mir 93/ M. Mirnova, D. F. Lee, K. Salama, Physica C 211, 188 (1993).

/Miy 92/ M. Miyajima, T. Nakamoto, S. Nagaya, I. Hirabayashi, S. Tanaka, Supercond. Sci. Technol. 5, 292 (1992).

/Moi 89/ N. Mori, Y. Itoi, M. Okuyama, Jpn. J. Appl. Phys. 28, 239 (1989).

/Mol 93/ R. Chaouadi, J. Gedopt, H. Weyten, A. Buekenhoudt, J. Cornelis, Brite Euram Fortschrittsbericht von VITO in Mol 28. 2. 1993.

/Mor 89/ C. Moreau, L. Parent, S. Dallaire, B. Champagne, Surface and Coatings Technology 37, 305 (1989).

/Mor 89A/ D. E. Morris, C. T. Hultren, A. M. Markelz, J. Y. Wei, N. G. Asmar, J. H. Nickel, Phys. Rev. B 39, 6612 (1989).

/Mor 91/ T. Morimoto, J. Shimoyama, J. Kase, S. Kondoh, E. Yanagisawa, T. Matsubara, in High-Temperature Superconductors - Materials Aspects 1, 323 (1991). Herausgeber: siehe /Hro91/.

/Mot 89/ Y. Motoi, Y. Ikeda, H. Uwe, T. Sakudo, Physica C 162-164, 929 (1989).

/Mül 91/ P. Müller, M. Schubert, C. Rodig, G. Fuchs, K. Fischer, V. A. Mitrokhin, J. P. Radchenko, N. V. Polyakova, S. B. Nikischenko, Z. Metallkde. 82, 731 (1991).

/Mur 89/ M. Murakami, M. Morita, K. Doi, K. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 28, 1189 (1989).

/Mur 92/ M. Murakami, Supercond. Sci. Technol. 5, 185 (1992).

/Nag 91/ M. Nagoshi, T. Suzuki, Y. Fukuda, K. Terashima, Y. Nakanishi, M. Ogita, A. Tokiwa, Y. Synono, M. Tachiki, Phys. Rev. B 43, 10455 (1992).

/Nar 91/ P. K. Narwankar, M. R. Chandrachood, D. E. Morris, A. P. B. Sinha, Appl. Phys. Lett. 58, 651 (1991).

/Naz 91/ S. Nazare, P. Venugopal, PMI 23, 174 (1991).

/Nei 89/ R. A. Neiser, Dissertation, State University of New York, Stony Brook (1989).

/Nor91/ P. Norling, P. Svedlindh, S. Rudner, L. D. Wernlund, Supercond. Sci. Technol. 4, 423 (1991).

/Oh 90/ M.S. Oh, M. R. Notis, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 169, 1165 (1990).

/Ohs 91/ S. Ohshima, Y. Miura, K. Okuyama, in High-Temperature Superconductors-Materials Aspects 1, 429 (1991). Herausgeber: siehe /Hro91/.

/Oka 90/ T. Oka, F. Ogasawara, Y. Itho, M. Suganuma, U. Mitzutani, Jpn. J. Appl. Phys. 29, 1924 (1990).

/Oka 92/ T. Oka, Y. Itho, Y. Yanagi, H. Tanka, S. Takashima, Y. Yamada, U. Mizutani, Physica C 200, 55 (1992).

/Osa 91/ K. Osamura, W. Zhang, Z. Metallkde. 82, 408 (1991).

/Pau 91/ W. Paul, T. Baumann, Physica C 175, 102 (1991).

/Pav 92/ F. Pavese, D. Andreone, M. Bianco, S. 244 in siehe: /Ito92/.

/Pav 93/ F. Pavese, M. Bianco, D. Andreone, R. Cresta, P. Rellacati, Physica C 204, 1 (1993).

/Pen 89/ O. Pena, A. Dinia, C. Perrin, A. Perrin, M. Sergent, Physica C 162-164, 1215 (1989).

/Pha 92/ A. Q. Pham, A. Maignan, M. Hervieu, C. Michel, J. Provost, B. Raveau, Physica C 191, 77 (1992).

/Por 90/ J. L. Porter, T. K. Vethanayagam, R. L. Snyder, J. A. T. Taylor, J. Am. Ceram. Soc. 73, 1760 (1990).

/Rav 91/ B. Raveau, Crystal Chemistry of High-Tc Superconducting Copper Oxides, Springer-Verlag (1991).

/Ris 91/ G. A. Risch, M. T. Lanagan, W. Wu, K. C. Goretta, Mater. Letters 12, 291 (1990).

/Roh 90/ S. Rohr, G. Eckhart,, I. Bächer, U. Schläfer, L. Schneider, R. Müller, A. Teresiak, P. Verges, Modern Phys. Letters B 4, 717 (1990).

/Roh 91/ S. Rohr, U. Schläfer, A. Teresiak, J. Thomas, J. Edelmann, I. Bächer, P. Verges, C. Frenzel, G. Fuchs, G. Eckart, Z. Metallkde. 82, 492 (1991).

/Rot 88/ R. S. Roth, C. J. Rawn, F. Beech, J. D. Whitler, J. O. Andersson, in Ceramic Superconductors II, 13 (1988). Herausgeber M. F. Yan, American Ceramic Society, Westerville, OH (1988).

/Rot 89/ S. J. Rothmann, J. L. Routbort and J. E. Baker, Phys. Rev. B, 40, 8852 (1989).

/Sal 89/ K. Salama, V. Selvamanickam, L. Cao, K. Sun, Appl. Phys. Lett. 54, 2352 (1989).

/San 88/ I. Sanakawa, T. Konaka, T. Matsuura, K. Ishihara, Jpn. J. Appl. Phys. 27, 1083 (1988).

/Sas 92/ T. Sasaki, M. Tanaka, M. Morita, K. Miyamoto, M. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 1026 (1992).

/Sat 91/ R. Sato, T. Komatsu, K. Matusita, Physica C 190, 107 (1991).

/Sat 91A/ K. Sato, T. Hikata, H. Mukai, M. Ueyama, N. Shibuta, T. Kato, T. Matsuda, M. Nagata, K. Iwata, T. Mitsui, IEEE Trans. Magn. 27, 1231 (1991).

/Sha 89/ T. M. Shaw, S. L. Slinde, D. Dimos, R. F. Cook, P. R. Duncombe, C. Kroll, J. Mater. Res. 4, 248 (1989).

/Sch 90/ K. Schulze, P. Majewski, B. Hettich, G. Petzow, Z. Metallkde. 81, 836 (1990).

/Shi 90/ D. Shi, M. M. Fang, J. Akujieze, M. Xu, J. G. Chen, C. Segre, Appl. Phys. Lett. 57, 2606 (1990).

/Spl 93/ P. C. Splittgerber-Hünnekes, Dissertation, RWTH Aachen (1993).

/Sta 91/ P. Stastny, R. Kuzel, V. Skacel in High-Temperature Superconductors - Materials Aspects 1, 143 (1991). Herausgeber: siehe /Hro91/.

/Ste 93/ H. D. Steffens, H. Jenett, S. Bredendiek-Kämper,
Thermische Spritzkonferenz 1993, DVS-Berichte 152, 444 (1993),
Herausgeber: Deutscher Verlag Schweißtechnik GmbH, Düsseldorf.

/Str 92/ P. Strobel, J. C. Toledano, D. Morin, J. Schneck, G. Vacquier,
O. Monnereau, J. Primot, T. Fournier, Physica C 201, 27 (1992).

/Sul 88/ E. J. M. O'Sullivan et al., Appl. Phys. Letters 52, 1441 (1988).

/Swa 93/ W. D. Swank, J. R. Fincke, D. C. Haggard, J. Th. Spr. Techn. 2, 243 (1993).

/Tac 88/ K. Tachikawa, I. Watanabe, S. Kosuge, M. Kabasawa, T. Suzuki,
Y. Matsuda, Y. Shinibo, Appl. Phys. Lett. 52, 1011 (1989).

/Tak 88/ K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh, H. Asano, K. Masuda,
Jap. J. Appl. Phys. 27, 67 (1988).

/Tan 92/ N. X. Tan, A. J. Bourdillon, Y. Horan, H. Herman,
J. Therm. Spray Techn., 1, 71 (1992).

/Ten 89/ J. Tenbrink, M. Wilhelm, K. Heine, H. Krauth,
VDI-Berichte 733, VDI-Verlag Düsseldorf 399 (1989).

/Ten 91/ J. Tenbrink, M. Wilhelm, K. Heine, H. Krauth,
IEEE Trans. Magn. 27, 1239 (1991).

/The 75/ Thermophysical Properties of Matter, Thermal Expansion: Metallic Elements
and Alloys 12 (1975). Editor Y. S. Touloukian, IFI/Plenum, New York.

/Tsu 92/ K. Tsukamoto, M. Ishi, H. Shimojima, C. Yamagishi, M. Takata,
T. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 464 (1992).

/Ull 89/ J. E. Ullman, R. W. McCallum, J. D. Verhoever,
J. Mater. Res. 4, 752 (1989).

/Var 82/ A. Vardelle, M. Vardelle, P. Fauchais,
Plasma Chem. Plasma Process., 2, 225 (1982).

/Wan 90/ H. Wang, H. Herman, H. J. Wiesmann, Y. Zhu, Y. Xu, R. L. Sabatini,
M. Suenaga, Appl. Phys. Lett. 57, 2495 (1990).

/Web 91/ T. Weber, Dissertation, RWTH Aachen (1991).

/Web 92/ R. Weber, VDI Nachrichten, 24, 34 (1992).

/Wu 87/ M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. T. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao,
Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).

/Yan 93/ S. J. Yankee, B. J. Pletka, J. Th. Spr. Techn. 2, 271 (1993).

/Yos 88/ K. Yoshiara, K. Kagata, S. Yokoyama, T. Hiroki, H. Higuma, T. Yamazaki,
K. Nakahigashi, Jpn. J. Appl. Phys. 27, 1492 (1988).

/Yos 93/ S. Yoshizawa, Preprint des Beitrages bei der International Cryogenic
Materials Conference, 12-16 July 1993, Albuquerque, New Mexico, USA.

/Zan 88/ H. W. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang, G. Thomas,
Nature 331, 596 (1988).

/Zhe 89/ H. Zheng, R. Xu, J. D. Mackenzie, J. Mater. Res. 4, 911 (1989).

Abkürzungen

123:	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
1-2.2-3.6:	Spritzpulver der Zusammensetzung $YBa_{2.2}Cu_{3.6}O_x$
124:	$YBa_2Cu_4O_8$
211:	Y_2BaCuO_5
2201, 2111:	$Bi_2Sr_2CuO_6$; $Bi_2(Sr,Ca)CuO_6$
2212:	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$
2223:	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$
247:	$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$
3212:	Spritzpulver der Stöchiometrie $Bi_3Sr_2CaCu_2O_x$, oder Schichten die aus dem Spritzpulver der Stöchiometrie $Bi_3Sr_2CaCu_2O_x$ hergestellt sind
α:	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
AC:	Alternating Current
APS:	Atmosphärisches Plasmaspritzen
Bc:	Kritische magnetische Flußdichte
BiSrCaCuO:	Mehrphasige (meist Spritz-) Schicht zusammengesetzt aus Phasen im System Bi-Sr-Ca-Cu-O
Bint, Bi:	Magnetisches Feld innerhalb (eines Zylinders)
Bex, Ba:	Magnetisches Feld außerhalb (eines Zylinders)
Bs:	Magnetisches Schirmungsfeld
CaSZ:	CaO-stabilisiertes Zirkonoxid (5-Gew.% CaO)
DC:	Direct Current)
DTA:	Differentialthermoanalyse
EDX:	Energiedispersive Röntgenspektral(mikro)analyse
HTSL:	Hochtemperatursupraleiter
ICP/OES:	Induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissions-spektroskopie
IEV:	Institut für Energieverfahrenstechnick im Forschungszentrum Jülich
IPC:	Institut für Angewandte Physikalische Chemie im Forschungszentrum Jülich
IPS:	Inertgasplasmaspritzen
IR:	Infrarot

IWE I/II:	Institut für Werkstoffe der Energietechnik, Abteilung I/II im Forschungszentrum Jülich
Jc(B,T):	Kritische Stromdichte in Abhängigkeit von dem Magnetfeld, der Temperatur
λ:	Eindringtiefe
LPPS:	Niederdruckplasmaspritzen (low pressure plasma spraying)
MPMG:	Verfahren zur Schmelztexturierung (melt powder melt growth)
MTG:	Verfahren zur Schmelztexturierung (melt textured growth)
Niedrig-Z:	Elemente niedriger Ordnungszahl
P_{O_2}:	Sauerstoffpartialdruck
QMG:	Verfahren zur Schmelztexturierung (quench melt growth)
RBA:	Röntgenbeugungsanalyse
REM:	Rasterelektronmikroskop
R(T):	Temperaturabhängiger Widerstand
R_{300}/R_{100}:	Verhältnis des Widerstandes bei Raumtemperatur zum Widerstand bei 300 K
SE:	Seltene Erden
SLPM:	Standardliter pro Minute
Sm-123:	$SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
Tc,onset oder Tc,on:	Temperatur, bei welcher der Übergang vom metallischen in den supraleitenden Zustand beginnt
Tc,0 oder Tc,zero:	Temperatur, bei welcher der meßbare Widerstand erstmals null ist
TG:	Thermogravimetrie
Ts:	Schmelztemperatur
Y-123:	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
YBaCuO:	mehrphasige (meist Spritz-) Schichten zusammengestetzt aus Phasen des System Y-Ba-Cu-O
YSZ:	Y_2O_3-stabilisiertes ZrO_2 (bezieht sich auf Stabilisierungen von 6-8 Gew. % Y_2O_3)
ZCH:	Zentralabteilung für Chemische Analysen im Forschungszentrum Jülich

Danksagung

Die vorliegende Arbeit enstand während meiner Tätigkeit am Institut für Angewandte Werkstofforschung des Forschungszentrums Jülich (seit dem 1.07.93 umbenannt in Institut für Werkstoffe der Energietechnik II). Die Arbeit wurde weitestgehend im Rahmen des Brite-Euram Projektes der Vertagsnummer BREU-0124 durchgeführt. Für die Unterstützung, die Messungen, die Zusammenarbeit und die Arbeitsbesprechungen möchte ich allen Mitarbeitern des Projektes danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Rudolf Hecker für die Themenstellung, Betreuung und wohlwollende Förderung der Arbeit, sowie für die Übernahme des Korreferates. Herrn Prof. Dr.-Ing. Hansgeorg Förster danke ich für die kritische Durchsicht der Arbeit und für die Übernahme des Hauptreferates.

Herrn Dr. rer. nat. D. Stöver danke ich für die Betreuung der Arbeit, sowie für die zahlreichen Diskussionen, Ratschläge und Hilfestellungen. Für die Unterstützung bei der praktischen Durchführung und bei organisatorischen Fragen danke ich den Herren Dr.-Ing. H. P. Buchkremer, Dr.-Ing. W. Mallener und Dr. rer. nat. R. Vaßen.

Der reibungslose Ablauf der Plasmaspritzversuche wurde Dank der Unterstützung von Frau Dr.-Ing. D. Jäger und der Herren Dipl.-Ing. G. Romes und H. Adamietz ermöglicht. Für die Einweisung am REM danke ich Herrn Dr.-Ing. T. Serpekian. Frau H. Moitroux danke ich für die Mühe bei den Photoarbeiten.

Mein besonderer Dank gilt allen Doktoranden-Kollegen am Institut, besonders Dipl.-Phys. M. Hruschka und Dipl.-Ing. M. Koldewitz für die Durchsicht meiner Arbeit. Meinem ehemaligem Kollegen Herrn Dr.-Ing. H. Jansen und meiner Kollegin Frau Dr. rer. nat. P. C. Splittgerber-Hünnekes danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Hauses, sowie den Mitarbeitern der Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH), den Mitarbeitern am Institut für Werkstoffe der Energietechnik I (IWE I) und den Mitarbeitern am Institut für Angewandte Physikalische Chemie (IPC), die zum Gelingen der Arbeit beigtragen haben.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-3073
Juni 1995
ISSN 0944-2952