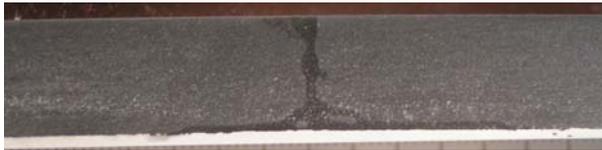




TECHNISCHE UNIVERSITÄT
MÜNCHEN
PHYSIK-DEPARTMENT

Einfluss einer Silberkontaktschicht auf das Belade- und Quenchverhalten von HTS-Bandleitern



**Dissertation
von
Jörg Handke**

Technische Universität München

Physikdepartment E10

Einfluss einer Silberkontaktschicht auf das Belade- und Quenchverhalten von HTS-Bandleitern

Jörg Handke

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:	Univ.-Prof. Dr. P. Vogl
Prüfer der Dissertation:	1. Univ.-Prof. Dr. H. Kinder, em.
	2. Univ.-Prof. Dr. R. Gross

Die Dissertation wurde am 28.05.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 14.10.2009 angenommen.

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	5
2.1	Eigenschaften von Supraleitern.....	5
2.1.1	Arten von Supraleitern.....	6
2.1.2	Aufbau von HTS der Klasse Re-123.....	10
2.1.3	Sauerstoffgehalt und Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften.....	12
2.1.4	Kritischer Strom und Übergang in die Normalleitung.....	16
2.2	Herstellung von HTS-Bandleitern der 2. Generation	19
2.2.1	Substrat und Herstellung einer Textur	20
2.2.2	Hochtemperatursupraleiter.....	24
2.2.3	Nachbeladung	27
2.2.4	Metallisierung.....	28
2.3	Verwendete Bandproben.....	29
2.4	Charakterisierungsmethoden	30
2.4.1	Kritische Temperatur	30
2.4.2	Kritischer Strom	31
2.4.3	Sauerstoffgehalt	35
2.5	Zusammenfassung	39
3	PROZESSOPTIMIERUNG DER SAUERSTOFFBELADUNG IM KONTINUIERLICHEN VERFAHREN	40
3.1	Anlagenkonzeption	41
3.2	Theoretische Betrachtung des Diffusionsvorgangs	44
3.2.1	Sauerstoffkonzentration $\alpha(p,T)$ in ReBCO.....	46
3.2.2	Diffusionskonstante D in ReBCO.....	48
3.3	Probenbeschreibung	52
3.4	Einfluss von Druck und Temperatur auf supraleitende Eigenschaften	54
3.4.1	Versuchsbeschreibung	54
3.4.2	Kritischer Strom	58
3.4.3	Kritische Temperatur	60
3.4.4	c-Achsenlänge	62
3.4.5	Interpretation der Ergebnisse	64

3.5	Einfluss weiterer Prozessparameter auf supraleitende Eigenschaften	70
3.5.1	Versuchsbeschreibung	70
3.5.2	Prozessgeschwindigkeit	75
3.5.3	Schichtdicke.....	78
3.5.4	Sauerstofffluss	82
3.6	Zusammenfassung	85
4	STABILISIERUNG SUPRALEITENDER BANDLEITER FÜR STROMBEGRENZER	87
4.1	Anwendung von HTS – Der Strombegrenzer	87
4.1.1	Konventionelle Verfahren zum Schalten von Strömen	88
4.1.2	Anforderungen an SSB	89
4.1.3	Ausführungen von SSB.....	90
4.1.4	Stand der Entwicklung von SSB	93
4.2	Das Hot-Spot Problem.....	95
4.3	Simulation des Schaltvorgangs in CC	101
4.3.1	Simulationsprogramm.....	101
4.3.2	Auswirkung eines Kontaktes zum Substrat auf die Quenchausbreitung ...	104
4.4	Herstellung eines Kontakts zum Substrat.....	112
4.4.1	Punktförmige Indiumkontakte auf Kurzproben.....	112
4.4.2	Indium-Randkontaktierung	113
4.4.3	Beschichten.....	116
4.5	Direkte Beobachtung des Quenchverhaltens.....	117
4.5.1	Probenherstellung	118
4.5.2	Versuchsbeschreibung	121
4.5.3	Vergleich unterschiedlicher Stabilisierung	126
4.6	Zusammenfassung	141
4.7	Ausblick – Die Zukunft der SSB.....	142
5	ECKPUNKTE DER ARBEIT	144
5.1	Sauerstoffbeladung im kontinuierlichen Verfahren	144
5.2	Stabilisierung supraleitender Bandleiter	145
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	147
	DANKSAGUNG.....	159

1 Einleitung

Vor fast 100 Jahren konnte durch Heike Kammerlingh-Onnes am Element Quecksilber zum ersten Mal eine supraleitende Phase nachgewiesen werden [73]. Supraleitung (SL), das bedeutet das vollständige Verschwinden des elektrischen Widerstands, ist ein quantenmechanisches Tieftemperaturphänomen und tritt in vielen Metallen (Hg, Pb, Nb,...), Legierungen (NbTi, Nb₃Sn,...) und anderen Verbindungen auf. Für die meisten Materialien ist sie jedoch auf Temperaturen nahe des absoluten Nullpunkts (0K = -273,15°C) begrenzt. Die Höhe der sog. *Sprungtemperatur*¹ schränkt die kommerzielle Nutzung der Supraleitung ein, obwohl der verlustfreie Stromtransport² insbesondere für die Energietechnik ein breites Anwendungspotential bietet. Die am weitest verbreiteten Verbindungen waren bis Mitte der 1980er Jahre NbTi ($T_c = 9.6\text{K}$) und Nb₃Sn ($T_c = 18\text{K}$), welche für den Einsatz mit flüssigem Helium auf ca. 4K gekühlt werden müssen. Diese Verbindungen gehören zu den Tieftemperatursupraleitern (LTS = low temperature superconductor).

Besonders wünschenswert ist die Herstellung von supraleitendem Draht. Anwendungen die solche Drähte nutzen, können von Motoren, Transformatoren und Generatoren über Kabel bis hin zu Magnetfeldspulen für Medizin- und Analysetechnik reichen. 1962 wurde bei Westinghaus der erste supraleitende Draht aus einer Legierung aus Niob und Titan gefertigt [98]. Aufgrund der hohen Kühlkosten blieb der Einsatz dieser Drähte bisher Nischenmärkten vorbehalten. Die Verwendung von LTS-Drähten stellt heutzutage zum Beispiel die einzige Möglichkeit zur Erzeugung sehr hoher Magnetfelder für Teilchenbeschleuniger, Fusionsreaktoren oder Kernspintomographen dar.

¹ Mit der Sprungtemperatur T_c wird die Temperatur bezeichnet, bei deren Überschreiten der Supraleiter in die normal- oder halbleitende Phase übergeht. Der Sprung in der R - T -Charakteristik beträgt beim Überschreiten von T_c mehr als 14 Größenordnungen. Die besten Messungen legen eine Obergrenze des Widerstandes in der supraleitenden Phase von höchstens $3,6 \cdot 10^{-17} \mu\Omega\text{cm}$ nahe [111].

² Streng genommen sind Supraleiter nur für Gleichströme verlustfrei. Es können Wechselstromverluste auftreten, welche abhängig von der Frequenz sind.

Die Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung (HTS)³ durch J.G. Bednorz und K.A. Müller 1986 [13] war ein wichtiger Meilenstein in der Entwicklung der Supraleitung. Die sog. *Kuprate*, wie z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (kurz YBCO^4 oder Y-123) oder $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (kurz BSCCO^5 oder Bi-2223), deren Sprungtemperaturen mit 93K bzw. 107K deutlich über der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs (LN_2) von 77K liegen, schienen nun einen kommerziellen Einsatz auf breiter Basis zu ermöglichen. Der geringere Aufwand im Vergleich zur Kühlung mit flüssigem Helium ermöglicht einen um den Faktor 10-20 besseren Wirkungsgrad und bedeutet so einen entscheidenden Vorteil gegenüber den LTS.

Schon bald wurden gesinterte Werkstücke aus BSCCO bzw. YBCO und Dünnschichten auf Einkristallen [14] mit sehr guten supraleitenden Eigenschaften hergestellt. Die bis dato verwendeten Verfahren aus der Metallurgie (Ziehen, Walzen) ließen sich allerdings nur bedingt auf die spröden Oxide anwenden, was die Herstellung von langen Drähten erschwerte. Mit der großtechnischen Produktion von BSCCO-Multifilamentdrähten (siehe Abbildung 1.1 links) Ende des letzten und Anfang dieses Jahrhunderts änderte sich dies. Diese „*Bandleiter der ersten Generation*“ (1G) werden im OPIT-Verfahren⁶ hergestellt. Sie besitzen viele supraleitende Filamente in einer Silber- oder silberhaltigen Matrix. Nachteilig wirkt sich allerdings aus, dass BSCCO gegenüber z.B. YBCO aufgrund einer starken Anisotropie und schlechterer Zwischenschichtkopplung insbesondere im Magnetfeld verminderte supraleitende Eigenschaften aufweist.

Heutzutage gehen daher alle Entwicklungen in Richtung der YBCO-basierten, zweiten Generation (2G) der supraleitenden Drähte. Ihre Herstellung basiert auf der Abscheidung von dünnen Schichten auf flexiblen Metallbändern (Abbildung 1.1 rechts) und erlaubt die Fabrikation von langen und flexiblen Bändern aus der Materialgruppe

³ Mit Hochtemperatursupraleitung wird im Allgemeinen die Supraleitung in Oxiden mit Sprungtemperaturen größer 30K bezeichnet.

⁴ Entdeckung durch Wu et al. 1997 [138]

⁵ Entdeckung durch Maeda et al. [97]

⁶ OPIT = „Oxide Powder In Tube“. Dabei wird das Rohmaterial in Pulver- bzw. Granulatform in Silberröhren über mehrere Prozessschritte zu Filamenten gezogen, zu Multifilamentkabeln gebündelt und abschließend gesintert (siehe z.B. [90 S. 39]).

Re-123⁷. Diese sog. *coated conductors* (CC) sind der aussichtsreichste Kandidat für den großtechnischen Einsatz in elektrischen Betriebsmitteln. Sie verbinden hohe Stromtragfähigkeit mit hervorragenden Eigenschaften in Gegenwart von Magnetfeldern.

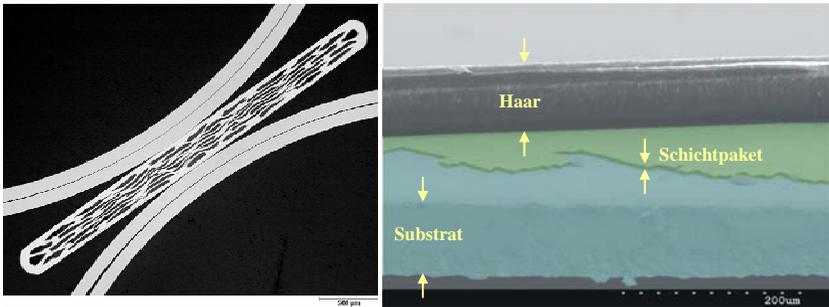


Abbildung 1.1: links: Multifilament BSCCO-Draht der ersten Generation [67]
rechts: Schichtsystem eines coated conductors im Vergleich zu einem menschlichen Haar

Das Haupteinsatzgebiet für die CC ist die Energietechnik. In allen Bereichen der Erzeugung, Übertragung und Verteilung bietet sich aufgrund eines immer stärker wachsenden Energiebedarfs (in manchen Ländern bis über 7% pro Jahr [59]) ein hohes Einsatzpotential. Supraleiter können dabei durch geringere Verluste und auf das Volumen bezogen erhöhte Leistung, Einsparungen und Verbesserungen ermöglichen. Zudem liefern sie durch den sehr schnellen Übergang ($<1\text{ms}$) vom supraleitenden in den normal leitenden Zustand bei der Überschreitung einer kritischen Stromdichte⁸ die Möglichkeit, effektive Strombegrenzer auch für sehr hohe Leistungen herzustellen. Dies ist ein neuer Ansatz, der erst durch die Verwendung von Supraleitern möglich wird.

Stetige Fortschritte in der Prozesstechnik verbunden mit laufenden Verbesserungen der Eigenschaften des Supraleiters ermöglichen es heute, die Bandleiter auf unterschiedlichste Anforderungen auszulegen. Für die Optimierung des

⁷ „Re“ bezeichnet hierbei ein Element aus der Gruppe der seltenen Erden und Yttrium. Das Kürzel „123“ steht für die Zusammensetzung der Elemente Re, Ba und Cu ($\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$). Die Eigenschaften werden in Kapitel 2.1 ausführlicher beschrieben.

⁸ Beim schnellen Übergang in die Normalleitung aufgrund der Überschreitung des kritischen Stroms spricht man vom *Quenchen* des Supraleiters.

Herstellungsprozesses bedeutet dies, dass neben den optimalen supraleitenden Eigenschaften, auch vermehrt auf Punkte wie Betriebssicherheit und Senkung der Herstellungskosten geachtet werden muss⁹. Diese Sichtweise stellt den Ansatzpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Aufgrund der verschiedenartigen Anforderungen an die Konzeption und Herstellung teilt, sich die Aufgabenstellung in zwei zunächst unabhängig erscheinende Themen.

Nach einem grundlegenden Kapitel (Kapitel 2), in welchem physikalische Eigenschaften, die theoretische Basis und die verschiedenen Arten von HTS sowie deren Herstellung behandelt werden, steht die Prozessoptimierung der Sauerstoffbeladung im Vordergrund des Kapitels 3. Hauptaugenmerk wurde hierbei auf die Verbesserung der Prozessgeschwindigkeit und damit der Kosteneffizienz in einer kontinuierlichen Prozessführung gelegt. Dieser Abschnitt beinhaltet neben einem theoretischen Teil die konkrete Anlagenplanung sowie die statischen und kontinuierlichen Untersuchungen, die bzgl. dieses wichtigen Produktionsschrittes durchgeführt wurden.

Im Zweiten Teil der Arbeit (Kapitel 4) wird die Verbesserung des Quenchverhaltens von coated conductors untersucht, wobei die Optimierung auf den Einsatz der Bänder in supraleitenden Strombegrenzern (SSB) ausgelegt werden sollte. Hier spielen die el. Stabilisierung und damit der Schutz des Bandleiters im Betrieb die entscheidende Rolle. Die Möglichkeit einer Quenchausbreitung mittels Strombündelung wird untersucht. Diese Variante der Stabilisierung ergibt sich aus theoretischen Überlegungen von Herrn Prof. Helmut Kinder. Die Überprüfung und technische Umsetzung ist Gegenstand dieses Abschnitts.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Untersuchungen zeigen, dass die beiden Fragestellungen eng mit dem Vorhandensein und der Konfiguration einer Silberkontaktschicht verknüpft sind. In einer abschließenden Zusammenfassung wird dieser Sachverhalt eingehend dargelegt.

⁹ Eine Reduktion der Herstellungskosten ist nötig da mit ca. 300\$/kAm diese im Vergleich zu Kupfer (9\$/kAm) noch zu hoch sind. Der Preis für stromleitende Materialien wird in US-Dollar pro Kiloampère · Meter (Länge) angegeben.

2 Grundlagen

Zum besseren Verständnis sollen zu Beginn die wesentlichen Eigenschaften der Supraleitung und deren Einfluss auf die Herstellung von coated conductors dargestellt werden. Da für die HTS eine einheitliche Theorie der physikalischen Grundlagen der supraleitenden Phase bisher noch nicht gefunden wurde, sollen diese kurz anhand der BCS-Theorie und der Ginzburg-Landau-Theorie, welche für die LTS entwickelt wurden, behandelt werden. Anschließend wird das Hauptaugenmerk auf die besonderen Eigenschaften der Kuprate und insbesondere auf die Materialklasse Re-123 gelegt. Hinzu kommt eine Übersicht über die Herstellungsverfahren für HTS-Bandleiter der 2. Generation sowie eine Beschreibung der für die weiteren Untersuchungen verwendeten Bandproben.

2.1 Eigenschaften von Supraleitern

Supraleitung wird im Allgemeinen mit dem Verschwinden des elektrischen Widerstands gleichgesetzt. Eine Erklärung für diesen Zustand liefert die BCS-Theorie¹⁰ von 1957 [9]. Beim Übergang in die supraleitende Phase wird angenommen, dass die Elektronen des Materials paarweise in einen Zustand kondensieren, in dem Sie eine makroskopische, kohärente Wellenfunktion bilden. Damit wird die Supraleitung zu einem *makroskopischen Quantenphänomen*. Die Theorie gründet auf einer von Fröhlich und Bardeen postulierten Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter [43][10], welche zu einer effektiven Anziehung der Elektronen untereinander führt¹¹. Zwei Elektronen können damit ihre Energie erniedrigen, wenn sie sich zu einem Paar mit Gesamtdrehimpuls und Gesamtspin Null zusammenschließen – einem sog. Cooper-Paar¹². Die Ausdehnung solcher Paare ist über die BCS-Kohärenzlänge ξ_0 gegeben und liegt für LTS im Bereich von 100 - 1000nm.

¹⁰ BCS steht für Bardeen, Cooper und Schrieffer; die Begründer der Theorie.

¹¹ Im Teilchenbild wird diese Wechselwirkung für LTS durch Phononen übermittelt. Grundsätzlich ist dies auch über andere Teilchen wie Magnonen o.ä. vorstellbar.

¹² Für einen Drehimpuls des Paares von $l=0$ wird der SL als konventionell bezeichnet. Ist l ungleich Null spricht man von unkonventioneller Supraleitung. Dies ist für HTS der Fall und hat einen Einfluss auf die Isotropie der supraleitenden Eigenschaften. Näheres hierzu ist z.B. bei Buckel [18] zu finden.

Für höhere Temperaturen können einzelne Paare thermisch aufgebrochen werden. Diese Einzelelektronen, auch „Quasiteilchen“ genannt, blockieren Zustände, so dass die Zahl der Cooper-Paare zurückgeht. Das Verhalten führt zum Zusammenbruch der Supraleitung bei einer Temperatur T_c , der bereits erwähnten Sprungtemperatur.

Für Hochtemperatursupraleiter muss das Bild verändert werden. Die Folgerungen aus der BCS-Theorie bleiben zwar auch hier gültig, die Verwendung eines Kopplungsmechanismus über Phononen führt aber aufgrund der hohen thermischen Anregung zu einem maximalen T_c von 30-40K. Zwar wurde auch in YBCO-Proben ein Einfluss der Atommassen gefunden (sog. Isotopeneffekt), was eine Beteiligung der Gitterschwingungen an der Cooper-Paarung nahe legt [30], diese ist aber eher indirekter Natur. Eine zufriedenstellende Erklärung der Wechselwirkung der Elektronen in HTS, und damit eine Erklärung der hohen Sprungtemperaturen steht bis heute aus. Ein Einfluss von magnetischen Momenten im Kristall wird durch viele Experimente nahe gelegt. Weiterführende Überlegungen hierzu finden sich bei Buckel [18] in Kapitel 3.2.2.

2.1.1 Arten von Supraleitern

Neben dem Verschwinden des elektrischen Widerstandes weisen Supraleiter eine weitere wichtige Eigenschaft auf. Über die Eigenschaft eines idealen Leiters, ein im Inneren bestehendes Magnetfeld zu halten hinaus, zeigten Meissner und Ochsenfeld, dass auch ein bei hohen Temperaturen eingepprägtes Feld beim Übergang in die SL aus dem Material verdrängt wird [99]. Dieses Verhalten als *idealer Diamagnet* wird als Meissner-Ochsenfeld-Effekt bezeichnet und begründet die Auffassung der Supraleitung als eine neue, eigene thermodynamische Phase.

Alle Materialien, die eine supraleitende Phase aufweisen lassen sich in zwei Arten unterteilen, welche bzgl. ihres Verhaltens im Magnetfeld unterschieden werden können (siehe Abbildung 2.1).

- Supraleiter der 1. Art zeigen einen vollständigen Meissner-Ochsenfeld-Effekt bis zu einem kritischen Magnetfeld B_c . In diesem Zustand bewirken Kreisströme in einer Oberflächenschicht der Dicke λ_L ¹³, dass das Magnetfeld komplett aus dem Inneren verdrängt wird. Wird B_c überschritten, so bricht die SL schlagartig zusammen. Zu diesem Typ gehören alle reinen Elemente außer Nb und einige

¹³ λ_L wird als Londonsche Eindringtiefe bezeichnet; sie ist für LTS etwa 10-100nm dick.

Legierungen, welche aber komplett der Gruppe der LTS zugeordnet werden können.

- Supraleiter der 2. Art zeigen einen Meissner-Ochsenfeld-Effekt bis zu einem unteren kritischen Feld B_{c1} , welches relativ klein ist. Übersteigt das äußere Feld diesen Wert, so kann magnetischer Fluss in Form von quantisierten Flussschläuchen¹⁴ (Flussfäden) in das Innere des Materials eindringen. In dieser sog. *Shubnikov-Phase* kann das Feld weiter erhöht werden, ohne dass die Supraleitung komplett zusammen bricht. Erst bei einem Feld B_{c2} , das abhängig von der Temperatur Werte von mehr als 200T für YBCO erreichen kann, wird so viel Fluss in das Volumen aufgenommen, dass sich die Flussschläuche überlappen, und das Material vollständig normal leitend wird. Zu dieser Gruppe gehören alle HTS und insbesondere auch alle Kuprate.

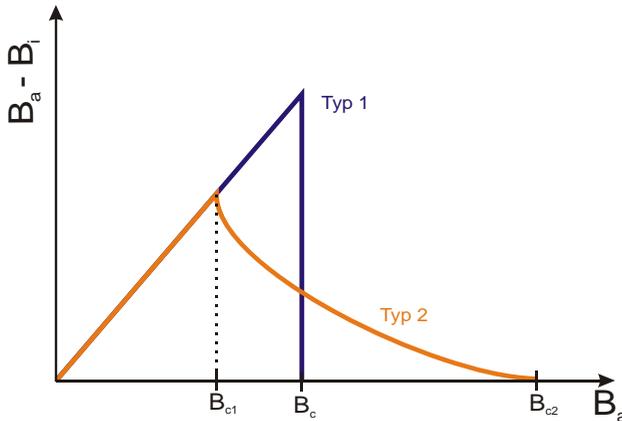


Abbildung 2.1: Schematische Magnetisierungskurven verschiedener Supraleiter in Abhängigkeit des von außen angelegten Magnetfeldes B_a . Für Typ 2 SL kann schon früh Magnetfeld in das Innere der Probe eindringen. Für Typ 1 SL ist bis zu B_c das innere Magnetfeld B_i gleich Null.

¹⁴ Der magnetische Fluss in einem Flussschlauch ist quantisiert und kann nur ein Vielfaches eines Fluxoids $\Phi_0 = hc/2e = 2.0679 \cdot 10^{-15} \text{ Wb}$ betragen.

Entscheidend dafür, ob ein Material zur ersten oder zweiten Art gezählt werden muss, ist die Energiebilanz an den Grenzflächen zwischen supraleitenden und normal leitenden Gebieten. Die theoretische Grundlage hierfür kann über die Ginzburg-Landau-Theorie (GL-Theorie) der freien Energie gegeben werden [47]. Dieser rein thermodynamische Ansatz baut auf der Theorie Landaus zu Phasenübergängen 2. Ordnung auf [88]. Der von ihm eingeführte Ordnungsparameter Ψ wird in der GL-Theorie mit der Dichte der supraleitenden Ladung n_s identifiziert ($n_s \propto |\Psi|^2$). Die Erweiterung des Ansatzes um eine räumliche Variation des Ordnungsparameters im Magnetfeld führt auf die beiden GL-Gleichungen (Gleichung (2.1)), welche den Ausgangspunkt für das Verständnis des Verhaltens von Supraleitern im Magnetfeld bilden.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q\vec{A} \right)^2 \Psi + \alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi &= 0 \\ j_s &= \frac{q\hbar}{2mi} \left(\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^* \right) - \frac{q^2}{m} |\Psi|^2 \vec{A} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Zusammen mit der Kohärenzlänge ξ_0 aus der BCS-Theorie, ergeben sich aus dieser Gleichung drei wichtige Längenskalen:

- Die Londonsche Eindringtiefe λ_L als ein Maß für das Abklingen eines Magnetfeldes im Inneren des Supraleiters.
- Die mittlere Ausdehnung eines Cooper-Paares ξ_0 als Maß für den Abstand über den die Korrelation eines Paares wirksam ist.
- Die Kohärenzlänge ξ_{GL} als ein Maß für die kleinste Länge, über die die Cooper-Paardichte variieren kann.

Diese Längen und die vorhandenen Verhältnisse zueinander bestimmen das Verhalten sowohl konventioneller, als auch unkonventioneller Supraleiter im Magnetfeld. Über den sog. *Ginzburg-Landau-Parameter*

$$\kappa_{GL} = \frac{\lambda_L}{\xi_{GL}} \quad (2.2)$$

kann eine Klassifizierung vorgenommen werden. Genaue Berechnungen von Abrikosov ergeben, dass ein Supraleiter mit $\kappa_{GL} < 1/\sqrt{2}$ zu denen der 1. Art gehört. Der Verlust von

Kondensationsenergie¹⁵ E_C für den Aufbau der Grenzfläche NL \leftrightarrow SL ist größer als der Gewinn an Verdrängungsenergie¹⁶ E_B . Daher ist die Grenzfläche ohne Energiezufuhr nicht stabil. Umgekehrt gilt für $\kappa_{GL} > 1/\sqrt{2}$, dass es energetisch günstiger ist, viele Grenzflächen zu bilden ($E_C < E_B$). Der SL gehört damit zur 2. Art. Da bei einer Überlappung der Flussfäden Feldverdrängungsenergie verschenkt werden würde, stoßen sich die Fäden ab, um die maximale Energieerniedrigung zu erreichen und bilden das sog. Abrikosov-Gitter [1]. Eine Zusammenstellung von Parametern der wichtigsten Hochtemperatursupraleiter im Vergleich zu Nb₃Sn als Vertreter der LTS, ist in folgender Tabelle aufgelistet.

Tabelle 2.1: Wichtige Eigenschaften einiger supraleitender Verbindungen (aus [18]). Ein Unterschied bzgl. verschiedener kristallographischer Richtung wird für HTS beobachtet. Das kritische Magnetfeld kann hier für eine Ausrichtung parallel oder senkrecht zur ab-Richtung variieren.

	YBCO	BSCCO	Nb ₃ Sn
T_c [K]	93	107	18
λ_L^{ab} [nm]	150	150	80*
λ_L^c [nm]	800	>1000	
ξ_{GL}^{ab} [nm]	1,6	2,9	4*
ξ_{GL}^c [nm]	0,3	0,1	
B_{c2}^{\perp} [T]	110	40	24*
B_{c2}^{\parallel} [T]	240	>250	

*Bei isotropen SL wie Nb₃Sn gibt es keinen Unterschied bzgl. verschiedener kristallographischer Richtungen

Diese grundlegenden Gegebenheiten gelten für alle supraleitenden Materialien. Unterschiede bzgl. der spezifischen Eigenschaften ergeben sich allerdings im Vergleich zwischen LTS und HTS, wobei nicht nur die höheren Sprungtemperaturen zu erwähnen sind. Im Folgenden soll das Augenmerk auf den kristallinen Aufbau der Materialklasse der Kuprate gelegt werden. Dieser hat weitreichenden Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften und die möglichen Herstellungsverfahren.

¹⁵ Die Kondensationsenergie ist diejenige Energie, die bei der Bildung von Cooper-Paaren frei wird. Sie ist proportional zu ξ_{GL} .

¹⁶ Die Verdrängungsenergie ist diejenige Energie, welche aufgewendet werden muss, um ein Magnetfeld aus dem SL zu verdrängen. Sie ist proportional zu λ_L .

2.1.2 Aufbau von HTS der Klasse Re-123

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben gehören zur Materialklasse der Re-123 Supraleiter. Ihr Aufbau leitet sich aus dem der Perowskite (ABO_3) ab. Die Einheitszelle (siehe Abbildung 2.2) besteht aus einem Tripletts solcher Perowskiteinheiten. Damit die Phase stabil ist, müssen bzgl. der Perowskitstruktur zwei Sauerstoffleerstellen vorhanden sein¹⁷.

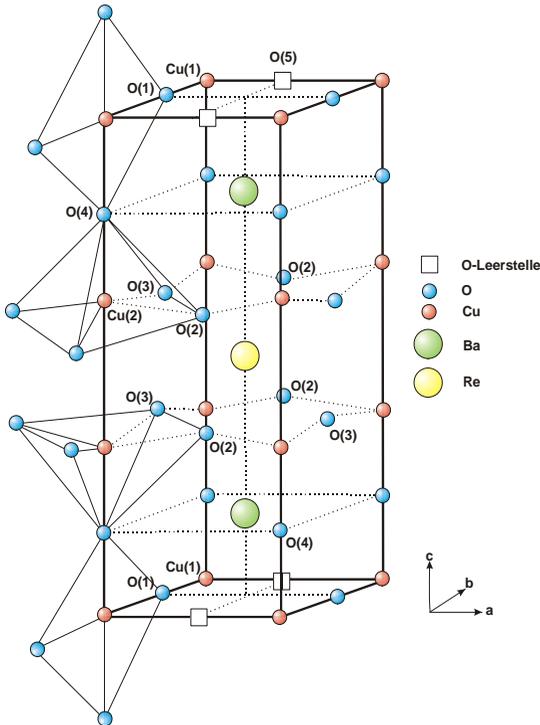


Abbildung 2.2: Einheitszelle der Verbindungsklasse ReBCO-123

¹⁷ Dies liegt an der niedrigeren Valenz des Bariums (+2) im Vergleich zu der der seltenen Erde (+3). Dadurch werden 8 Sauerstoffatome in den Ebenen oberhalb und unterhalb des Re-Atoms gebunden, in der Ebene des seltenen Erd Atoms befindet sich hingegen kein Sauerstoff.

Die Verbindung weist eine orthorhombische Einheitszelle auf, deren Formel als $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ geschrieben werden kann. Dabei bezeichnet δ die Sauerstoffdefektkonzentration¹⁸. Für $\delta \approx 0,6$ tritt ein Phasenübergang von orthorhombisch nach tetragonal auf [71]. Die Supraleitung findet allein in der orthorhombischen Phase mit hohem Sauerstoffgehalt statt. In der tetragonalen Phase ist das Material antiferromagnetisch und halbleitend.

In der Einheitszelle werden die Ecken der einzelnen Perowskitzellen durch Kupferatome gebildet. Als Zentralatom wird jedes dritte Barium durch eine seltene Erde ersetzt. Dadurch bildet sich eine Schichtstruktur entlang der c-Achse des Kristalls (Schichtfolge: CuO , BaO , CuO_2 , Re, CuO_2 , BaO , CuO). Am oberen und unteren Ende der Elementarzelle befinden sich eindimensionale $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$ -Ketten entlang der kristallographischen $[010]$ -Richtung. Diese entstehen, da die beiden Sauerstoffpositionen O(1) und O(5) für $\delta < 0,6$ nicht gleichwertig sind. O(1) ist vorzugsweise belegt während O(5) unbesetzt bleibt. Angrenzend an das Re-Atom befinden sich CuO_2 -Ebenen, welche aus $\text{Cu}(2)$ -, O(2)- und O(3)-Atomen gebildet werden. Sie sind für die Eigenschaften der Verbindung verantwortlich und finden sich auch in anderen Hochtemperatursupraleitern.

Der anisotrope Aufbau äußert sich zum Beispiel im spezifischen Widerstand bei 100K. Dieser ist entlang der c-Achse rund hundertmal höher als in der ab-Ebene [27][2][141][42]. Hieraus wurde geschlossen, dass der Ladungsträgertransport vorwiegend in den CuO_2 -Ebenen stattfindet [27]. Aus einer nicht ganz so stark ausgeprägten Anisotropie zwischen a- und b-Richtung kann weiterhin auf eine Beteiligung der Ketten geschlossen werden [42].

Auch die Transporteigenschaften in der supraleitenden Phase sind von der Anisotropie betroffen. Die Kohärenzlänge entlang der c-Achse ist ca. eine Größenordnung kleiner als in der ab-Ebene (siehe Tabelle 2.1). Aus diesem Grund ist die Bewegung der Cooper-Paare auf die CuO_2 -Ebenen beschränkt. Ströme die entlang der c-Achse fließen müssen, liegen nur als sog. *Josephsonströme* vor¹⁹. Da allerdings auch innerhalb der Ebenen die Kohärenzlänge nur wenige Gitterkonstanten beträgt, kann die Supraleitung

¹⁸ Die Sauerstoffkonzentration x ist über $x = 7 - \delta$ mit der Sauerstoffdefektkonzentration verbunden.

¹⁹ Josephsonströme sind Ströme die über sog. *weak links* hinweg durch Bereiche mit schlechten supraleitenden, oder im Extremfall normal leitenden Eigenschaften fließen. Der Effekt beruht auf dem Tunneln von Cooper-Paaren durch die Energiebarriere.

auch an Kristallfehlern und Korngrenzen geschwächt werden. Dimos et al. zeigten, dass j_c exponentiell mit dem Winkel einer Korngrenze abfällt [32]. Der kritische Strom kann über Korngrenzen, je nach deren Güte, im Bereich von 10^2 - 10^7 A/cm² variieren [90]. Aus diesen Gründen folgt, dass für gute Transporteigenschaften über verschiedene Körner hinweg eine sehr hohe kristalline Ordnung unabdingbar ist, was wiederum Einfluss auf mögliche Herstellungsverfahren hat.

2.1.3 Sauerstoffgehalt und Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften

Anhand von Hall-Messungen wurde gezeigt, dass die Ladungsträger in YBCO Defektelektronen (Löcher) sind, deren Konzentration mit wachsender Sauerstoffbeladung stetig zunimmt [27]. Die Ergebnisse wurden von anderen Gruppen bestätigt [44][139] und auch durch Simulationen (bond valence method) berechnet [125][17]. Das Verhalten wird im Allgemeinen mit einem Ladungstransfermodell beschrieben. Dabei dienen die CuO-Ketten als Ladungsreservoir für die CuO₂-Ebenen. Der Ladungstransfer geschieht über das Apex-Sauerstoffatom O(4). Wird ein Sauerstoffatom in die CuO-Ketten eingebaut, so erfolgt aufgrund seiner Elektronegativität eine Ladungsverschiebung um den favorisierten O²⁻-Zustand zu erreichen. Abhängig vom Einbauplatz und der damit verbundenen Konfiguration der benachbarten Cu-Atome, benötigt der Sauerstoff hierzu null, ein oder zwei zusätzliche Elektronen. Am günstigsten ist der Einbau, wenn zwei bestehende Kettenfragmente durch den neuen Sauerstoff verbunden werden. Dann können aufgrund der bereits bestehenden Bindungen die Elektronen nicht von dem benachbarten Kupfer bereit gestellt werden. Stattdessen werden die benötigten Ladungsträger aus den CuO₂-Ebenen abgezogen [134]. Es entstehen zwei Defektelektronen, die für den Ladungstransport zur Verfügung stehen. Die Sauerstoffkonzentration beeinflusst dadurch alle elektronischen Eigenschaften der HTS. Sie kann durch geeignete Temperschnitte bei der Herstellung oder auch nachträglich verändert werden.

Der Zusammenhang zwischen Sauerstoffkonzentration und Neel- (T_N)²⁰ bzw. kritischer Temperatur T_c in der tetragonalen bzw. orthorhombischen Phase kann für Re-123 in einem universellen Phasendiagramm (siehe Abbildung 2.3) angegeben werden [124][129]. Die Néel-Temperatur fällt mit steigender Sauerstoffkonzentration ($\delta \rightarrow 0$), so

²⁰ Die Néel-Temperatur gibt für antiferromagnetische Stoffe die Übergangstemperatur an bei der die magnetische Ordnung verschwindet.

dass die antiferromagnetische Phase beim Übergang von der tetragonalen in die orthorhombische Konfiguration verschwindet und sich die supraleitende Phase ausbilden kann. Für fallende Werte von δ durchläuft die Sprungtemperatur des ReBCO ein Plateau bei ca. 60K (siehe Abbildung 2.4) und ein weiteres bei etwa 90K. Ersteres wird mit einer sich bildenden zweiten Phase aufgrund von partieller Ordnung der Sauerstofflückenstellen in den CuO-Ketten in diesem Dotierungsbereich erklärt [19][20]. Innerhalb des 90K-Plateaus wird für weiter fallendes δ ein lokales Maximum durchlaufen, welches als Bereich optimaler Dotierung charakterisiert wird. Der Bereich geringerer Sauerstoffkonzentration wird als unterdotiert, der höherer als überdotiert bezeichnet.

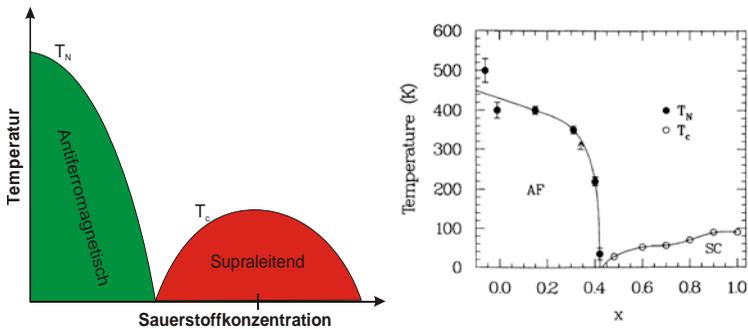


Abbildung 2.3: Idealisiertes Phasendiagramm für Hochtemperatursupraleiter in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration im Film sowie eine Messung für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ von Tranquada et al. [129] ($x = 7 - \delta$)

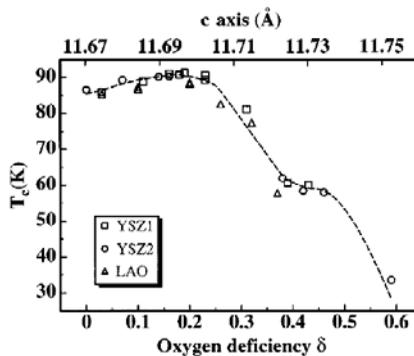


Abbildung 2.4: Verlauf der kritischen Temperatur T_c von YBCO in Abhängigkeit von der Sauerstoffdefektkonzentration δ (aus [44])

Ebenso wie die kritische Temperatur, hängen auch die Transporteigenschaften stark von der Sauerstoffkonzentration ab. Die Besten Ergebnisse werden dabei aber nicht bei optimaler Beladung erreicht. Für YBCO ergibt sich das Maximum von T_c für eine Sauerstoffdefektkonzentration von $\delta \approx 0,15$ [44][26][25], die kritische Stromdichte steigt jedoch auch im überdotierten Bereich weiter an, was an einem Anstieg der Ladungsträgerkonzentration liegt (siehe Abbildung 2.5).

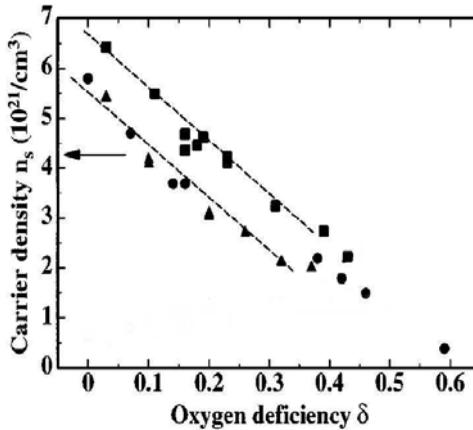


Abbildung 2.5: Verlauf der Ladungsträgerkonzentration n_s von YBCO in Abhängigkeit von der Sauerstoffdefektkonzentration δ für dünne YBCO-Schichten auf verschiedenen Substraten (aus [44]: YSZ: Kreise und Quadrate, LaAlO₃: Dreiecke)

Eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration kann auch durch andere Mittel als die Veränderung der Sauerstoffkonzentration erreicht werden. Substituiert man zum Beispiel die seltene Erde mit Kalzium, so ergibt sich aufgrund der unterschiedlichen Valenz (Re^{3+} , Ca^{2+}) eine andere Löcherkonzentration, was die Maximalwerte von T_c und j_c verschieben kann [124][57][122]. So wurde zum Beispiel gezeigt, dass kalziumreiche Filme im voll oxidierten Zustand deutlich niedrigere T_c -Werte aufweisen als kalziumarme [122].

Auch die Verwendung von verschiedenen seltenen Erden verändert die supraleitenden Eigenschaften. Die Ursache liegt hierbei nicht in der Wertigkeit, sondern vielmehr in einem unterschiedlichen Ionenradius der Atome. Dadurch können sich die Abstände in der Einheitszelle ändern, was Auswirkungen auf den Ladungstransfer aus den Ketten hat. Dies wurde in Neutronenbeugungsexperimenten an Einkristallen gezeigt [54]. Die

Konzentration, für die die optimale Dotierung erreicht wird, variiert somit ebenfalls für unterschiedliche seltene Erden. Dabei verschiebt sich das Maximum des T_c -Verlaufs für Elemente mit größerem Ionenradius hin zu kleineren Sauerstoffdefektkonzentrationen, wobei der Maximalwert ansteigt (siehe Abbildung 2.6). Für DyBCO kann der überdotierte Bereich nicht mehr erreicht werden. Das Maximum von T_c ergibt sich für $\delta = 0$. In diesem Fall bedeutet eine maximale kritische Temperatur auch eine maximale kritische Stromdichte.

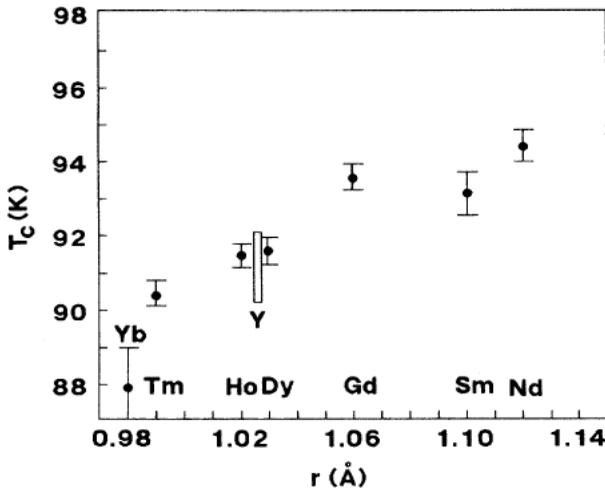


Abbildung 2.6: Maximalwerte der kritischen Temperatur in Abhängigkeit des Atomradius verschiedener seltener Erden (aus [94])

Aufgrund der Kühlung mit flüssigem Stickstoff ist die Höhe der kritischen Temperatur allerdings kein Kriterium für die Herstellung von SL-Materialien. Vielmehr spielen für Anwendungen in der Energietechnik die Transporteigenschaften eine wichtigere Rolle. Aus diesem Grund muss eine möglichst vollständige Beladung mit Sauerstoff erreicht werden, um einen maximalen kritischen Strom zu gewährleisten. Was beim Überschreiten dieser Größe im Material passiert, ist Gegenstand des folgenden Kapitels und bildet eine wichtige Grundlage für das Verständnis des Schaltvorgangs in supraleitenden Materialien.

2.1.4 Kritischer Strom und Übergang in die Normalleitung

Der Übergang des SL in den normal leitenden Zustand wird als Schaltvorgang bezeichnet. Man unterscheidet hierbei das passive und das aktive Schalten. Aktiv können Supraleiter durch einen angelegten Temperatur-, Magnetfeld- oder Strompuls geschaltet werden. Der jeweilige kritische Wert wird dadurch kurzzeitig überschritten und der Supraleiter geht in die Normalleitung über. Vom passiven Schaltvorgang spricht man hingegen, wenn der Übergang alleine aufgrund einer Erhöhung des Transportstroms erfolgt. Für die Verwendung der supraleitenden Bänder als Strombegrenzer ist der passive Schaltvorgang von entscheidender Bedeutung.

Für Typ 2 Supraleiter wird schon bei sehr geringen Transportströmen das untere kritische Feld B_{c1} erreicht: Aufgrund des unvollständigen Meißner-Ochsenfeld-Effekts kann der Strom auch im Inneren der Probe in der Umgebung der Flussschläuche fließen. Im idealen Typ 2 SL baut sich allerdings trotzdem sehr schnell ein endlicher Widerstand auf, was aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Flussschläuchen und dem Transportstrom geschieht. Die Lorentzkraft zwingt die Flussschläuche sich durch die Probe zu bewegen [48] (Flux Flow). Durch diese Bewegung entstehen Verluste, welche durch zwei Mechanismen erklärt werden können²¹:

- Der veränderliche magnetische Fluss (Abbildung 2.7a), der durch die Bewegung des Flussschlauches entsteht, erzeugt aufgrund des Induktionsgesetzes elektrische Felder. Diese wirken auf die ungepaarten Elektronen im Kern des Schlauches, wodurch über Streuung Energie an das Gitter abgegeben werden kann.
- Bei der Wanderung des Flussschlauches tritt ebenso eine zeitliche Änderung der Cooper-Paar-Dichte n_s auf (Abbildung 2.7b). Zum Zeitpunkt t_1 sei der Flussschlauch am Ort x_1 . Die Dichte nimmt hier mit der Zeit zu. Es entstehen neue Cooperpaare. Im Gegensatz dazu werden zu einem späteren Zeitpunkt t_2 bei x_2 aufgrund des Abfalls von n_s Cooperpaare aufgebrochen. Die Änderung von n_s erfolgt dabei gegenüber der Bewegung des Flussschlauches verzögert. Dadurch werden die Paare an der Vorderfront des Schlauches durch eine geringere Energie aufgebrochen, als am Ende bei der Wiedervereinigung frei wird. In der Bilanz bedeutet dies einen Energieverlust.

²¹ Zur Vollständigkeit sei hier noch eine Theorie von Larkin erwähnt, welche den Übergang in die Normalleitung mit einer Flussschlauchinstabilität erklärt [89][79]. Diese für LTS entwickelte Theorie ist jedoch für HTS aufgrund der vorherrschenden Anisotropie nur eingeschränkt verwendbar, und wird in den Kupraten nicht beobachtet [33][112].

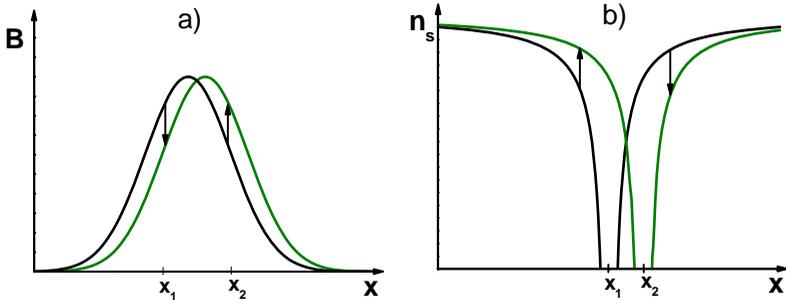


Abbildung 2.7: Magnetfeld (a) und Cooper-Paar Dichte (b) eines sich bewegenden Fluss Schlauches am Ort x_1 bzw. x_2

Die Bewegung von Flussschläuchen bedeutet demnach immer Verluste, welche als Widerstand für den Transportstrom messbar werden. Die Flussfäden können aber auch im Material festgehalten werden. Dieses *Pinning* findet in sog. *harten Supraleitern* statt. Dabei wird die zur Aufrechterhaltung des Fluss Schlauches nötige Energie (entsprechend der Kreisströme um den Schlauch) an Störstellen erniedrigt. Diese können zum Beispiel normal leitende Bereiche, oder Oberflächenrauheiten sein. Im Allgemeinen wirkt jede Inhomogenität des Materials, welche weniger günstig für die SL ist, als sog. *Pinningzentrum*. In den Kupraten tritt aufgrund der besprochenen Schichtstruktur zusätzlich noch das *intrinsische Pinning* auf. Die stark anisotropen supraleitenden Eigenschaften dieser Materialien bewirken Pinningkräfte, die einer Bewegung der Fluss schläuche senkrecht zu den die Supraleitung tragenden Ebenen entgegenwirken. In Abhängigkeit der Transportstromdichte ergeben sich somit drei Bereiche für den spezifischen Widerstand stromdurchflossener Supraleiter (Abbildung 2.8).

Für Stromdichten die kleiner als j_c sind, reicht die Lorentzkraft noch nicht aus, um die Fluss schläuche von ihren Pinningzentren loszulösen. Lediglich für hohe Temperaturen nahe T_c kann hier das sog. Flusskriechen aufgrund thermischer Aktivierung beobachtet werden. Man spricht auch von „Thermally Activated Flux Flow“ (TAFF). Der durch diese Bewegung verursachte Widerstand ist jedoch sehr gering.

Wird die Stromdichte über j_c hinaus erhöht, so können sich immer mehr Flussfäden lösen (Depinning) und das freie Fließen der Schläuche („Free Flux Flow“, FFF) setzt ein. Der Widerstand steigt so lange, bis alle Fluss schläuche in Bewegung sind. Im Bereich des FFF ist der Widerstand konstant. Wird die Paarbrechungsstromdichte j_p erreicht, so ist die kinetische Energie in der gleichen Größenordnung wie die Kondensationsenergie eines Paares. Cooperpaare können aufbrechen und ihre Dichte n_s sinkt, wodurch der Supraleiter in die Normalleitung übergeht. Hier ist der spezifische

Widerstand mit dem ohmschen Normalleitungswiderstand des Materials gleichzusetzen. Aus der GL-Theorie folgt, dass diese maximale Stromdichte aufgrund von Paarbrechung j_p im Bereich von $1\text{-}10\cdot 10^8\text{ A/cm}^2$ liegt. Aufgrund der Schwierigkeit, bei der Herstellung eine perfekte kristalline Ordnung zu erreichen, wird dieser Wert in realen HTS allerdings nicht erreicht. An den bereits angesprochenen weak links im Kristallgefüge erfolgt der Zusammenbruch der Supraleitung noch bevor der theoretische Wert erreicht werden kann.

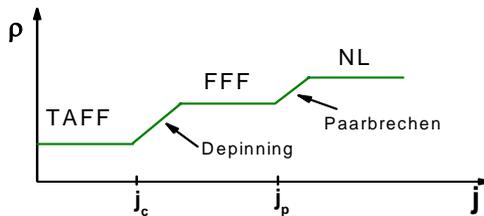


Abbildung 2.8: Schematischer Verlauf des spezifischen Widerstandes von harten Typ 2 Supraleitern in Abhängigkeit der kritischen Transportstromdichte

Schallexperimente an YBCO-Proben auf Einkristallen in hohen Magnetfeldern zeigen eine gute Übereinstimmung des gemessenen Verlaufs des spezifischen Widerstandes mit dem erwarteten [86]. Im Eigenfeld weichen Experiment und Theorie jedoch oftmals voneinander ab [55]. Dies kann über die bisher vernachlässigte Wärmeentwicklung im FFF erklärt werden.

Die Stromdichte, die nötig ist, damit der Supraleiter alleine durch eine Erhöhung des Schaltstromes in die Normalleitung übergeht, wird als Schaltstromdichte j_s bezeichnet. Sie fällt mit steigender Temperatur und ist somit einer Änderung aufgrund von Wärmeentwicklung unterworfen. Eine Folge des Depinning und des Wanderns der Flussfäden im Bereich des FFF ist ein Spannungsabfall und die Dissipation von Joulescher Wärme. Die Temperatur des Supraleiters steigt an. Damit fällt $j_s(T)$. Der Rückkopplungsprozess erzeugt eine Flusslawine (Flusssprung oder Flux Jump), welche ebenfalls als Spannungspuls nachgewiesen werden kann. Ist die entstehende Wärmemenge größer als die, die an das Substrat und das umgebende Bad abgeführt werden kann, erwärmt sich der SL und es entsteht lokal eine noch stärkere Dissipation von Wärme. Man spricht dann von einem thermisch induziertem Übergang in die Normalleitung [91] („thermal runaway“). Geht der Supraleiter schlagartig in die Normalleitung über, spricht man vom *Quenchen* des Supraleiters, wobei in kurzer Zeit so hohe Temperaturen erreicht werden können, dass er schmilzt (Hot Spot).

Im Allgemeinen ist j_s größer als j_c , da es aufgrund der Kühlung einen Bereich $j > j_c$ gibt, in dem der Supraleiter nur sehr langsam bzw. gar nicht normal leitend wird. Wärmeerzeugung und Wärmeabfuhr sind hier im Gleichgewicht. In [62] wurde gefunden, dass das Verhältnis von Schaltstrom zu kritischem Strom mit steigender Stromdichte des Films fällt. Für Stromdichten im Bereich von 1 MA/cm^2 liegt das Verhältnis bei

$$\frac{I_s}{I_c} \approx 2,3 \quad (2.3)$$

Für technische Anwendungen, insbesondere für supraleitende Strombegrenzer, sind nach diesen Überlegungen nur harte Typ 2 Supraleiter geeignet. Das in ihnen vorherrschende Pinning ermöglicht hohe Stromdichten im angelegten Magnetfeld und im Eigenfeld. Für ein schnelles passives Schalten in den normal leitenden Zustand ist nach den Ergebnissen von Heinrich [62] ein möglichst hohes j_c nötig, damit der Strom nicht um mehr als den Faktor aus Gleichung (2.3) über den kritischen Strom des Leiters ansteigen muss.

2.2 Herstellung von HTS-Bandleitern der 2. Generation

Für die Herstellung von supraleitenden Bandmaterialien ergeben sich aufgrund der Ansprüche an das Wachstum des Kristalls sehr spezielle Anforderungen. Die supraleitenden Eigenschaften der ReBCO-Verbindungen besitzen eine starke Abhängigkeit von der Güte der kristallinen Ordnung. Aus diesem Grund kann das OPIT-Verfahren, wie es für BSCCO Verwendung findet, nicht eingesetzt werden. Stattdessen kommen Abscheidungsverfahren aus den Bereichen der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD = physical vapour deposition), chemischen Gasphasenabscheidung (CVD = chemical vapour deposition) oder chemischen Abscheidung aus der Lösung (CSD = chemical solution deposition) zum Einsatz, welche eine deutlich bessere Kontrolle über das kristalline Wachstum bieten. Zusätzlich ergeben sich dadurch spezielle Anforderungen an das Substratmaterial und an den Herstellungsprozess, welche die Fabrikation insbesondere großer Längen erschweren.

Der wichtigste Unterschied gegenüber den HTS der ersten Generation, welche als Multifilamentdrähte in einer Matrix ausgeführt sind, ist die Verwendung eines flexiblen Substrats. Dadurch wird die geforderte Elastizität des Produktes trotz des spröden HTS-Materials erreicht. Zu Beginn werden nötige Pufferschichten auf das Substrat aufgebracht, welche neben der Aufrechterhaltung bzw. der Erzeugung der kristallinen Ordnung auch eine wirksame Diffusionsbarriere darstellen sollen. Daraufhin kann der HTS als dünne Schicht ($1\text{-}3\mu\text{m}$) epitaktisch abgeschieden werden. Den Abschluss bildet

meist eine metallische Schicht zur Kontaktierung und zur elektrischen Stabilisierung des Bandleiters.

Die einzelnen Produktionsschritte sollen nun näher betrachtet werden. Dabei wird ein kurzer Überblick über alle heute gängigen Prozesse gegeben. Abschließend werden die beiden in dieser Arbeit verwendeten Bandleiter gegenübergestellt. Weitergehende Informationen bzgl. der unterschiedlichen Herstellungsverfahren finden sich bei Goyal [51].

2.2.1 Substrat und Herstellung einer Textur

Die Herstellung von CC erfordert eine sog. *biaxiale Textur* des Substrats. Dadurch wird gewährleistet, dass das HTS-Material sowohl c-achsenorientiert (out-of-plane), als auch innerhalb der Banebene (in-plane) gerichtet aufwächst. Zur Verwendung kommen Metallsubstrate, welche die bei den späteren Prozessen nötigen hohen Temperaturen am besten aushalten. Metalle weisen allerdings keine einheitliche, großflächige Orientierung der Oberfläche auf, weswegen vor der Abscheidung des HTS zuerst die biaxiale Textur hergestellt werden muss.

Hierzu kann das Substrat selber mit einer Walztexturierung versehen werden. Dies geschieht durch verschiedene Kaltwalz- und Temperschnitte. Der Prozess wird als RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) bezeichnet [50]. Von allen Legierungen lassen sich allerdings nur solche mit hohem Ni-, Cu-, Ag- oder Au-Anteil auf diese Weise verarbeiten [34]. Die heute alleinig verwendeten Substrate dieser Art bestehen aus binären Ni-Verbindungen²² (zumeist mit Wolfram) und sind daher sehr weich, was die Handhabung erschwert. Eine Diffusion von Ni-Atomen muss durch aufgebrachte Zwischenschichten verhindert werden. Diese Diffusionsbarrieren schützen den Supraleiter vor einer möglichen Degradation und können kostengünstig und schnell (ca. 20Å/s) gesputtert²³ werden. Die erreichten in-plane Halbwertsbreiten liegen bei 5°-7° [108]. Für die Verwendung in technischen Anwendungen ist das magnetische RABiTS-Band allerdings nicht immer gut geeignet.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung einer biaxialen Textur wird für Hastelloy basierte CC eingesetzt. Diese wird in diesem Fall dadurch erreicht, dass eine

²² Andere Legierungen aus Cu oder Ag leiden bei den hohen Temperaturen späterer Prozesse; Au-Verbindungen wären zu teuer.

²³ Sputtern = Kathodenzerstäuben; näheres siehe [85]

Zwischenschicht (Puffer) so aufgebracht wird, dass sich eine biaxiale Textur ausbildet. Das Substratmaterial muss hierzu auf atomarer Ebene glatt sein, da jegliche Rauheit das kristalline Wachstum der Folgeschichten beeinflussen könnte. Erreicht wird dies über aufwändige mechanische und elektrochemische Polierschritte [121], welche eine Oberflächenrauheit von wenigen Nanometern (R_{rms}) erzeugen. Heute wird nahezu ausschließlich die Legierung Hastelloy C276²⁴ eingesetzt. Die darauf abgeschiedenen texturierten Pufferschichten werden auf zwei Arten hergestellt.

IBAD (Ion Beam Assisted Deposition)

Die Texturierung durch Bombardement mit Ionen wurde schon lange vor der Entdeckung der HTS untersucht [4]. Zur Herstellung von Pufferschichten für die heteroepitaktische Abscheidung von YBCO wurde sie zum ersten Mal 1991 von Iijima et al. verwendet [68]. Die Technik wurde seitdem kontinuierlich verbessert. Heute werden YSZ-²⁵ und Magnesiumoxid-Flime mit in-plane Halbwertsbreiten von etwa 6° auch auf großer Länge hergestellt [142]. Hierzu werden während der Abscheidung des Puffermaterials durch thermisches Verdampfen, Sputtern oder gepulster Laserablation (PLD = Pulsed Laser Deposition), Argon-Ionen unter einem Winkel von 55° auf das Substrat hin beschleunigt. Die beste biaxiale Orientierung wird erreicht, wenn die Einstrahlrichtung mit einer Kristallrichtung der gewünschten Orientierung zusammenfällt. Wegen der Möglichkeit des tiefen Eindringens der Ionen ist die pro Eintrittslänge eingebrachte Leistung nur gering. Bei falsch gewachsenen Kristalliten erfolgt hingegen selektives Resputtern aufgrund der hohen Strahlenergie, die in einer dünnen Schicht absorbiert wird. MgO als Puffermaterial hat den Vorteil, dass die biaxiale Textur schon bei Schichtdicken von 10-15nm erreicht wird. Dies ermöglicht die schnelle und kostengünstige Herstellung von großen Längen (>100m). Allerdings werden damit weitere Schichten nötig, die epitaktisch abgeschieden eine Diffusion von Stahlbestandteilen verhindern müssen. Auf diesem Schichtpaket abgeschiedene ReBCO-Schichten erreichen kritische Stromdichten von bis zu 4·10⁶A/cm² (bei 77K im Eigenfeld).

²⁴ Hastelloy C276 ist ein hoch korrosions- und temperaturbeständiger, unmagnetischer Stahl

²⁵ YSZ = Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid

ISD (Inclined Substrate Deposition)

Beim ISD-Prozess wird das evolutionäre Herausbilden einer Vorzugsorientierung unter Schrägbedampfen ausgenutzt [100][11]. Das Puffermaterial²⁶ wird dabei mittels PVD [11] oder PLD [61] unter einem Winkel von ca. 25° abgeschieden. Die Orientierung der Schicht neigt sich zur Abscheiderichtung hin und ist daher nicht c-Achsen orientiert. Der Prozess findet bei Raumtemperatur statt, wodurch die Diffusion des Bedampfungsmaterials auf der Substratoberfläche unterdrückt wird. Zu Beginn ergeben sich dadurch einzelne willkürlich ausgerichtete Kristallite, die zu einer kolumnaren Struktur weiter wachsen (Abbildung 2.9 rechts). Aufgrund unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener Kristallrichtungen, ergeben sich auch unterschiedliche Geschwindigkeiten für das Wachstum der einzelnen Säulen. Schnell wachsende Säulen fangen aufgrund der schrägen Deposition mehr MgO-Moleküle ab und schatten langsamer wachsende Fehlorientierungen hinter sich ab. Deren Wachstum stirbt aus, wodurch die entsprechende Säule mit der Zeit überwachsen wird. Die biaxiale Textur bildet sich dementsprechend erst mit größer werdender Dicke der ISD-Schicht heraus, wobei die Güte stetig besser wird. Bei der Herstellung wird bei etwa $2\text{-}3\mu\text{m}$ abgebrochen. Die Schicht weist dann eine in-plane Halbwertsbreite von etwa $9\text{-}10^\circ$ auf. Eine gleichmäßig gute Textur wird auf Längen von ca. 40m erreicht. Eine ausführliche Beschreibung des Prozesses findet sich bei Metzger [100].

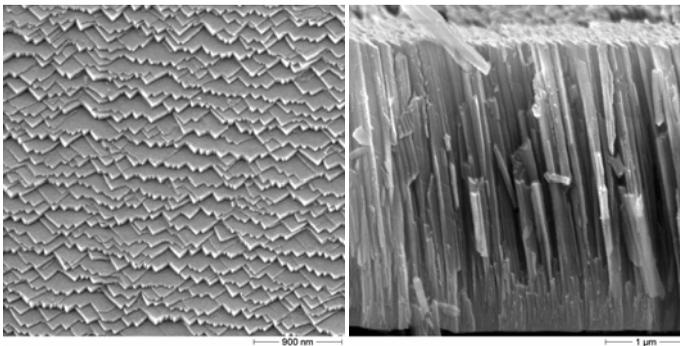


Abbildung 2.9: Aufsicht (links) und Querschnitt (rechts) einer MgO-Schicht, welche mit dem ISD-Verfahren hergestellt wurde

²⁶ Als Material kommt heute nur MgO zu Einsatz, obwohl zu Beginn auch andere Verbindungen untersucht wurden [11].

Die säulenartige Struktur der Schicht ist nicht dicht, was eine hohe Durchlässigkeit für Substratkomponenten zur Folge hat. Nach Foltyn et al. [40] kann dies insbesondere nach langer Prozessdauer bei hohen Temperaturen Einfluss auf den kritischen Strom haben. Aus diesem Grund ist immer eine dünne MgO-Deckschicht nötig. Diese wird homoepitaktisch, unverkippt und bei etwa 700°C abgeschieden, so dass keine Abschattungseffekte auftreten und Spalten aufgrund hoher Diffusion an der Oberfläche zugewachsen werden können. Eine Diffusion von Substratmaterialien wird dadurch wirksam unterdrückt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass IBAD das Verfahren ist, welches die besten supraleitenden Werte liefert. Allerdings ist das nötige Schichtpaket aufwändig und die meist verwendete PLD-Abscheidetechnik teuer. In den letzten Jahren wurden insbesondere bei der Herstellung von ISD-gepufferten Bändern auf Längen >10m große Fortschritte erreicht [60][96][109]. Das Verfahren ist schnell, günstig und kann auf weitere Pufferschichten verzichten. Neben RABiTS bietet es daher eine kostengünstige Alternative, insbesondere, wenn an eine großtechnische Herstellung von konkurrenzfähig günstigen CC gedacht werden soll. Die hier abgebildete Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die drei Texturierungsmethoden.

Tabelle 2.2: Gegenüberstellung der wichtigsten Techniken zur Generierung einer biaxialen Textur

	RABiTS	IBAD	ISD
Herstellungstechnik	Walzwerk	PLD, PVD, Sputtern + Ionenquelle	PLD, PVD
Abscheiderate und Dicke der Textur bildenden Schicht	-	0,5Å/s (PLD) 10nm	20-100 Å/s (PVD) 2,5-3,5µm
Typische Schichtdicke des gesamten Puffers	200-500nm	160-300nm	2,8-3,8µm
FWHM in-plane	5°-7°	6-7°	8°-11°
FWHM out-of-plane	3°-5°		2,5°-4°
Referenz	[39]	[142]	[60][96][121]

2.2.2 Hochtemperatursupraleiter

Durch die biaxiale Textur des Substrats sind die Voraussetzungen für das einkristalline heteroepitaktische Wachstum des HTS gegeben. Für dessen Abscheidung stehen mehrere Techniken zur Verfügung. Im sog. *Bormann-Diagramm*²⁷ (Abbildung 2.10) ist zu sehen, dass sich diese vorwiegend in den nötigen Temperaturen und Drücken unterscheiden. Das Wachstum hängt dabei zudem sensibel von der Stöchiometrie ab. Bei falscher Zusammensetzung der Bestandteile am Substrat können sich Fremdphasen bilden, welche die Eigenschaften des HTS stark beeinflussen. Im Folgenden werden die wichtigsten heute verwendeten Verfahren kurz beschrieben.

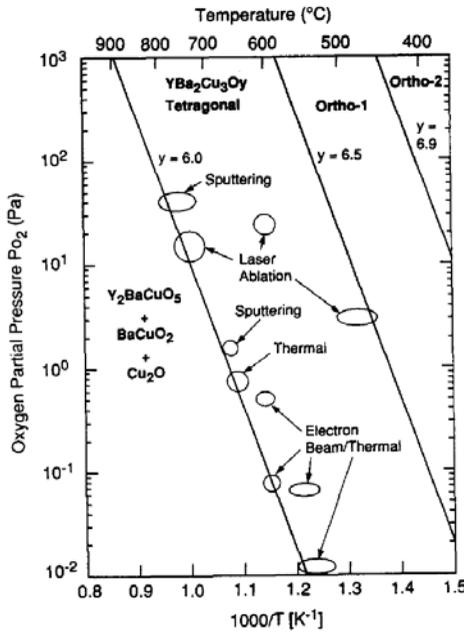


Abbildung 2.10: Bormann-Diagramm für YBCO, aus [58]

²⁷ Das Bormann-Diagramm stellt die sich bildende ReBCO-Phase in Abhängigkeit von Temperatur und Druck dar [58].

Metall-Organische Abscheidung (MOD)

Beim MOD-Verfahren handelt es sich um ein Verfahren aus dem Bereich der chemischen Abscheidung aus der Lösung. Es wird unter Atmosphärendruck durchgeführt und benötigt nach dem Bormann-Diagramm zum Erzeugen der supraleitenden Phase Temperaturen von über 800°C. Für HTS werden hierzu hauptsächlich Trifluoracetate (TFA) der Metallionen im stöchiometrischen Verhältnis in eine Lösung auf Methanolbasis gebracht. Im Tauchverfahren mit diesem sog. Precursor beschichtete Substrate werden in einem Pyrolyseschritt im Rohrofen unter feuchter Sauerstoffatmosphäre zu Oxyfluoriden umgesetzt. In einer weiteren Wärmebehandlung unter feuchter Stickstoffatmosphäre mit geringem Sauerstoffgehalt entsteht biaxial texturiertes $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$, das anschließend weiter oxidiert werden muss.

Metall-Organische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD)

Das MOCVD-Verfahren bietet im Gegensatz zu den PVD-Verfahren die Möglichkeit, den Prozess bei geringen Unterdrücken (20-1000mbar) durchzuführen. Hierzu werden die Metalle in metallorganischen Verbindungen (meist β -Diketone) im stöchiometrischen Verhältnis zur Verfügung gestellt und verdampft. Über ein Trägergas wird das Gasgemisch in einen Reaktor gebracht und dort an der erhitzten Substratoberfläche zersetzt. Dabei reagieren die Komponenten und bilden die kristalline Schicht. Vorteile der chemischen Methoden sind eine hohe Reaktionsrate (typischerweise $>1\text{nm/s}$) und eine großflächige Abscheidung. Nachteilig wirkt sich die Notwendigkeit hochreiner, oft metastabiler oder auch toxischer Precursor aus.

Gepulste Laserablation (PLD) [51]

Das Material eines ReBCO-Targets wird mit Laserpulsen hoher Intensität beschossen (100 MW/cm^2) und dabei verdampft. Die Wechselwirkung zwischen dem abgetragenen Material mit der Laserstrahlung sorgt für eine Ionisierung und Beschleunigung der Dampfkompnenten. In einem Prozessgas expandiert das abgetragene Material und wird dadurch gebremst; chemische Reaktionen in der Gasphase sind möglich. Anschließend bilden die Teilchen des Plasmas die Schicht auf dem Substrat. Für HTS muss das Substrat beheizt werden, um die gewünschte supraleitende Phase zu erreichen.

Reaktives thermisches Verdampfen

Hierbei handelt es sich um ein PVD-Verfahren. Die Schicht wird dabei direkt aus den kondensierenden Bestandteilen des Materialdampfs in Reaktion mit Sauerstoff gebildet. Die Dampferzeugung kann dabei mittels Heizen, Laser- oder Elektronenstrahl erreicht werden. Für die Bildung der HTS-Phase ist auch hier die exakte stöchiometrische Zusammensetzung einzuhalten. Die Komponenten Re, Ba, Cu können hierzu einzeln in sog. Schiffchen resistiv geheizt und verdampft werden [14]. Die Stöchiometrie wird dabei durch Regelung (Schwingquarz oder Atomabsorptionspektroskopie) der Einzelraten gesteuert, was den Einsatz dieser Methode für Langzeitbeschichtungen erschwert.

Als vorteilhaft hat sich daher erwiesen, stöchiometrisches Pulver mit einem Elektronenstrahl zu verdampfen. Dieses Verfahren nennt sich quantitatives Verdampfen [65]. ReBCO Sintermaterial bestimmter Stöchiometrie wird dazu als Granulat kontinuierlich in einem Elektronenstrahl verdampft. Über einen Drehtiegel mit Nachfülltrichter (Abbildung 2.11) sind so auch lange Beschichtungszeiten möglich. Das Material wird rückstandsfrei vom Tiegel abgetragen, was in einer konstanten Dampfzusammensetzung resultiert, wodurch eine aufwändige Regelung einzelner Raten entfällt.

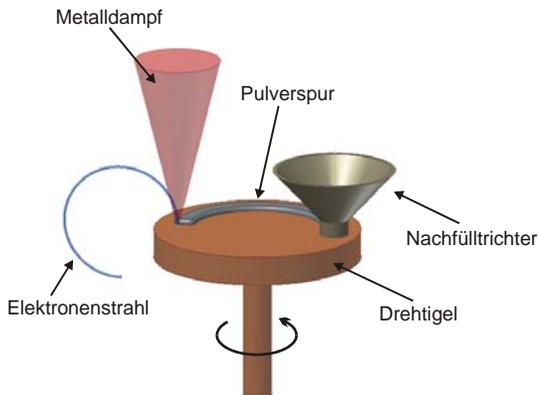


Abbildung 2.11: Prinzip des quantitativen Verdampfens aus [65]

Die kristalline Schicht bildet sich in beiden Fällen am beheizten Substrat (ca. 650°C) durch Reaktion mit Sauerstoff. Die erforderliche Phase benötigt dabei einen O_2 -Partialdruck von ca. 10^{-3} - 10^{-2} mbar. Der Hintergrunddruck darf allerdings für eine großtechnische Produktion nicht mehr als 10^{-4} mbar betragen. Nur dann ist sichergestellt,

dass die mittlere freie Weglänge der Dampfbestandteile so groß ist, dass auch eine ausgedehnte Fläche ($20 \times 20 \text{ cm}^2$) homogen beschichtet werden kann. Der Unterschied der beiden Druckanforderungen macht eine alternierende Prozessführung nötig. In dieser wird die Schicht abwechselnd aufgedampft und in einer Sauerstoffdose²⁸ oxidiert. Die nötige Frequenz mit der sich die beiden Prozessschritte abwechseln dürfen, so dass trotzdem noch die gewünschte Phase entsteht, liegt im Bereich von einigen Hertz. Dies wird entweder durch schnelles Bewegen der Substrate (Abbildung 2.12 links), oder – im Falle der Bandbeschichtung – der Sauerstoffdose erreicht (Abbildung 2.12 rechts).

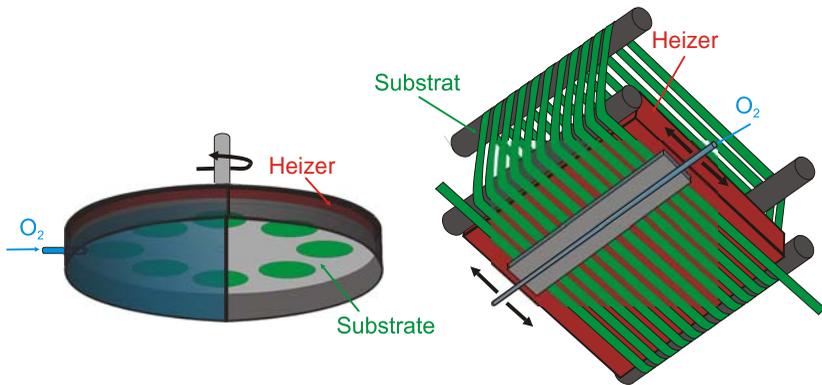


Abbildung 2.12: Oxidation mittels Sauerstoffdose beim thermischen Verdampfen im rotierenden (links) und linearen Betrieb (rechts)

2.2.3 Nachbeladung

Bei der Abscheidung von ReBCO bildet sich in den meisten Herstellungsprozessen (siehe auch Abbildung 2.10) eine Phase mit $O_{6,0-6,1}$ [58][105]. Will man die volle Sauerstoffbeladung erreichen, so muss der Film nachträglich oxidiert werden. Bei hohem Sauerstoffpartialdruck (etwa 1000mbar) wird der HTS dazu bei Temperaturen im Bereich von $300-600^\circ\text{C}$ getempert. Je nach Temperatur stellt sich dabei ein anderes Gleichgewicht bzgl. des Sauerstoffgehalts ein.

²⁸ In der Sauerstoffdose kann über eine Schlitzdichtung auch im Vakuum der nötige Druckunterschied von ein bis zwei Größenordnungen erreicht werden.

Als Verfahren werden heutzutage vorwiegend statische Batchprozesse eingesetzt, bei denen das Material in einen temperaturgeregelten Ofen beladen wird. Falls sich die erreichten Bandlängen der CC weiterhin vergrößern, wird eine kontinuierliche Prozessführung hingegen immer interessanter. Hier kann durch einen Rohrofen mit verschiedenen temperierten Heizzonen eine effektivere und eventuell kostengünstigere Alternative gegeben werden.

2.2.4 Metallisierung

Für die Verwendung der Bandleiter in der Energietechnik muss eine Möglichkeit gegeben sein, auch Ströme von mehreren 100A in das Material einzuspeisen. Um dies auf einer möglichst geringen Fläche zu gewährleisten, ist ein guter Kontaktwiderstand zur HTS-Schicht nötig. Dies wird durch eine abschließend aufgebrachte Metallschicht erreicht (z.B. mittels Sputtern, Elektronenstrahlverdampfen, etc.). Sie kann in variabler Dicke, als reine Kontaktschicht (einige 100nm), zur weiteren Galvanisierung (einige 1µm) oder als Parallelwiderstand (Shunt) zum Supraleiter (1-10µm) ausgeführt werden. Als Material direkt auf dem Supraleiter werden heute ausschließlich Silber oder Gold benutzt. Alle unedleren Metalle können aufgrund der oxidierenden Wirkung des YBCO mit dem HTS reagieren und so das Material und den Kontakt über längere Zeit hinweg schädigen. Auf Gold wird im Falle der Bandleiter nicht nur aufgrund des höheren Preises, sondern auch aufgrund der schlechteren Sauerstoffleitfähigkeit im Vergleich zu Silber verzichtet. Auf dieser ersten Metallschicht können dann weitere Materialien wie z.B. Kupfer oder Stahl aufgebracht werden (galvanotechnisch, Laminieren), um eine weitere Stabilisierung zu erreichen. Die Dicke der Metallschicht ist entscheidend, für welche Anwendungen der Bandleiter eingesetzt werden kann. Für alle Anwendungen, in denen der CC als reiner Leiter fungieren soll (z.B. Motor, Magnetfeldspule), kann die Schicht sehr dick ausfallen, damit im Falle eines Quenchs das Band unter allen Umständen geschützt ist. Die Firma SuperPower bringt hierfür galvanisch eine ca. 40µm dicke Kupferschicht auf den versilberten Bandleiter auf. Für anders geartete Aufgaben, kann es jedoch erwünscht sein, nur eine sehr dünne Silberschicht aufzubringen. Nutzt man den Supraleiter als Stromzuführung in kryogene Bereiche (z.B. in den Bereich eines Hochfeldmagneten, der mit flüssigem Helium gekühlt wird), so ist es wichtig, dass der Bandleiter zwar eine hohe Stromleitfähigkeit, aber eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt. Eine dicke Metallschicht würde zu großen Kühlverlusten aufgrund eines hohen Wärmeeintrags führen.

2.3 Verwendete Bandproben

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Bandproben der Firmen THEVA [126] und SuperPower Inc. [123] verwendet. Die folgenden Tabellen zeigen zur Übersicht die unterschiedlichen Prozessschritte sowie die verschiedenen Materialeigenschaften der verwendeten Bänder. Um dem Leser einen vollständigen Überblick über die zum heutigen Zeitpunkt verfügbaren CC zu geben, wurde ebenfalls das in dieser Arbeit nicht verwendete Produkt der Firma American Superconductor [3] aufgeführt.

Tabelle 2.3: Herstellungsprozesse der am Markt erhältlichen coated conductors. Zur Verwendung kamen die Produkte der Firmen THEVA und SuperPower

Firma	THEVA	SuperPower	American Superconductor
Bezeichnung	THEVA-CC	SF12100	AMSC 344
Substrat	Hastelloy C276, 100µm	Hastelloy C276, 100µm	Ni5a%W, 50-75µm
Substratbehandlung	Mechanisches Polieren Elektropolieren	Elektropolieren	Walztexturierung
Pufferarchitektur	2,5-3,5µm ISD-MgO 300nm MgO (Jeweils thermisches Verdampfen)	80nm Al ₂ O ₃ ca.10nm Y ₂ O ₃ 10nm IBAD-MgO 30nm MgO (Sputtern) 30nm LaMnO ₃ (Sputtern)	75nm Y ₂ O ₃ 75nm YSZ 75nm CeO ₂ (Jeweils Sputtern)
Supraleiter	DyBCO (quantitatives Verdampfen)	YBCO (MOCVD)	YBCO (MOD)
Kontaktschicht	500nm-10µm Ag (thermisches Verdampfen)	2µm Ag beidseitig (Sputtern)	1µm Ag (Sputtern)

Tabelle 2.4: Technische Daten der am Markt erhältlichen coated conductors

	THEVA-CC	SF12100	AMSC 344 Draht
Maximal erreichte Länge	40 m	>1300 m	70 m
Max kritische Stromdichte der ReBCO-Schicht	2,5 MA/cm ²	>6 MA/cm ²	5 MA/cm ²
Max kritischer Strom-Länge/cm-Breite	3 kAm	230 kAm	19 kAm
Referenz	[96]	[136]	[39]

Für die Untersuchungen der Kapitel 3 und 4 wurden Bandproben teilweise speziell verändert. Beladung, Silberschicht sowie etwaige weitere Kontaktschichten wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt bzw. hergestellt. Als Ausgangsmaterial dienen

dabei zum einen kommerziell erhältliche Bänder der Firma SuperPower, welche wie in Tabelle 2.3 angegeben prozessiert wurden, zum anderen Bänder der Firma THEVA, welche direkt nach der HTS-Beschichtung aus der Prozesskette entnommen wurden. Um sie dennoch vor den Versuchen vermessen zu können, wurden sie in einem schnellen Temperprozess beladen und wiesen daher einen geringeren Sauerstoffgehalt als vollständig prozessierte Proben auf.

2.4 Charakterisierungsmethoden

Für die Optimierung eines Prozessschrittes zur Herstellung von CC müssen unterschiedlichste Parameter gemessen werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Anlagen für Elektronenmikroskopie (REM), Energie dispersive Röntgenspektroskopie (EDX) oder Röntgenstrukturanalyse (XRD), sind ausführlich in [60] beschrieben. Hier sollen lediglich die Methoden zur Messung der supraleitenden Eigenschaften (T_c und j_c) sowie eine Betrachtung der Möglichkeiten zur Messung des Sauerstoffgehalts von SL-Proben beschrieben werden.

2.4.1 Kritische Temperatur

Die kritische Temperatur T_c lässt sich schnell und unkompliziert mit einer induktiven Messung bestimmen. Hierzu wird über eine Erregerspule ein oszillierendes Magnetfeld in das Bandstück eingepreßt.

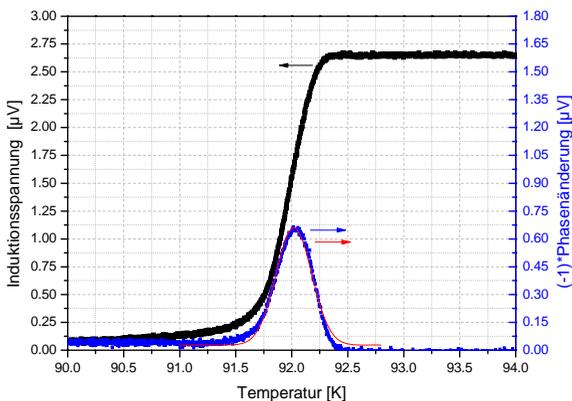


Abbildung 2.13: Beispielhafte T_c -Messung. Der Anstieg der Induktionsspannung mit steigender Temperatur kennzeichnet den Übergang in die Normalleitung. Das Minimum der Phasenänderung definiert die Sprungtemperatur T_c . Die Phasenänderung wurde aus Gründen einer besseren Darstellung mit (-1) multipliziert

Die dadurch angeworfenen phasengleichen Abschirmströme sorgen dafür, dass eine auf der Rückseite der Probe angebrachte Pick-up Spule kein Magnetfeld und damit keine induzierte Spannung messen kann. Wird aufgrund der Änderung der Temperatur der Probe die kritische Stromstärke überschritten, treten im Supraleiter ohmsche Verluste auf, welche die Form des Stromsignals durch magnetische Kopplung auch in der Pick-up Spule verändern. Es treten im Fourierspektrum neben der Grundmode weitere Oberschwingungen auf. Der Verlauf der dritten harmonischen Schwingung des Systems wird detektiert und dient als Maß für den Übergang in die Normalleitung. Gemessen werden die Induktionsspannung und die Phasenänderung der Oberschwingung über einen LockIn-Verstärker, wodurch ein besseres Signal zu Rausch Verhältnis ermöglicht wird. Eine typische Messung ist in Abbildung 2.13 zu sehen. Der Übergangspunkt wird mit dem Minimum der Phasenänderung gleichgesetzt. Ein Maß für die Breite des Übergangs ist die Halbwertsbreite des Peaks in der Phase. Diese wird aus einem Gauß-Fit an die Phasenänderung gewonnen (rote Kurve in Abbildung 2.13). Ein stark asymmetrischer Verlauf der Phasenänderung deutet dabei auf eine inhomogene Probe hin. Dies kann an Defekten, aber auch an einer ungleichmäßigen Sauerstoffbeladung liegen.

2.4.2 Kritischer Strom

Die Messung des kritischen Stroms I_c ist die bei Weitem aussagekräftigste Charakterisierungsmethode für HTS-Materialien, da für alle Anwendungen die Stromtragfähigkeit von besonderer Wichtigkeit ist. Eine effektive Art den kritischen Strom zu messen besteht in der Transportstrommessung²⁹ (resistive Methode). Bei dieser wird die U-I-Kennlinie des Supraleiters direkt durchfahren, indem ein Gleichstrom entlang des Bandes angelegt und die abfallende Spannung gemessen wird. Ein solcher Verlauf ist in Abbildung 2.14 gezeigt.

²⁹ Die Transportstrommessung stellt insbesondere für anisotrope j_c -Verteilungen wie sie bei ISD-Bandleitern auftreten ein besseres Verfahren als die ebenfalls mögliche induktive Messmethode dar (vgl. [60]).

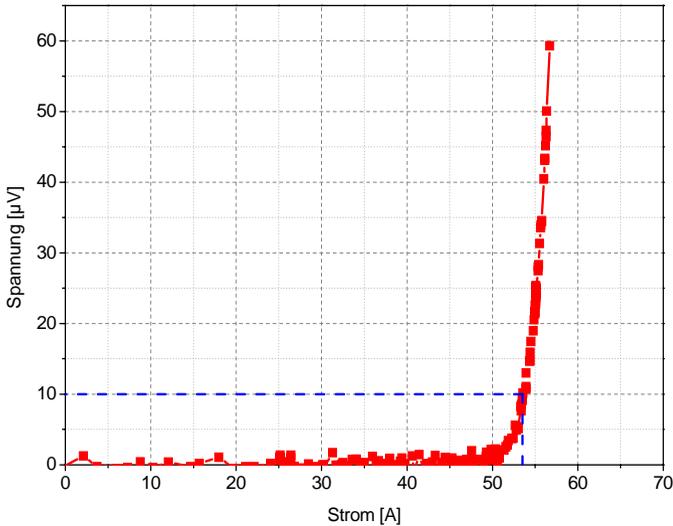


Abbildung 2.14: Strom-Spannungs-Kennlinie der resistiven I_c -Messung eines 10cm langen Bandstücks

Bei genauer Messung kann der Einfluss von TAFF und FFF auf den Widerstand der Probe studiert werden. Im Allgemeinen ist aber nur der weitere Anstieg aufgrund der Paarbrechung interessant. Der Kurvenverlauf kann über eine einfache Funktion (Gleichung (2.4)) angefitet werden. Dies erlaubt die Berechnung eines Widerstandes im Bereich des Übergangs in die Normalleitung, worauf in Kapitel 4.3 näher eingegangen wird.

$$\vec{E} = A(T) \cdot \vec{j}^{n(T)} \quad (2.4)$$

Es hat sich als Kriterium eingebürgert, den kritischen Strom als denjenigen zu definieren, der ein elektrisches Feld von $1\mu\text{V}/\text{cm}$ aufbaut. Gerade bei sehr langen Proben führt dieses Kriterium aber zu Problemen. In jedem Bandleiter gibt es Schwankungen und somit ein Minimum im j_c -Verlauf. Bei inhomogenen Bändern bedeutet das Kriterium, dass an dieser Stelle ein deutlich höheres elektrisches Feld anliegt als $1\mu\text{V}/\text{cm}$, obwohl der nötige Spannungsabfall über die Gesamtlänge noch nicht erreicht ist. In diesem Fall ist die Gefahr groß, dass die Probe an dieser Schwachstelle durchbrennt.

Eine Messmethode, die besonders gut geeignet ist, um den Verlauf des kritischen Stromes darzustellen ist ein Verfahren, das sich das Verhalten des Supraleiters im

Magnetfeld zu Nutze macht. Im sog. Hallscanner (Produkt der Firma THEVA: „Tapestar“ [45]) werden Abschirmströme im Supraleiter aufgrund eines äußeren homogenen Magnetfelds angeworfen. Ist das Feld stark genug, geht der SL in die Shubnikov-Phase über und Fluss kann in den gesamten Film eindringen. Über das Bean-Modell [12] zur Magnetisierung von HTS kann das physikalische Geschehen erfasst werden. Dabei wird die Annahme gemacht, dass sich, so lange die Flussschläuche verankert sind, in der ganzen Probe ein kritischer Zustand bildet in dem über die gesamte Breite die kritische Stromdichte j_c vorliegt. Die Verteilung wird dabei als homogen angenommen.

Bei einer bekannten Stromdichteverteilung kann unter der Annahme eines unmagnetischen Substrats über das Gesetz von Biot-Savart durch Integration das Magnetfeld über dem Band gewonnen werden. Im Umkehrschluss ist es daher möglich, über die Messung des Abschirmmagnetfelds auf die Stromdichteverteilung zu schließen [127]. Für die Messung kommt ein Hallsensorenarray zum Einsatz, das an mehreren Punkten quer über das Band die Feldverteilung misst (Abbildung 2.15).

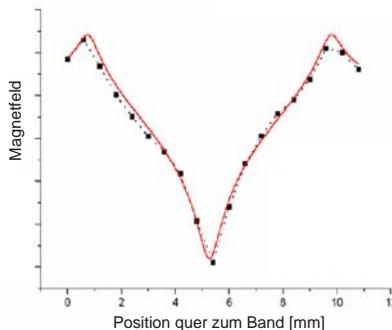


Abbildung 2.15: Vergleich der Messwerte des Hallsondenarrays mit der berechneten Kurve (aus [127])

Aus dieser Verteilung wird über Linearisierung der Flanken der kritische Strom ermittelt. Dies geschieht in Echtzeit, so dass die I_c -Verteilung mit bis zu 100m/h und einer Auflösung von ca. 1mm gemessen werden kann. Die Ergebnisse können an einem kurzen Stück absolut kalibriert werden. In Abbildung 2.16 ist die Verteilung einer ca.10m langen und 10mm breiten THEVA-CC Probe zu sehen.

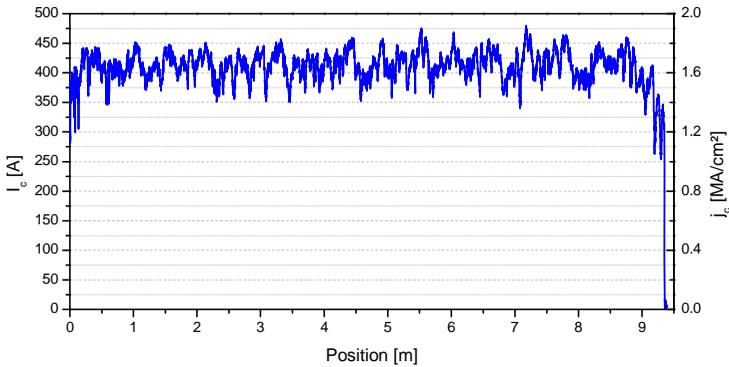


Abbildung 2.16: Hallscan eines ca. 10m langen THEVA coated conductor (gemessen bei 77K und 35mT)

Lokale Defekte können mit der angegebenen hohen Auflösung genauso detektiert werden wie langwellige Veränderungen. Im Gegensatz zur resistiven Methode, welche immer nur die schwächste Stelle zu messen vermag, kann hier der komplette I_c -Verlauf erfasst und graphisch dargestellt werden. Zusätzlich lässt sich durch die Magnetfeldverteilung über der Probe eine zweidimensionale Ansicht der Defekte in einem Band erzeugen. Für einen Ausschnitt aus obigem Band ist diese beispielhaft in Abbildung 2.17 gezeigt.

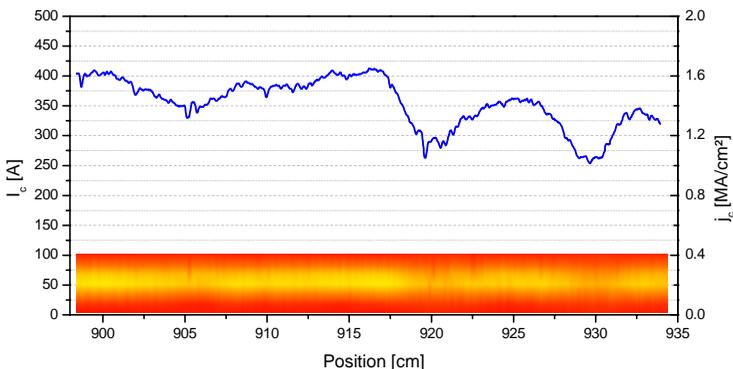


Abbildung 2.17: Hallscan und zweidimensionale Magnetfeldverteilung eines Ausschnitts der Messung aus Abbildung 2.16

2.4.3 Sauerstoffgehalt

Die Untersuchungen des Kapitels 3 beschäftigen sich mit dem Beladeprozess. Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben ändern sich die physikalischen Eigenschaften der HTS in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts des Films. Dieser kann im Prinzip auf mehrere Arten bestimmt werden. Neben den direkten Messmethoden (z.B. über Gewichtsverlustmessungen [95] oder Neutronenbeugung [72]), spielen für HTS-Filme indirekte Methoden eine wichtige Rolle. Dabei wird die Änderung einer Stoffeigenschaft betrachtet, die mit dem Gehalt an Sauerstoff zusammen hängt. Hierzu zählen die Kristalldimensionen [72], der Verlauf von T_c [44] (siehe Abbildung 2.4) die Änderung des spezifischen Normalleitungswiderstands mit der Temperatur [46] oder die Transmissions- und Reflexionseigenschaften dünner supraleitender Schichten [113]. Im Vergleich mit diesen Daten kann aus einer Messung der jeweiligen Größe auf den Beladungsgrad geschlossen werden.

Für die vorliegende Arbeit wurde die Bestimmung des Sauerstoffgehalts über die Messung der Dimensionen der Einheitszelle des Supraleiters gewählt. Dies kann schnell und unkompliziert über Röntgenstrukturanalyse geschehen. Θ - 2Θ -Scans der verwendeten Bandproben sind in Abbildung 2.18 und Abbildung 2.19 zu sehen. Kleinere, nicht angegebene Reflexe stammen entweder von $\text{Re}_2\text{O}_3(211)$ und $\text{ReBCO}(111)$ oder sind auf die Puffermaterialien zurückzuführen. Das Vorhandensein aller $(00l)$ -Peaks für $1 < l < 8$ deutet somit auf eine einheitliche kristalline Struktur ohne Fremdphasen hin.

Über die gemessenen Winkel der $(00l)$ -Reflexe kann zusammen mit der Bragg-Bedingung

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\Theta) \quad (2.5)$$

der Abstand der Braggebenen³⁰ berechnet werden. Die Länge z.B. der c-Achse ergibt sich dann zu

$$d_c = \frac{d}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{d}{l}, \text{ für } h = k = 0 \quad (2.6)$$

³⁰ Die Braggebene ist die Ebenenschar, welche für das Intensitätsmaximum verantwortlich ist. Der Abstand zweier Ebenen der Schar ist im Allgemeinen nicht mit der Ausdehnung der Einheitszelle gleichzusetzen.

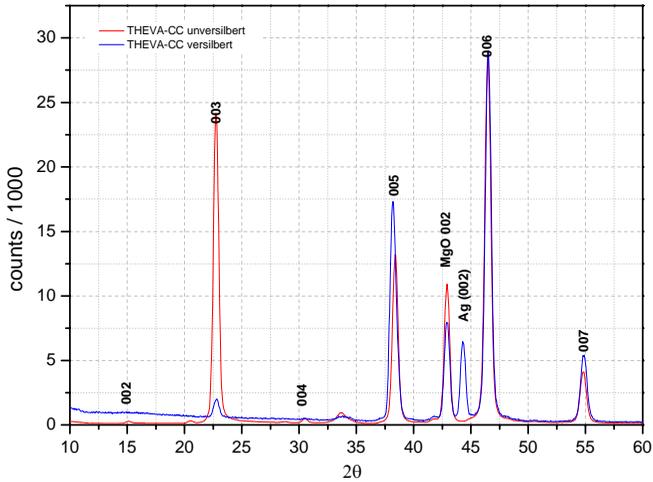


Abbildung 2.18: Θ - 2Θ -Scans von versilberten und unversilberten THEVA-CC

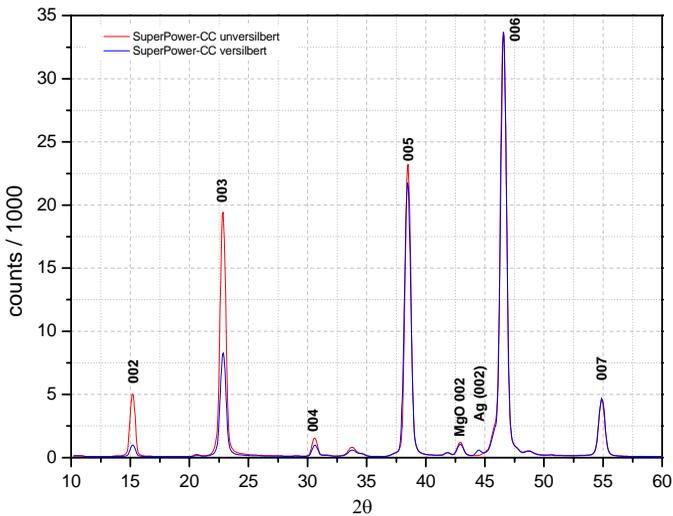


Abbildung 2.19: Θ - 2Θ -Scans von versilberten und unversilberten SuperPower-CC

Die aus dieser Gleichung berechneten Werte unterscheiden sich jedoch für verschiedene Werte von l . Wie in Abbildung 2.20 zu erkennen ist, ergeben insbesondere niedrig indizierte Reflexe sehr große, abweichende Werte. Als Grund hierfür konnte eine ungenügende Kalibrierung des Diffraktometers ausgemacht werden³¹. Da auch eine eventuelle Silberschicht die niedrig indizierten Peaks unterdrücken kann (siehe Abbildung 2.18), werden diese für die Berechnung nicht berücksichtigt.

Für $l=5$ bis 7 pendeln sich die Werte ein, wobei der (007)-Peak aufgrund seiner geringen Intensität keine verlässlichen Werte ergibt und daher nicht betrachtet wird. Für versilberte Proben erkennt man aus Abbildung 2.18, dass der (005)-Peak leicht für die versilberte Probe nach links zu wandern scheint. Dies ist auf den Ag(111)-Peak zurückzuführen, welcher bei $2\theta = 38.12^\circ$ liegt, und somit den (005)-Peak des ReBCO überlagert. Da auch ein Vergleich zwischen versilberten und unversilberten Proben angestrebt wird, ist dieser Peak ebenfalls nicht geeignet, um d_c zu berechnen.

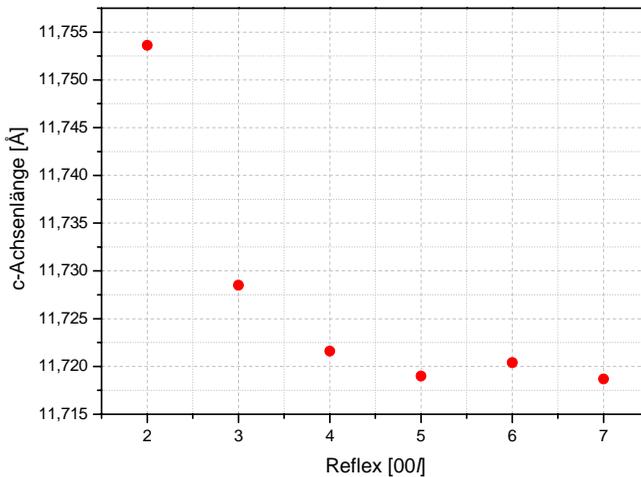


Abbildung 2.20: Für einen THEVA-CC ermittelte c-Achsenlängen bei verschiedenen (00l)-Reflexen

³¹ Eine nachträgliche Kalibrierung der Messungen auf den Literaturwert eines Peaks des Puffermaterials ist nicht möglich. Der einzige in beiden Proben vorkommende Peak (MgO(002) bei $2\theta = 42.92^\circ$) steht aufgrund der starken Verspannung des IBAD-MgO im Schichtsystem der SuperPower-Proben nicht zur Verfügung.

Der Sauerstoffgehalt der Probe wird daher im Abgleich der aus dem (006)-Peak berechneten Werte der c-Achsenlänge mit Literaturwerten gewonnen werden. In Abbildung 2.21 sind Daten aus verschiedenen Veröffentlichungen für YBCO zu sehen [72][144]. Für andere ReBCO-Verbindungen sind in der Literatur keine Daten zu finden. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass insbesondere zwischen Verbindungen mit ähnlichem Ionenradius (z.B. Y: 1,019Å und Dy: 1,027Å) kein großer Unterschied bezüglich der Änderung der c-Achse vorhanden ist.

Die Messungen der einzelnen Gruppen zeigen, dass der Verlauf zwar reproduzierbar ist, die Absolutwerte jedoch auch von der Herstellungsweise der Proben abhängig sind. Es können neben dem Sauerstoffgehalt auch Aspekte wie Gitterfehler, Stapelfehler und Spannungen im Kristall sowie eine Fehlordnung der Kationen (Re und Ba) Einfluss auf die c-Achsenlänge nehmen. Bulkproben (Sintermaterial) werden immer im Gleichgewicht gehalten und haben daher keine oder nur minimale Spannungen im Kristall. Dünne Filme weisen hingegen aufgrund der Gitterfehlpassung zum Substrat und unterschiedlicher thermischer Ausdehnung beim Herstellungsprozess mehr oder weniger große Verspannungen auf, welche dann im Verlauf der Schicht nicht immer abgebaut werden können. Hierdurch entsteht eine verlängerte c-Achse, wie dies auch in Abbildung 2.21 zu erkennen ist.

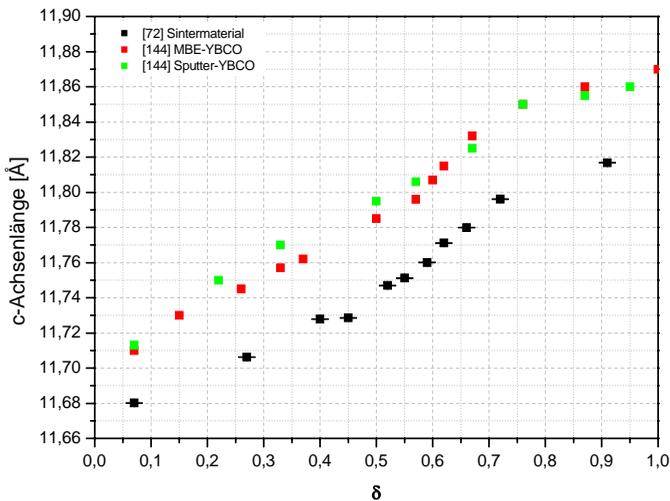


Abbildung 2.21: Änderung der c-Achsenlänge in Abhängigkeit der Sauerstoffdotierung aus [72] bzw. [144]

Durch den Einfluss dieser Parameter kann keine absolute Bestimmung der Sauerstoffkonzentration über die c-Achsenlänge erfolgen. Bei der Untersuchung des Beladezustands nach verschiedenen Temperbedingungen (Kapitel 3) kommt es aber im Wesentlichen auf die Unterschiede zur Ausgangsbeladung an, weswegen sich das Verfahren für die vorliegenden Untersuchungen trotzdem eignet. Es wird allerdings nur die gemessene Änderung der c-Achsenlänge betrachtet.

2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die physikalischen Grundlagen (anhand der BCS-Theorie und der Ginzburg-Landau-Theorie für LTS) behandelt und der Aufbau des Re-123 als einer der wichtigsten Vertreter von HTS beschrieben. Die anisotropen Eigenschaften dieser Materialien erfordern spezielle Verfahren um eine bestmögliche Qualität zu erreichen. Es zeigt sich, dass die kristalline Ordnung der HTS-Schicht einen starken Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften besitzt. Hierauf muss bei der Herstellung besonders geachtet werden.

Auf dem Weg zu einem großtechnischen Einsatz der Supraleitung stellt die Herstellung von qualitativ hochwertigen HTS-Dünnschichten auf langen, flexiblen technischen Substraten (coated conductors) die aktuellste Entwicklung dar. Es müssen hier jedoch weitere Fortschritte bei der Herstellung im Hinblick auf Effektivität und Handhabung erreicht werden müssen. Die beiden folgenden Kapitel widmen sich daher der Verbesserung des Beladeprozesses und der Stabilisierung von coated conductors.

3 Prozessoptimierung der Sauerstoffbeladung im kontinuierlichen Verfahren

Ziel der durchgeführten Untersuchungen ist es, einen konkurrenzfähigen alternativen Prozess zur Batchbeladung zu entwickeln und zu optimieren. Die statische Beladung eines langen Bandes erfordert bei größeren Längen nicht nur sehr große Anlagen, sondern kann auch nicht einfach in die bestehende Prozesskette eingegliedert werden. Da heute in allen anderen Herstellungsschritten eine Prozessierung von „Reel to Reel“ favorisiert wird, ist es erstrebenswert, auch den Beladeprozess in einer Art zu gestalten, welche einen Ablauf von Spule zu Spule ermöglicht. Eine kontinuierliche Prozessführung kann dabei auch die Effektivität steigern und würde es so in einer späteren großtechnischen Produktion ermöglichen die Kosten zu senken.

Die Beladung des HTS mit Sauerstoff zur möglichst vollständig oxidierten Phase ist mit entscheidend für die supraleitenden Eigenschaften (Kapitel 2.1.3). Wichtig für die Prozessführung ist daher, den gewünschten maximalen Beladegrad reproduzierbar und schnell zu erreichen. Weiterhin kann es jedoch auch nötig sein, die Werte des kritischen Stromes für bestimmte Anwendungen gezielt einzustellen. Diese Anforderungen wurden in einem neuen Anlagenkonzept umgesetzt, welches im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

Einfluss auf den Beladeprozess haben in erster Linie Temperatur und Sauerstoffpartialdruck. Aus diesem Grund soll zuerst ein tieferes Verständnis des Beladevorgangs in Abhängigkeit dieser Parameter geschaffen werden. Mit diesen Untersuchungen beschäftigt sich Kapitel 3.4. Aussagekräftige Daten können dabei nur generiert werden, wenn bei der Beladung ein Gleichgewicht des Sauerstoffgehalts in der Probe erreicht wurde. Die Zeit zum Erreichen des Gleichgewichts ist abhängig von Temperatur und Druck und wurde für die Versuchsreihen theoretisch abgeschätzt (Kapitel 3.2).

Weiterhin spielen die Konfiguration des Bandes und seine Struktur eine wichtige Rolle. Sowohl aufgebrauchte Metallschichten³², als auch die Mikrostruktur (Porosität, kristalline Ausrichtung) der Proben kann Einfluss auf das Diffusionsverhalten des

³² In der späteren Produktion kann es möglich sein, dass der Beladeprozess erst nach der Metallisierung vorgenommen wird.

Sauerstoffs nehmen, und so den Beladeprozess beschleunigen oder verzögern. Für eine Quantifizierung dieser Einflüsse wurden Bänder verschiedener Konfigurationen untersucht. Verwendet wurden coated conductors der Firmen THEVA und SuperPower, welche aufgrund der verschiedenen Herstellungsweisen (siehe Kapitel 2.3) unterschiedliche Struktur aufweisen. Außerdem wurden jeweils versilberte und unversilberte Bänder prozessiert, um den Einfluss einer Silberschicht zu untersuchen. Für den kontinuierlichen Prozess (Kapitel 3.5) spielen diese probenspezifischen (HTS-Schichtdicke, Konfiguration) neben den prozessspezifischen Gesichtspunkten (Bandgeschwindigkeit, Temperaturverteilung) die entscheidende Rolle.

3.1 Anlagenkonzeption

Der angestrebte Prozess für die Sauerstoffbeladung soll nicht nur im Entwicklungsstadium, sondern auch in einer eventuellen Produktion sicher, reproduzierbar und zuverlässig sein. Aus diesem Grund wurde bei der Anlagenkonzeption Wert darauf gelegt, dass eine Skalierung der wichtigen Komponenten jederzeit möglich ist. Zudem wurde die Verkettung zweier kontinuierlicher Prozesse (Metallisierung und Nachbeladung) berücksichtigt und in einer Anlage verwirklicht. Wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist, sind in der vorderen Kammer die notwendigen Komponenten für die Metallisierung der Bandleiter eingebaut. Das Band kann damit in einer Anlage mit Metall beschichtet und Beladen werden.

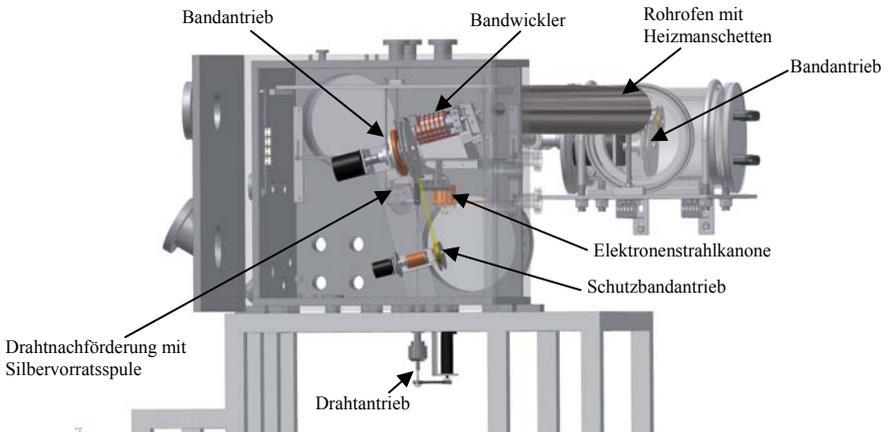


Abbildung 3.1: Aufbau der Anlage zur Beladung und Metallisierung von coated conductors

Für die Metallisierung wird Silber in einem Wolfram-Tiegel mit einem von der Firma THEVA entwickelten Elektronenstrahlverdampfer geschmolzen und im Hochvakuum ($<1 \cdot 10^{-4}$ mbar) verdampft. Dafür ist eine Leistung von ca. 100-500W je nach erwünschter Rate nötig. Für eine Langzeitbeschichtung kann das Material in Form eines 0,5mm dicken Drahtes mit einer eigens entwickelten Drahtnachförderung zugeführt werden. (Abbildung 3.2). Homogene Beschichtungen auf Bandlängen von mehr als 20m wurden durchgeführt. Dabei wurden Filmdicken von ca. 20nm bis $10\mu\text{m}$ abgeschieden. Die Raten variierten dabei von einigen $\text{\AA}/\text{s}$ bis zu ca. $10\text{nm}/\text{s}$.



Abbildung 3.2: Elektronenstrahlverdampfer mit Drahtnachförderung für Silberdraht

Um eine größere Beschichtungsfläche ausnützen zu können, wird das Band in mehreren Schleifen durch einen Bandwickler (Abbildung 3.3) geführt. Dieser ist wassergekühlt, so dass bei hohen Raten die Temperatur des Bandes während der Beschichtung unter 100°C gehalten werden kann. Ein mögliches Entweichen des Sauerstoffs bei erhöhten Temperaturen im Vakuum wird dadurch effektiv verhindert. Die Beschichtungslänge einer Bahn von 15cm reicht aus, das Band einmal um die Längsachse zu drehen, ohne dass die Supraleiter- oder die Pufferschicht brechen würden. Dadurch wird es möglich, auch die Bandkanten und die -rückseite dem Metaldampf auszusetzen. Bei genügender Dicke ($>1\text{-}2\mu\text{m}$) der abgeschiedenen Schicht kann damit ein rundherum geschlossener Metallfilm aufgebracht werden.

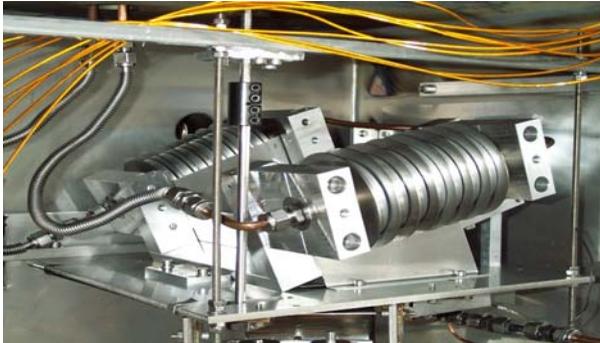


Abbildung 3.3: Bandwickler mit zwei Rollen und sechs Bahnen zur besseren Ausnutzung des Materialdampfes auf einer großen Beschichtungsfläche (ca. 150cm²)

Die Nachbeladung findet in einem abschnittsweise geheizten Zonenofen statt (Abbildung 3.4). Der Prototyp der Anlage besitzt einen zwei Meter langen Vakuumofen, der direkt an die Beschichtungskammer für die Metallisierung angeflanscht ist. Da der Ofen einen schlechten Leitwert besitzt, ist es notwendig, das Vakuum in der vorderen und der hinteren Kammer jeweils getrennt mit einer Turbomolekular- und einer Drehschieberpumpe zu erzeugen. Die Temperatur im Ofen wird mit fünf separat betriebenen Heizzonen (Länge jeweils 40cm) eingestellt und geregelt. Die maximale Temperatur beträgt dabei ca. 650°C. Für die Beladung wird die Kammer mit Sauerstoff geflutet und das Band mit bis zu 30m/h durch den beheizten Bereich gezogen. Eine größere Geschwindigkeit konnte aufgrund der verwendeten Vakuumschrittmotoren noch nicht erreicht werden. Eine nachträgliche Verlängerung des Ofens und/oder eine Anpassung der Heizzonlänge ermöglichen eine Erhöhung der Prozessgeschwindigkeit und damit eine Aufskalierung des Prozesses für eine spätere großtechnische Fertigung.



Abbildung 3.4: Rohrofen mit Heizmanschetten zur Beheizung des Ofens auf bis zu 650°C

3.2 Theoretische Betrachtung des Diffusionsvorgangs

Für den Vergleich von Messungen in Kapitel 3.4 ist es notwendig, dass bei den jeweils eingestellten Bedingungen ein Gleichgewicht bzgl. der Sauerstoffdiffusion erreicht wird. Hierzu muss die charakteristische Zeitskala der Diffusion bekannt sein; diese kann theoretisch unter Zuhilfenahme einiger Materialparameter abgeschätzt werden. Zudem ermöglicht die Simulation die Berechnung einer optimalen Temperaturverteilung des Zonenofens für die kontinuierliche Beladung.

Die Diffusion von einem Stoff in einem anderen wird über den Formalismus von Fick beschrieben. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, dass die Durchflussrate einer diffundierenden Substanz pro Einheitsfläche proportional zum Konzentrationsgradienten senkrecht zu dieser Fläche ist.

$$F = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.1)$$

F ist dabei die Flussrate pro Einheitsfläche, D die Diffusionskonstante (oder Diffusionskoeffizient) und c die Konzentration des diffundierenden Materials.

Im Allgemeinen Fall ergibt sich ein Ansatz aus der Erhaltungsbedingung

$$0 = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (3.2)$$

Dies bedeutet, dass sich die Konzentration im Laufe der Zeit nur durch die aus dem Volumen fließenden Massenströme F_x , F_y und F_z ändern kann.

Nimmt man die Diffusionskonstante als konstant über die Ortskoordinaten an (isotrope Medien), so ergibt sich für den dreidimensionalen Fall:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (3.3)$$

Im Falle einer Diffusion entlang nur einer Richtung gilt die eindimensionale Diffusion mit konstanter Diffusionskonstante als Spezialfall:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (3.4)$$

Die Gleichungen (3.1) und (3.4) werden als die beiden Fickschen Gleichungen bezeichnet. Sie sind Ausgangspunkt einer vereinfachten Betrachtung der Geschehnisse beim Beladeprozess. Genaue Berechnungen für anisotrope Materialien in drei Dimensionen sind nur in bestimmten Fällen analytisch lösbar, weshalb oft auf numerische Verfahren zurückgegriffen werden muss. Analytische Berechnungen und weitergehende Informationen finden sich bei Crank [28].

Für die Abschätzung der Sauerstoffkonzentration in einem SL-Film zu einem bestimmten Zeitpunkt wird Gleichung (3.4) diskretisiert. Die dadurch erhaltene Form (Gleichung (3.5)) eignet sich mit Hilfe eines iterativen Verfahrens, die Beladung des Filmes zu berechnen. Betrachtet wird die Sauerstoffdefektkonzentration δ_i welche der Konzentration c in den Formeln (3.1) bis (3.4) gleichgesetzt wird.

$$\delta_i(t + \Delta t) = \delta_i(t) + \frac{\Delta t \cdot D}{\Delta z^2} [\delta_{i-1}(t) + \delta_{i+1}(t) - 2\delta_i(t)]; i = 0 \dots n \quad (3.5)$$

Die Probe wird dazu parallel zur Oberfläche in $n = 10$ Schichten zerlegt. Die vorgegebene Schichtdicke bestimmt dadurch Δz . Zusätzlich gelten die folgenden beiden Randbedingungen:

$$\delta_0(t) = \delta(d, t) = \delta_s(p, T), t \geq 0 \quad (3.6)$$

$$\delta_n(t) = \delta_{n+1}(t) \Leftrightarrow \frac{\partial \delta(0, t)}{\partial z} = 0, t \geq 0 \quad (3.7)$$

Gleichung (3.6) besagt, dass die Konzentration an der Oberfläche des zu beladenden Filmes für alle Zeiten gleich der sich aufgrund der Druck- und Temperaturverhältnisse einstellenden Sauerstoffkonzentration ist. Druck und Temperatur können dabei in der Berechnung zeitlich variieren. Die zweite Randbedingung (Gleichung (3.7)) repräsentiert eine undurchlässige Unterlage. Für die verwendeten coated conductors ist dies der jeweils verwendete Puffer. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Magnesiumoxid kann als wesentlich kleiner als in ReBCO angenommen werden, da die Sauerstoffatome in die Kristallstruktur des Supraleiters eingebaut werden. Sauerstoff könnte im jeweiligen Puffer jedoch nur an Zwischengitterplätzen gebunden werden, weshalb die Annahme einer undurchlässigen Grenzschicht als gegeben erscheint. Ausgehend von einer Initialbeladung $\delta(t=0) = \delta_{starts}$, welche im ganzen Film vorhanden sein soll, kann somit die Sauerstoffkonzentration zu einem beliebigen Zeitpunkt berechnet werden.

Gibt man eine zu unterschreitende Differenz ε zwischen der Defektkonzentration an der Oberfläche und der Grenzfläche zum Puffer vor, so kann die dafür nötige Zeit berechnet

werden, wenn die Diffusionskonstante D und die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche $\delta_s(p, T)$ für das Material bekannt sind. In Abbildung 3.5 ist das beschriebene Modell noch einmal schematisch dargestellt.

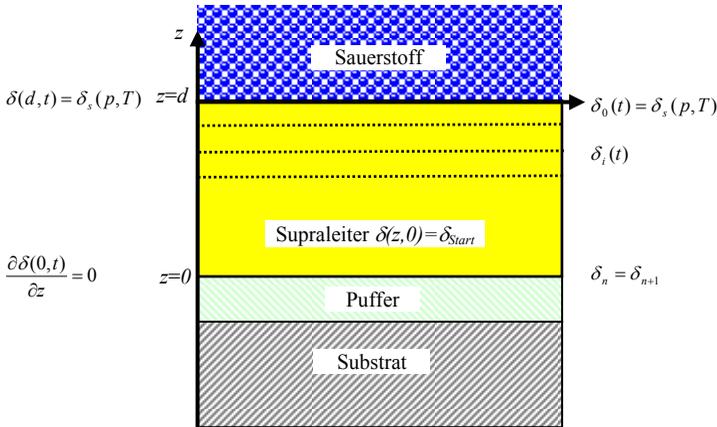


Abbildung 3.5: Schema der Ausgangsbedingungen für die Berechnung der Beladungszeit

3.2.1 Sauerstoffkonzentration $\delta(p, T)$ in ReBCO

Die Sauerstoffdefektkonzentration $\delta_s(p, T)$ des Films an der Oberfläche wird aus Untersuchungen zum Phasendiagramm von $\text{ReB}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ gewonnen. In mehreren Arbeiten wurde hierzu der absolute Sauerstoffgehalt x in Abhängigkeit von Druck p und Temperatur T bestimmt [38][71][72][80][95], wobei zumeist Gewichtsverlustmessungen an YBCO-Volumenmaterial vorgenommen wurden. Die Probe wurde dazu in einem Ofen über mehrere Tage bei gleicher Temperatur und Druck in ein Gleichgewicht gebracht und anschließend schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt. Eine Verfälschung der Beladung kann aufgrund des schnellen Abkühlens und der damit unterdrückten Diffusion bei anderen als der zu untersuchenden Temperatur ausgeschlossen werden. Lediglich eine dünne Schicht an der Oberfläche könnte eine nicht dem Gleichgewicht entsprechende Konzentration aufweisen. Anschließend wurde über eine Gewichtsmessung der Verlust an Sauerstoff bestimmt und die mittlere Konzentration in der Probe berechnet. Die genauesten Werte für YBCO können von Lindemer et al. [95] entnommen werden (Abbildung 3.6). In der Literatur sind für DyBCO keine gesonderten Daten zu finden. Es wird daher die Annahme gemacht, dass die Substitution von Y mit Dy keinen Einfluss auf das sich einstellende Gleichgewicht der Sauerstoffkonzentration besitzt. Somit wird für beide untersuchten Bandproben der gleiche Ansatz verwendet.

Eine für die iterative Berechnung nötige analytische Form von $x(p, T)$ kann über einen Boltzmann-Fit gegeben werden.

$$x(p, T) = 7 - \delta(p, T) = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{1 + \exp((T - T_0)/dT)} \quad (3.8)$$

Die Parameter A_1 , A_2 , T_0 und dT sind dabei Polynome in $\log(p)$. Für die Darstellung wurde maximal der quadratische Term betrachtet. Die Parameter der Regression sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Mit dieser analytischen Form kann nun für jede beliebige Kombination aus Druck und Temperatur der Sauerstoffgehalt eines YBCO-Films berechnet werden. In Abbildung 3.6 sind die gemessenen Werte von Lindemer et al. [95], sowie der für die Berechnung notwendige Fit an die Daten zu sehen.

Tabelle 3.1: Fitparameter der Größen A_1, A_2, T_0 und dT aus Gleichung (3.8). Die Fitfunktion ist ein quadratisches Polynom in $\log(p)$: $F(p) = A + B \log(p) + C (\log(p))^2$

	A	B	C
A_1	7,021(6)	-0,031(3)	0
A_2	6,331(8)	0,172(9)	0,026(2)
T_0	68,0(2)	-9,9(2)	0
dT	96,0(2)	-6,0(3)	-2,9(7)

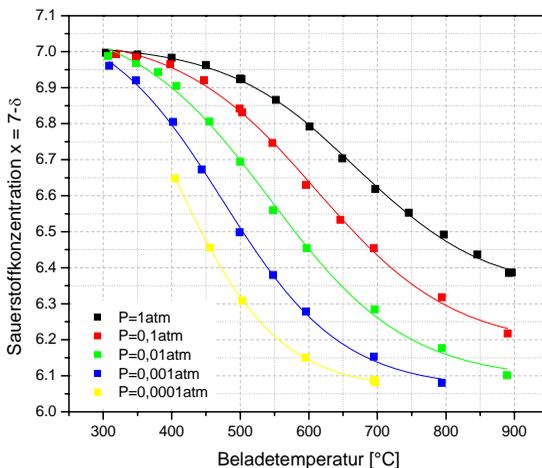


Abbildung 3.6: Daten für die Sauerstoffkonzentration in YBCO in Abhängigkeit von Temperatur und Druck (aus [95]). Durchgezogenen Linien entsprechen dem Fit nach Gleichung (3.8) mit den in Tabelle 3.1 angegebenen Parameterwerten

3.2.2 Diffusionskonstante D in ReBCO

Gleichung (3.4) und deren diskretisierte Form (3.5) gelten nur in isotropen Medien unter der Annahme, dass die Diffusion in eine Richtung senkrecht zur Oberfläche bei räumlich konstanter Diffusionskonstante stattfindet. Sie ist für viele Fälle eine ausreichend genaue Approximation der Wirklichkeit. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 angesprochen, sind die ReBCO-Materialien in ihren physikalischen Eigenschaften aufgrund ihres schichtartigen Aufbaus jedoch stark anisotrop. Eine genaue Betrachtung zeigt, dass auch die Diffusionskonstante D z.B. in YBCO bezüglich der drei Kristallrichtungen nicht konstant ist [114][131][143]. Im Allgemeinen wird angenommen, dass die Diffusion hauptsächlich über Sauerstoffleerstellen stattfindet. Diese treten nahezu ausschließlich in den Ketten der CuO-Ebenen auf. Es ist daher verständlich, dass die Diffusion entlang der c-Achse, wo praktisch keine Leerstellen vorhanden sind, deutlich langsamer als entlang der ab-Ebene ist ($D_{ab} > 10^4 \cdot 10^6 \cdot D_c$ [114]). Aus theoretischen Vorhersagen über thermodynamische Modelle der Besetzung der Sauerstoffpositionen [8] sowie über Monte Carlo Simulationen eines asymmetrischen nächsten Nachbarn Ising Modells [116], ergeben sich Werte, die mit den gemessenen gut übereinstimmen.

Für anisotrope Medien muss D als Diffusions-Tensor angesetzt werden. Durch geeignete Transformation [28] kann das Verhalten auf eine Diffusion mit drei unabhängigen Diffusionskonstanten entlang der drei Hauptachsen beschrieben werden. Die Diffusionskonstante in eine beliebige Richtung ergibt sich dann nach Gleichung (3.9). Dabei sind die Θ_i die Winkel zwischen der Richtung der Diffusion und den Kristallachsen.

$$D(\Theta) = D_a \cos^2(\Theta_a) + D_b \cos^2(\Theta_b) + D_c \cos^2(\Theta_c) \quad (3.9)$$

Es gibt zwar auch Anzeichen, dass die Diffusion innerhalb der ab-Ebene aufgrund einer Kanalbildung innerhalb des Kristalls entlang der Ketten in b-Richtung unterschiedlich schnell stattfindet [114], dieser Unterschied ist jedoch vergleichsweise gering und wird daher vernachlässigt. Gleichung (3.9) lässt sich somit in folgende Form umwandeln:

$$D(\Theta) = D_{ab} \sin^2(\Theta) + D_c \cos^2(\Theta) \quad (3.10)$$

Hier ist nun Θ der Winkel zwischen der Normalen zur ab-Ebene und der Diffusionsrichtung. Für c-Achsen orientierte HTS-Filmen bedeutet dies, dass die Diffusion in die Tiefe vorwiegend über die c-Richtung stattfindet. Es zeigt sich aber, dass aufgrund des großen Unterschiedes der Diffusion in c- und ab-Richtung (vgl. Tabelle 3.2), selbst bei einer geringen Verkipfung der Schicht von nur einem Grad, die Anteile der beiden Richtungen in gleichem Maße zur Diffusion in die Schicht beitragen.

Die Interpretation von Ergebnissen wird durch diesen Sachverhalt schwierig, da das Wissen über die exakte Orientierung der Schicht nötig ist. In polykristallinem Volumenmaterial wird z.B. immer eine Mischung aus D_c und D_{ab} gemessen, daher ist die Messung von D_c in diesem Fall praktisch nicht möglich. Für die Beladung von Filmen kann D_c auch nur dann gemessen werden, wenn sichergestellt ist, dass der Film nicht verkippt aufgewachsen ist. Ansonsten besteht auch immer die Möglichkeit einer schnellen Beladung entlang der ab-Ebenen, was zu fehlerhaften Werten führt. Dieses Verhalten wird z.B. bei THEVA-CC beobachtet. Der Supraleiter wächst hier auf einer ca. 22°-24° verkippten ISD-Schicht auf, weshalb auch der Weg des Sauerstoffs über die ab-Ebenen in die Tiefe des Films führt.

Aufgrund von Rissen, Kristallfehlern oder an Korngrenzen kann in realen Filmen ebenfalls eine schnelle Diffusion in die Tiefe stattfinden [77][115][131]. Die theoretische Beschreibung hierzu geht auf ein Konzept von Fischer [74] zurück. Dabei wird angenommen, dass sich die diffundierende Substanz entlang von Korngrenzen (Breite ca. 1nm) in die Tiefe des Films bewegen kann, und dann mit der Volumendiffusionsrate parallel zur Oberfläche in die Körner austritt. Dies führt zu einem gekoppelten Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_b}{\partial t} &= D_b \nabla^2 c_b; |y| < \frac{w}{2} \\ \frac{\partial c_g}{\partial t} &= D_g \nabla^2 c_g; |y| \geq \frac{w}{2} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Die mit b indizierten Größen gelten für die Korngrenze und die mit g für das Korn. Die Korngrenze wird als paralleler Kanal der Breite w angenommen. Analytische Lösungen hierzu können in den Büchern von Crank [28] oder Kaur [74] gefunden werden.

Durch die Modellierung der Vorgänge bei der Diffusion über die Gleichungen (3.4) oder (3.11) kann nun im Experiment die Bestimmung der Diffusionskonstante erfolgen. Am häufigsten wurde dies über die Messung einer sich proportional zur Sauerstoffkonzentration ändernden Größe [31][36][78][87] (Leitfähigkeit σ) oder die Verteilung von sog. Traceratomen (^{18}O) [114][115][131][143] unternommen. Bei der Beladung können dann entweder zeitlich oder örtlich variierende Profile der entsprechenden Größe aufgenommen werden. Der Fit eines Modells der vorhergesagten Konzentrationsverläufe an die gemessenen Daten erlaubt die Bestimmung der Diffusionskonstante D . Dabei werden in den beiden Fällen unterschiedliche Diffusionskonstanten gemessen. Für den ersten Fall ist dies der chemische Diffusionskoeffizient \tilde{D} , im letzteren der Tracer-Diffusionskoeffizient D^* . Im

Allgemein ist der Unterschied zu vernachlässigen, kann aber in bestimmten Fällen zu Differenzen der gemessenen Werte führen [115]. Da die gemessenen Werte, wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist, selbst in unterschiedlichen Proben stark variieren können, wird dieser Unterschied nicht weiter betrachtet.

Wird D für verschiedene Temperaturen bestimmt, so kann auch die Temperaturabhängigkeit der Diffusion angegeben werden. Alle bisher veröffentlichten Messungen zum Verhalten der Diffusionskonstante legen hierbei für ReBCO-Materialien ein thermisch aktiviertes Verhalten nahe. Die Änderung mit der Temperatur folgt demnach einem Arrhenius-Gesetz.

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.12)$$

Dabei bezeichnet E_a die Aktivierungsenergie und D_0 den Vorfaktor. Gemessene Werte dieser beiden Größen sind ebenfalls in Tabelle 3.2 zu finden. E_a ist bei den meisten Messungen unabhängig von der Konzentration (z.B. [115]), lediglich in [31][132][133] wird von einer Änderung beim Übergang in die tetragonale Phase berichtet. Eine Abhängigkeit der Diffusionskonstante vom Druck p wird im Rahmen der Genauigkeit der Messungen nicht beobachtet [143][115]. Eine Aufstellung der in der Literatur verfügbaren Messwerte ist in folgender Tabelle gegeben.

Tabelle 3.2: Literaturwerte für die Diffusion von Sauerstoff in ReBCO

Referenz	E_a [eV]	D_0 [cm ² /s]	Re	D [cm ² /s]	Bemerkung
[132]	c: 1,32 ab: 1,19	c: $1,99 \cdot 10^{-6}$ ab: $5,39 \cdot 10^{-3}$	Y	c: $6,7 \cdot 10^{-17}$ ab: $4,2 \cdot 10^{-12}$	Bei 400°C
[131]			Y	$3,7 - 8,6 \cdot 10^{-15}$	Bei 400°C
[115]	ab: 0,97	$1,4 \cdot 10^{-4}$	Y	$2,5 - 10,01 \cdot 10^{-12}$	Bei 400°C
[69]	1,7	$2,87 \cdot 10^{-1}$	Y	$5,33 \cdot 10^{-14}$	Bei 400°C
[133]	1,3	$3,5 \cdot 10^{-2}$	Y	-	
[143]	1,1 - 1,3		Y	$3,8 \cdot 10^{-14}$ (c) 480°C $1 \cdot 10^{-10}$ (c) 600°C	
[78]	0,76-1,09 0,93	0,002-0,33 0,038	Y Dy	-	
[130]	-	-	Y	ab: $1 - 7 \cdot 10^{-10}$ c: $0,2 - 2 \cdot 10^{-15}$	Bei 450°C Bei 530°C

Abbildung 3.7 zeigt die Werte für gemessene Diffusionskonstanten der Referenzen aus Tabelle 3.2. Man erkennt eine deutliche Streuung, welche auf die unterschiedlichen Proben und deren Orientierung zurückzuführen ist. Je nachdem ob die Diffusion vorzugsweise entlang der c-Achse oder entlang der a- oder b-Richtung des Kristalls erfolgt variieren die Messungen um bis zu sieben Größenordnungen. Die Werte von

Klaeser et al. ([78]) liegen zwar deutlich über den anderen, zeigen aber, dass das Austauschen der seltenen Erde keinen großen Unterschied für die Diffusionskonstante hervorruft. Für die weitere Berechnung der Beladezeiten werden die Angaben aus [143] verwendet, da sie die Größenordnung von D_c und D_{ab} am besten repräsentieren und einen guten Mittelwert für alle gefundenen Daten darstellen.

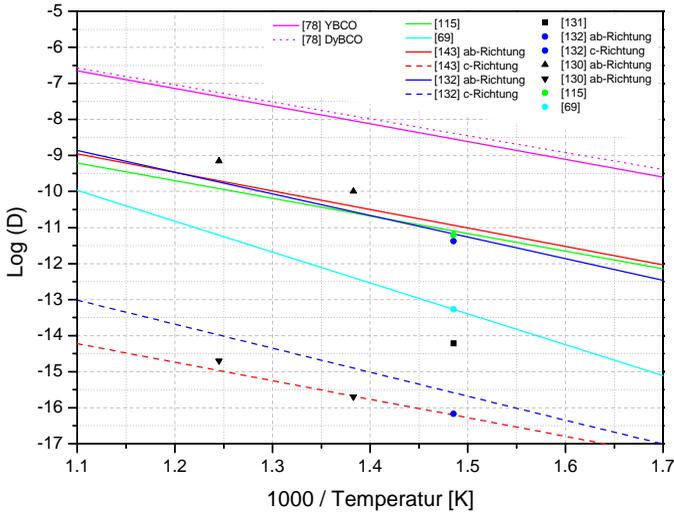


Abbildung 3.7: Werte des Diffusionskoeffizient für die Diffusion von Sauerstoff in ReBCO aus der Literatur

Mit der theoretischen Betrachtung und den Werten für die Diffusionskonstante D und die Abhängigkeit der Sauerstoffdefektkonzentration $\delta(p,T)$ von Temperatur und Druck ist es nun möglich, die Beladezeiten zum Erreichen eines Gleichgewichts im Film abzuschätzen. Dies ermöglicht aussagekräftige Vergleiche der einzelnen Messungen. Bevor in Kapitel 3.4 die statischen Versuche zur Untersuchung des Einflusses von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck auf die Beladung dargestellt werden, sollen im Folgenden die verwendeten Proben und deren Präparation beschrieben werden.

3.3 Probenbeschreibung

Ausgangsmaterial für die Untersuchungen waren zwei ca. 8,5m lange Bandproben der Firmen THEVA und SuperPower. Die Homogenität der CC ist, wie in Abbildung 3.8 an einem Ausschnitt zu sehen ist, sehr gut. Für die einzelnen Messungen wurden jeweils nur 15cm betrachtet, weswegen die SL-Schicht als gleichförmig angenommen werden kann. Das Niveau der SuperPower-Probe liegt deutlich über dem der THEVA-Probe, da die Qualität der Schicht besser ist. Die Schichtdicke ist bei beiden Proben jedoch gleich (ca. $1,1\mu\text{m}$).

Die gezeigten I_c -Verteilungen entsprechen der Beladung der Ausgangsproben. Im Falle von THEVA-CC bedeutet dies wie bereits angegeben eine nicht vollständig oxidierte Phase. Sie weist daher ca. 10% geringere Werte gegenüber der Konfiguration mit sieben Sauerstoffatomen pro Einheitszelle auf.

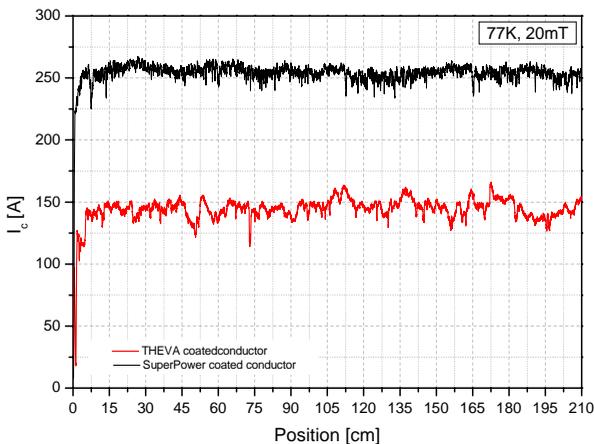


Abbildung 3.8: Ausschnitt aus der Hallmessung der beiden Ausgangsproben (gemessen bei 77K und 20mT)

Für die Untersuchung unterschiedlicher Konfigurationen wurde das Ausgangsmaterial abschnittsweise statisch im Bandwickler versilbert, so dass unversilberte und versilberte Bandproben verwendet werden konnten. Bei dem Band der Firma SuperPower musste dafür zuerst die ursprünglich aufgebraachte Silberschicht abgeätzt werden. Hierzu wurde das Band in einer Lösung aus einem Teil Ammoniak (25% wässrige Lösung), einem Teil Wasserstoffperoxid (30% wässrige Lösung) und zwei Teilen Wasser vom Silber befreit und anschließend mit Alkohol gereinigt.

Die maximale Dicke der aufgetragenen Silberschicht betrug in allen Fällen ca. 400-600nm. Durch die statische Beschichtung ergab sich allerdings eine Verteilung der Schichtdicke entsprechend der Abstrahlcharakteristik der Quelle, was zu einer Variation über die Länge der Probe führte. Die minimale Dicke an den Rändern betrug dabei nie weniger als 100nm.

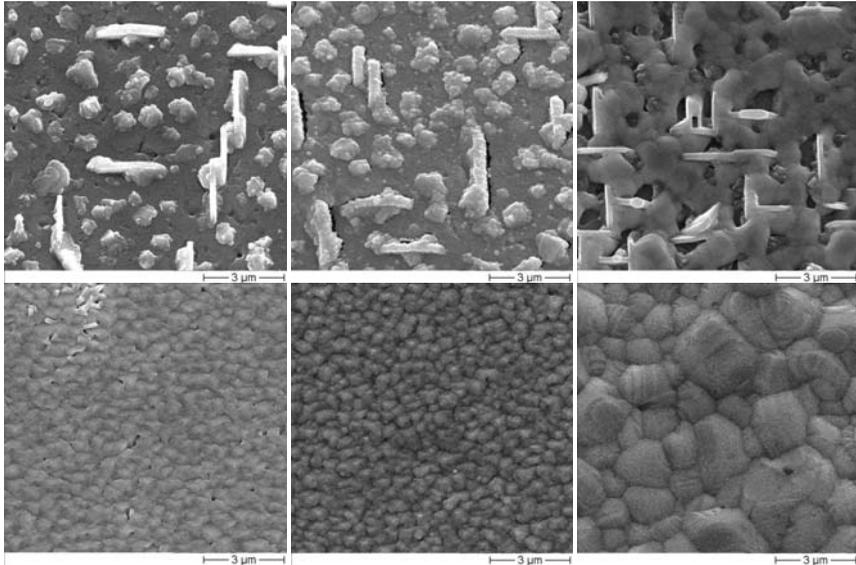


Abbildung 3.9: SuperPower- (oben) und THEVA-Proben (unten): unversilberte Ausgangsprobe (links), die Probe direkt nach dem Versilbern (Mitte) und die versilberte Probe nach dem Tempern (rechts)

Ist die aufgetragene Silberschicht dünner als ca. 150nm, so kann es passieren, dass sich die Schicht beim Aufheizen zusammenzieht und der darunter liegende Film nicht mehr vollständig bedeckt wird. Dies ist in Abbildung 3.9 im Falle der SuperPower-Proben zu sehen (oben rechts). Aufgrund der anderen Oberflächentopologie dieser Filme scheint das Silber schlechter zu benetzen. Im Gegensatz dazu bildeten sich auf THEVA-Proben großflächige Körner, welche selbst bei sehr dünnen Schichten die komplette Oberfläche abdecken (Abbildung 3.9 unten rechts). Der Grund für das unterschiedliche Verhalten scheint auch an den bei SuperPower-Proben erkennbaren a-Achsen zu liegen. Diese sind im Bild (obere Reihe) als helle liegende Säulen mit horizontaler und vertikaler Ausrichtung zu erkennen. Sie bilden sich an Fehlorientierungen der Schicht und sind sozusagen umgefallene Kristalle bei denen die a-Achse in die Richtung wächst, in die

im ungestörten Kristall die c-Achse ausgerichtet ist. Das Silber scheint hier keine benetzende Wirkung zu haben, weshalb dünne Silberfilme auf SuperPower-Proben porös sind. Wie gut der Kontakt des Silbers an ungestörten Stellen der Oberfläche ausgeprägt ist, kann nicht eindeutig geklärt werden. Es ist jedoch zu vermuten, dass die Benetzung aufgrund der Struktur generell nicht besonders gut ist. Auf der schindelartigen Oberfläche des THEVA-CC hingegen bilden sich praktisch keine a-Achsen. Zusätzlich trägt die raue Struktur dazu bei, dass das Silber auch bei sehr dünnen Schichten benetzen kann (Abbildung 3.9 untere Reihe).

3.4 Einfluss von Druck und Temperatur auf supraleitende Eigenschaften

In einem ersten Experiment wurden verschiedene Eigenschaften unterschiedlicher CC in Abhängigkeit von Druck und Temperatur untersucht. Es interessierten dabei insbesondere die kritische Temperatur T_c und der kritische Strom I_c der Probe. Der Grad der Dotierung kann über eine Messung der c-Achsenlänge der Probe abgeschätzt werden.

3.4.1 Versuchsbeschreibung

Für die Untersuchung wurden die einzelnen Konfigurationen beider Bandsorten statisch im Ofen der Anlage beladen. Der Sauerstoffpartialdruck betrug dabei 10mbar oder 800mbar. Zuvor wurde mit den Werten für D und $\alpha(p, T)$ aus Kapitel 3.2 die Beladezeit τ abgeschätzt, die nötig ist, um ein Gleichgewicht der Beladung zu erreichen. In Tabelle 3.3 sind beispielhaft die Ergebnisse der Berechnung über die diskretisierte Form der Diffusionsgleichung (Gleichung (3.5)) angegeben. Für D wurde der Wert für D_{ab} aus [143] verwendet.

Tabelle 3.3: Beladeweiten τ für das Erreichen des Gleichgewichts bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck nach Gleichung (3.5). Berechnung für verschiedene Halttemperaturen und zwei Drücke bei einer Startkonzentration von $\delta = 0,5$ (mit * gekennzeichnete Werte entsprechen den notwendigen Zeiten ohne einer vorherigen Temperaturrampe von 600°C bis zur Halttemperatur)

Halttemperatur [°C]	τ [min] für p=10mbar	τ [min] für p=800mbar
300	203*	65
350	61*	45
400	32*	32
500	13	13
600	<1	<1

Im Experiment startet die Beladung bei 600°C, der Ofen wird ausgeschaltet und die Temperatur nimmt exponentiell bis zur Halttemperatur ab. Bei dieser Temperatur ist

die Diffusion ca. zwei Größenordnungen schneller als bei 300°C, weshalb sich bei 1µm Schichtdicke ein Gleichgewicht in weniger als einer Minute einstellen kann. Die Beladung erfolgt dadurch immer von einer relativ zum Endzustand geringeren Sauerstoffkonzentration aus. Dadurch wird sichergestellt, dass alle Filme von einem gleichen Ausgangszustand aus beladen werden. Aus Abbildung 3.6 ergibt sich eine Defektkonzentration von $\delta \approx 0,5$ für einen Druck von 10mbar und einer Temperatur von 600°C. Bei höherem Druck liegt das Gleichgewicht näher bei $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Aus diesem Grund wurde bei der Berechnung von τ ein Ausgangswert von $\delta_{\text{Start}} = 0,5$ für die Beladung mit Rampe und Haltetemperatur ausgewählt.

Bei niedrigen Drücken und niedrigen Temperaturen wurde eine andere Vorgehensweise verwendet, da aufgrund der sehr niedrigen Beladung bei geringem Sauerstoffpartialdruck (siehe Abbildung 3.6) schon zu Beginn zu viel Sauerstoff entweichen würde. Dieser könnte dann bei niedrigen Temperaturen aufgrund der geringen Diffusionsgeschwindigkeit nicht mehr in angemessener Zeit in den Film diffundieren. Die ohne Rampe errechneten Zeiten sind in Tabelle 3.3 mit einem Stern gekennzeichnet. Im Experiment wurden diese Proben dann nicht bei 600°C in den Ofen gefahren, sondern direkt bei der entsprechenden Haltetemperatur.

Insgesamt wurden 10 Probensätze (jeweils versilberte und unversilberte THEVA- und SuperPower-Proben) hergestellt und untersucht. Die Beladezeiten und die verwendeten Temperaturen und Drücke können aus Tabelle 3.4 entnommen werden. Der Sauerstoff im Ofen wurde dabei nach jedem Versuch ausgetauscht. Die Zeiten wurden so gewählt, dass das Gleichgewicht sicher erreicht werden konnte.

Tabelle 3.4: Temperaturen und Beladezeiten bei 10mbar Sauerstoffpartialdruck

Druck [mbar]	Starttemperatur [°C]	Haltetemperatur [°C]	Beladezeit τ [h]
10	300	300	39
10	350	350	12
10	400	400	5
10	600	500	2
10	600	600	1
800	600	300	14
800	600	350	7
800	600	400	3
800	600	500	2
800	600	600	1

Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, wird die Probe so schnell wie möglich (30m/h) auf eine wassergekühlte Rolle gefahren. Das Abkühlverhalten von der jeweiligen Haltetemperatur wurde mit einem Thermoelement (Typ K) gemessen und ist in folgender Abbildung gezeigt.

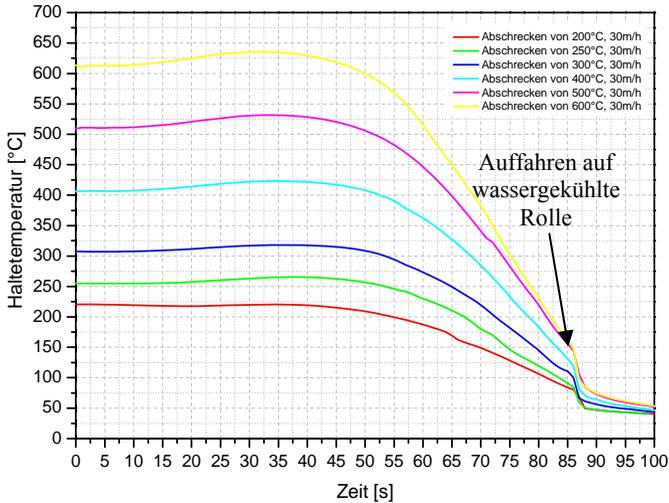


Abbildung 3.10: Abkühlverhalten beim Ausfahren aus dem Ofen mit 30m/h

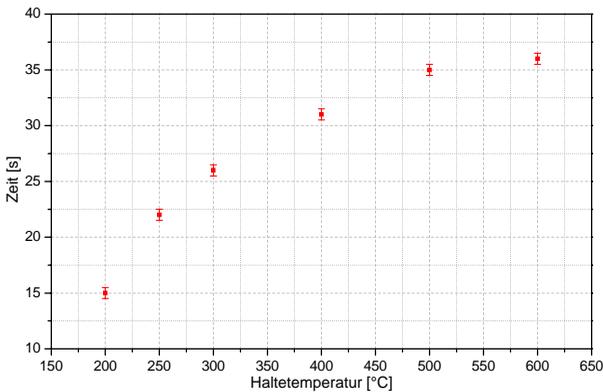


Abbildung 3.11: Zeit die eine Bandprobe beim Ausfahren aus dem Ofen braucht, um von der Haltetemperatur auf 150°C abzukühlen

Die Zeiten, die das Band braucht, um auf 150°C abzukühlen, liegen im Bereich einiger 10 Sekunden (siehe Abbildung 3.11). Damit sind insbesondere die Experimente, die die Beladung bei hohen Temperaturen (500°C oder 600°C) zum Ziel haben, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Beim Abkühlen könnte es aufgrund einer hohen

Diffusionsgeschwindigkeit zu Verfälschungen des Dotierungsprofils kommen. Die gemessene Beladung solcher Proben wäre dann höher als es die Gleichgewichtsbedingungen zulassen würden, was bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden muss.

An den einzelnen Proben wurden anschließend Messungen bezüglich I_c , T_c und der c-Achsenlänge mit den in Abschnitt 2.4 beschriebenen Methoden durchgeführt. Den kritischen Strom I_c betreffend interessierte dabei die Veränderung bezüglich des Ausgangszustands. Hierzu wurde die prozentuale Änderung anhand der Hallscans an jeder Stelle berechnet. Die Mittelung der Änderung über einen repräsentativen Bereich wurde schließlich als Maß für die Änderung des kritischen Stroms durch den Beladeprozess angegeben. In Abbildung 3.12 ist ein Vergleich der ursprünglichen mit der nach dem Versuch vorhandenen I_c -Verteilung zu sehen. Das Bandstück hat eine durchschnittliche Verbesserung von 10% erfahren (grüne Kurve). Die Randbereiche wurden dabei bei der Berechnung des Mittelwerts nicht berücksichtigt, da hier aufgrund der Handhabung beim Einbau Verfälschungen der Ergebnisse auftreten. Für die Messung des T_c und der c-Achsenlänge wurden 1cm lange Teilstücke aus den aussagekräftigen Bereichen einer jeweiligen Probe herausgeschnitten und vermessen.

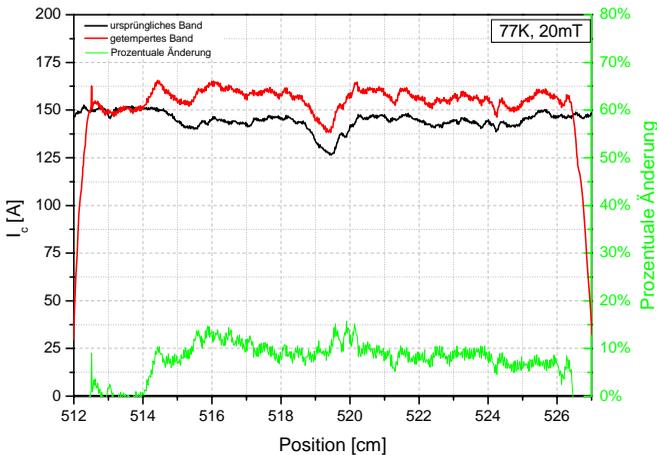


Abbildung 3.12: Vergleich der ursprünglichen I_c -Verteilung eines THEVA-CC (schwarz) mit der Verteilung nach dem Tempern bei 300°C und 10mbar O₂ (rot) sowie die daraus resultierende prozentuale Abweichung (grün).

3.4.2 Kritischer Strom

Trägt man die Änderung des kritischen Stromes in Abhängigkeit der Haltetemperatur auf, so erkennt man ein unterschiedliches Verhalten bzgl. der verschiedenen CC und ihrer Konfigurationen. Da die THEVA-Proben wie bereits erwähnt nicht vollständig beladen waren, wurde die Änderung des kritischen Stroms (bei 77K) auf den maximal erreichten Wert aller Versuche bezogen, um sie mit den Proben von SuperPower vergleichen zu können. Grundsätzlich ergibt sich ein nach den Überlegungen in Kapitel 2.1.3 und 3.2 erwartetes Verhalten. Bei hohen Temperaturen ergibt sich für $\delta(p, T)$ ein größerer Wert als bei niedrigen. Die damit verbundene geringere Anzahl an Ladungsträgern verringert den messbaren kritischen Strom. Bei 10mbar und 500°C ist die Beladung bereits so niedrig, dass bei 77K in keiner Probe mehr ein I_c gemessen werden konnte. Die gesamten Ergebnisse sind in Abbildung 3.13 und Abbildung 3.14 dargestellt.

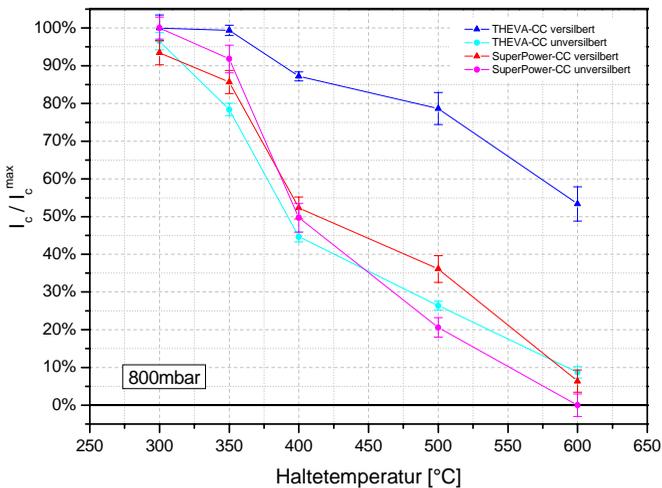


Abbildung 3.13: Änderung des kritischen Stromes im Vergleich zum Maximalwert in Abhängigkeit von der Beladetemperatur bei 800mbar Sauerstoffdruck. (I_c -Werte gemessen bei 77K)

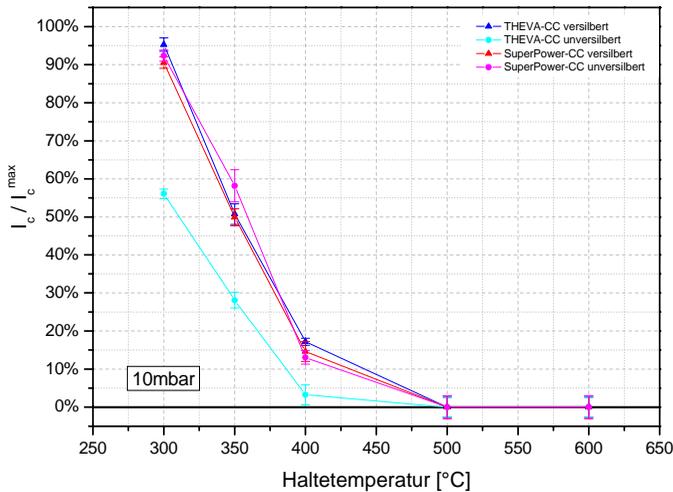


Abbildung 3.14: Änderung des kritischen Stromes im Vergleich zum Maximalwert in Abhängigkeit von der Beladetemperatur bei 10mbar Sauerstoffdruck (I_c -Werte gemessen bei 77K)

Es zeigt sich, dass sich die Proben bei den beiden untersuchten O_2 -Drücken auch bzgl. ihrer Konfiguration der Metallschicht unterschiedlich verhalten. Für die CC der Firma SuperPower spielt es praktisch keine Rolle, ob sie versilbert wurden oder nicht. Der Verlauf der Kurven ist im Rahmen der Fehlergenauigkeit bei beiden Drücken nahezu gleich, auch wenn insbesondere bei hohen Temperaturen und Drücken die Silberschicht leichte Vorteile zu bewirken scheint. Die DyBCO-CC von THEVA verhalten sich hingegen sehr unterschiedlich in Abhängigkeit einer vorhandenen Silberschicht. Die versilberte Probe liefert bei beiden Drücken deutlich bessere kritische Ströme als die unversilberte. Bei 800mbar zeigt diese Konfiguration eindeutig höhere Werte als alle anderen. Sie erreicht noch mehr als 50% des ursprünglichen I_c bei einer Temperatur von 600°C und einem Druck von 800mbar (Abbildung 3.13). Alle anderen Proben liegen hier nur noch bei ca. 10%. Die besseren I_c -Werte deuten auf einen anderen Sauerstoffgehalt im erreichten Gleichgewichtszustand oder eine erhöhte Ladungsträgerkonzentration hin.

Bei 10mbar ergibt sich für die versilberten THEVA-Proben ein ähnliches Verhalten wie für die beiden SuperPower-Proben. Die unversilberte THEVA-Probe fällt hier jedoch deutlich aus dem allgemeinen Verlauf heraus. Sie lässt sich nur noch schlecht beladen und erreicht selbst bei sehr niedrigen Temperaturen nicht mehr das maximale I_c (Abbildung 3.14).

3.4.3 Kritische Temperatur

Die unterschiedlichen Gleichgewichte von $\delta(p,T)$ aufgrund verschiedener Temperaturen und O_2 -Drücke wirken sich auch auf die erreichten kritischen Temperaturen aus. In Abbildung 3.15 sowie Abbildung 3.16 sind die Ergebnisse der Messungen zu sehen.

Für die beiden SuperPower-Proben ergibt sich ein erwartetes Bild. Die kritische Temperatur durchläuft für die YBCO-haltigen Proben ein Maximum. Laut Phasendiagramm (Abbildung 2.4) sollte dieses bei $\delta \approx 0,15$ liegen. Aus den Versuchen ergibt sich das Maximum für ca. 400°C bei 800mbar und für ca. 350°C bei 10mbar Sauerstoffpartialdruck. Aus Abbildung 3.6 entnimmt man für diese Wertepaare $\delta < 0,1$, was geringer ist, als nach [44] zu erwarten wäre. Als Grund kann angeführt werden, dass die Bestimmung des Sauerstoffgehalts von Fuchs et al. [44] auf einen Vergleich der c-Achsenlänge mit Literaturwerten ([71]) zurückgeht. Wie bereits in Kapitel 2.4.3 angeführt, kann diese jedoch auch von anderen Einflussgrößen abhängen, weswegen die angegebenen Werte nur als Anhaltspunkte zu sehen sind.

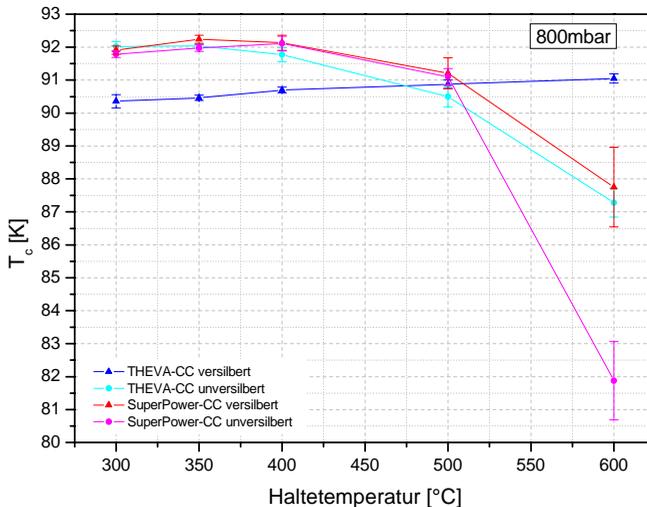


Abbildung 3.15: Verlauf der kritischen Temperatur in Abhängigkeit der Beladetemperatur bei 800mbar Sauerstoffdruck

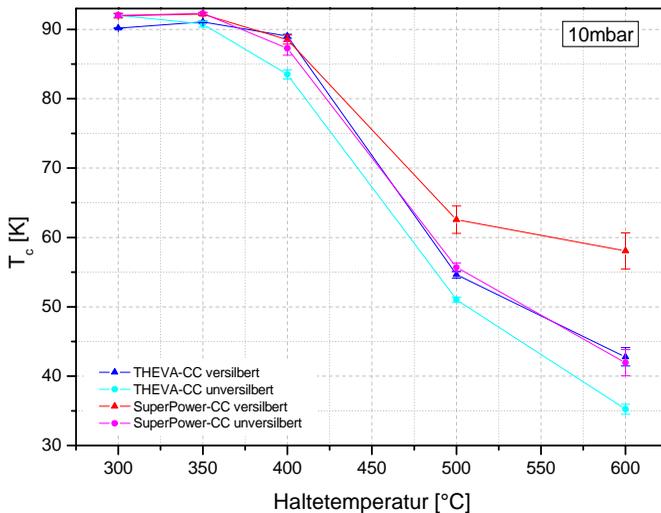


Abbildung 3.16: Verlauf der kritischen Temperatur in Abhängigkeit der Beladetemperatur bei 10mbar Sauerstoffdruck

Mit einer weiteren Erhöhung der Haltetemperatur, gleichbedeutend mit einer Abnahme der Sauerstoffkonzentration, wird das 90K-Plateau verlassen. Das 60K-Plateau kann nur bei 10mbar gemessen werden, da nur hier die Sauerstoffkonzentration weit genug gesenkt werden kann. Aus den Werten ist ersichtlich, dass die supraleitende Phase auch bei geringem O_2 -Druck und hoher Temperatur noch nicht gänzlich verschwunden ist. Die kritische Temperatur ist allerdings so weit abgesunken, dass die I_c -Messungen bei 77K keine Werte mehr ergeben, was den Verlauf in Abbildung 3.14 erklärt. Bei niedrigen Drücken oder/und hohen Temperaturen zeigen sich auch im T_c wieder Vorteile bei der Beladung mit Silber gegenüber den unbeschichteten CC-Proben.

Im Gegensatz zu den beiden SuperPower-Proben, bei denen jeweils der überdotierte Bereich erreicht werden konnte, ergibt sich für die unversilberten, DyBCO-haltigen THEVA-Proben die zu erwartende Verschiebung der Kurve hin zu niedrigeren Defektkonzentrationen. Sie besitzt kein lokales Maximum im Bereich $0 < \delta < 1$. Das Maximale T_c von ca. 92K wird für $\delta=0$ erreicht, was für die untersuchten Drücke nur mit 300°C Beladetemperatur realisiert werden kann. Der überdotierte Bereich wird nicht erreicht.

Die versilberten THEVA-Proben zeigen im Gegensatz zu den restlichen Proben ein unerwartetes Verhalten. Die T_c -Kurve durchläuft wie bei den YBCO-Proben ein

Maximum, welches jedoch mit nur ca. 91K deutlich niedriger ausfällt. Außerdem ist der Verlauf der Kurve in Abbildung 3.15 über einen größeren Temperaturbereich gestreckt. Der Sauerstoffverlust bei höheren Temperaturen scheint somit nicht so stark zu sein, so dass selbst bei 800mbar und 600°C der T_c -Verlauf das Maximum noch nicht überschritten hat, während alle anderen Proben das 90K-Plateau bereits verlassen haben. Dies spricht neben dem überraschend hohen kritischen Strom dieser Proben (vgl. Abbildung 3.13) für eine hohe Sauerstoffkonzentration. Der überdotierte Bereich ist deutlich ausgeprägt und kann, obwohl er unter normalen Umständen erst für $\delta < 0$ auftreten würde, durch den Temperschnitt erreicht werden. Auslöser für dieses Verhalten ist eindeutig die nachträglich aufgebrachte Silberschicht. Das 60K-Plateau wird wie in den SuperPower-Proben lediglich durchlaufen, wobei auch hier die Silberbeschichtung Vorteile für die Beladung bringt.

3.4.4 c-Achsenlänge

Wie in Kapitel 2.4.3 angesprochen können über die Messung der c-Achsenlänge weitere Aufschlüsse über den Beladegrad der Bandproben gewonnen werden, wenngleich eine absolute Bestimmung des Sauerstoffgehalts nicht möglich ist. In den beiden folgenden Abbildungen ist für die beiden verwendeten Prozessdrücke die Länge der c-Achse in Abhängigkeit von der Haltetemperatur aufgetragen.

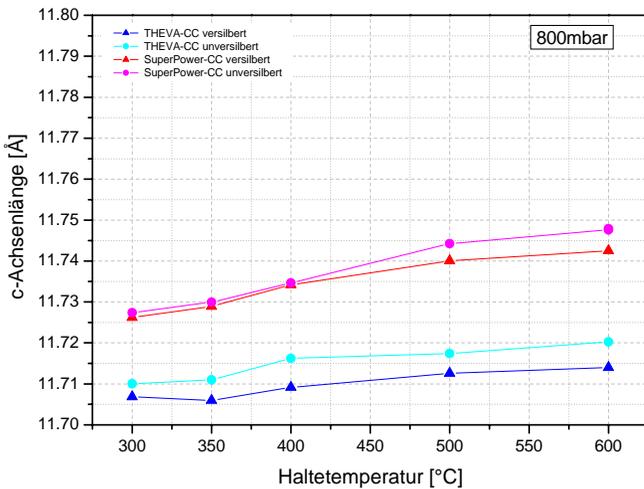


Abbildung 3.17: Änderung der c-Achsenlänge aufgrund unterschiedlicher Haltetemperatur bei einem Sauerstoffpartialdruck von 800mbar

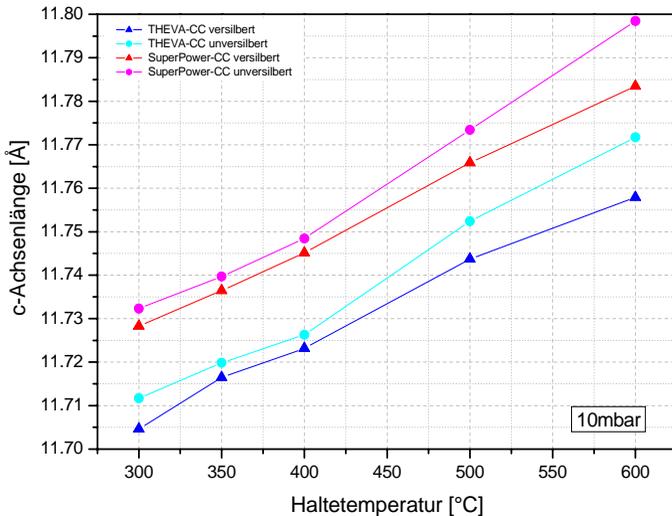


Abbildung 3.18: Änderung der c-Achsenlänge aufgrund unterschiedlicher Haltetemperatur bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10mbar

Man erkennt deutlich die Tendenz, dass die c-Achse durch das Beladen bei erhöhten Temperaturen wächst. Bei geringerem Druck ist der Effekt dabei stärker ausgeprägt. Dies deckt sich mit der Erwartung, dass eine niedrige Sauerstoffkonzentration im Material eine große c-Achsenlänge zur Folge hat (vgl. Abbildung 2.21). Allgemein gilt, dass SuperPower Proben eine größere c-Achsenlänge aufweisen, als THEVA-Proben. Dies korreliert offensichtlich nicht mit der verwendeten seltenen Erde, da DyBCO aufgrund des größeren Ionenradius eigentlich eine größere Einheitszelle haben müsste. Vielmehr ist die Gitterfehlpassung zum Puffermaterial (Magnesiumoxid bzw. Lanthanmanganat) der Grund. MgO weist mit einer Gitterkonstante von $a = 4,20\text{Å}$ eine stärkere Gitterfehlpassung an den Supraleiter ($a \approx 3,9\text{Å}$) auf als das Lanthanmanganat ($a \approx 3,95\text{Å}$). Hierdurch ergibt sich eine offensichtlich starke Verkürzung des Gitters in c-Richtung.

Auch bei der c-Achse ergeben sich Unterschiede bzgl. der Konfiguration der Proben. Bei 800mbar ist für THEVA-CC deutlich zu erkennen, dass eine vorhandene Silberschicht verkürzend auf die c-Achsenlänge wirkt. Die Tatsache, dass für einen Temperaturanstieg von 300°C auf 350°C noch keine Verlängerung messbar ist, deutet weiterhin darauf hin, dass sich der Sauerstoffgehalt in diesem Bereich noch nicht geändert hat und die Probe auch für 350°C noch vollständig beladen werden kann. Für die SuperPower-Proben ergibt sich eine Verkürzung mit Silberschicht nur bei hohen

Temperaturen, was ein auseinander laufen der Kurven zur Folge hat. Außerdem sind die Kurven von 300°C an monoton steigend, was bedeutet, dass eine vollständige Beladung für höhere Temperaturen nicht erreicht werden kann. Bei 10mbar ergibt sich dann ein vergleichbares Verhalten für beide CC. Ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Konfigurationen ist nun auch für SuperPower-CC zu erkennen.

3.4.5 Interpretation der Ergebnisse

Die Messergebnisse für T_c , J_c und die c-Achsenlänge zeigen, dass sich die verschiedenen Bandproben unterschiedlich verhalten. Nicht nur ergibt sich ein anders geartetes Verhalten für SuperPower- und THEVA-CC, sondern es offenbart sich auch, dass die auf dem Supraleiter abgeschiedene Silberschicht einen großen Einfluss auf den Beladeprozess hat. Im Folgenden soll eine Interpretation der Ergebnisse vorgenommen werden.

Diffusionskonstante für coated conductors

Aufgrund von Literaturwerten (siehe Abbildung 3.7) wurde über die theoretische Betrachtung des Diffusionsprozesses eine Vorhersage bzgl. der Beladedauer gemacht (Tabelle 3.3). Demnach sollten die beim Abkühlen der Proben verwendeten Zeiten nicht ausreichen, um eine signifikante Änderung des Gleichgewichts selbst bei hohen Temperaturen zuzulassen. Die durchgeführte Beladung sollte somit nicht durch die gewählte Prozessführung beeinflusst werden. Geht man von der Annahme aus, dass die Diffusionsgeschwindigkeit in den verwendeten CC größer ist, als die Werte von Yamamoto et al. [143], würde sich jedoch der dann relativ langsame Abkühlprozess beim Ausfahren auf die gekühlte Rolle auf die Eigenschaften der Proben auswirken. Insbesondere bei hohen Temperaturen, bei denen die Diffusion besonders schnell ablaufen kann, wäre eine Verfälschung des Gleichgewichts die Folge. Die Sauerstoffkonzentration entspräche dann einer geringeren Temperatur als der Haltetemperatur, was einen Einfluss auf T_c , j_c und auf die c-Achsenlänge hätte.

Die Abweichungen der Kurvenverläufe aus Abbildung 3.17 bei 500°C und 600°C bestätigen die Annahme einer erhöhten Diffusionskonstante. Der im Vergleich zu Literaturwerten geringere Anstieg der c-Achsenlänge im Bereich hoher Temperaturen bedeutet einen höheren Sauerstoffgehalt. Hierfür ist in allen Proben eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit verantwortlich. Zur Begründung der Annahme bieten sich zwei Ansätze. Zum einen haben Klaeser et al. [78] für YBCO und DyBCO einen um ca. zwei Größenordnungen höheren Wert für die Diffusionskonstante gemessen (Abbildung 3.7) als dies für die Berechnung der Beladezeiten angenommen wurde. Zum anderen kann die verwendete Berechnungsweise zu einer falschen Abschätzung geführt haben. Die Mikrostruktur eines Filmes kann einen erheblichen Einfluss auf die

Sauerstoffdiffusion in die Tiefe des Filmes haben. Je nach Orientierung der Filme und nach dem Vorhandensein von Korngrenzen, die das Diffundieren des Sauerstoffes begünstigen, können effektiv größere Diffusionskonstanten vorliegen (siehe Kapitel 3.2), da davon ausgegangen werden kann, dass die Diffusion entlang dieser Abkürzungen um Größenordnungen schneller vonstatten geht als im Volumenmaterial. Dies wird durch das verwendete Modell jedoch nicht wiedergegeben.

Für THEVA-CC gilt, dass aufgrund ihrer verkippten Struktur die effektive Diffusionskonstante senkrecht zur Substratebene größer ist, als dies in rein c-achsenorientierten Filmen, wie sie im Falle der CC von SuperPower vorliegen, der Fall wäre. Die deutlich schnellere Diffusion entlang der ab-Ebenen ermöglicht es dem Sauerstoff, schnell in die Tiefe des Films zu gelangen. Schematisch ist dies in folgendem Bild gezeigt.

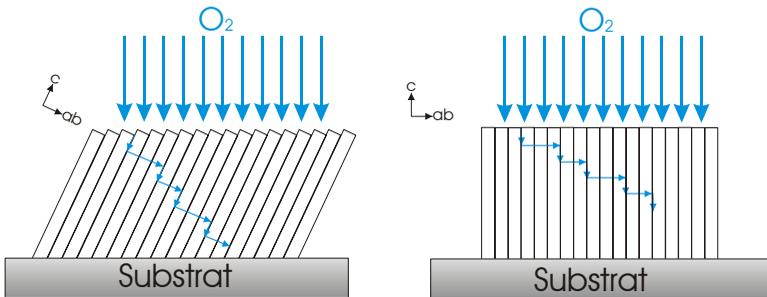


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung der Diffusionsvorgänge in THEVA-CC (links) und SuperPower-CC (rechts). Die verkippte Struktur sorgt für eine bessere Diffusion in die Tiefe entlang der ab-Richtung.

Die Beschränkung des Wegs in die Tiefe entlang der c -Achse für SuperPower-Proben würde dann bedingen, dass ein augenfälliger Unterschied dieser Filme im Vergleich zu THEVA-CC zu messen sein müsste. Da dies mit den Ergebnissen nicht zu bestätigen ist, wird von einer Diffusion über Korngrenzen und Kristallfehler ausgegangen. Dieser Effekt ist für beide CC-Arten zu erwarten, wie REM-Aufnahmen der Proben nahe legen (siehe hierzu auch Abbildung 3.9). Die Folge für den Beladeprozess ist eine effiziente Beladung aufgrund einer sehr schnellen Diffusion des Sauerstoffes.

Es zeigt sich allerdings in Abbildung 3.16 weiterhin, dass der Einfluss für silberbeschichtete Proben noch stärker existent ist als für unbeschichtete. Dies ist deutlich am Auseinanderlaufen der T_c - und c -Achsenkurven zu erkennen. Dieser Effekt kann alleine durch eine erhöhte Diffusionskonstante im Supraleiter nicht erklärt werden.

Einfluss des Silbers auf die supraleitenden Eigenschaften

Obwohl für den Fall der statischen Beladung Gleichgewichtsbedingungen angestrebt wurden, welche unabhängig von einer Silberschicht sein sollten, zeigen die Ergebnisse, dass ein Einfluss des Silbers vorhanden ist. Wie sich dieser auf die supraleitenden Eigenschaften (T_c und j_c) und die Länge der c-Achsenlänge auswirkt, soll im Folgenden diskutiert werden.

Sauerstoff besitzt eine hohe Löslichkeit und eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit in Silber [7]. Die Silberschicht stellt daher keine nennenswerte Barriere dar, denn die Diffusionskonstante ist noch einmal mindestens eine Größenordnung höher als in ReBCO (Abbildung 3.20). Ein positiver Effekt kann aber durch die Diffusion des Silbers in den Supraleiter auftreten.

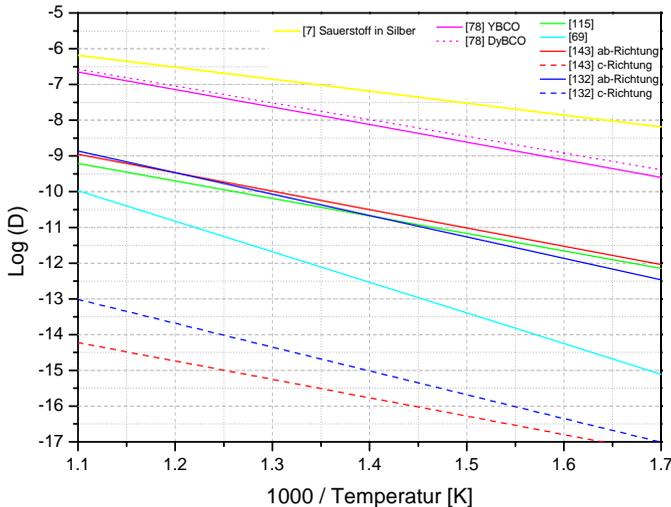


Abbildung 3.20: Diffusionskoeffizient der Diffusion von Sauerstoff in Silber im Vergleich zu der in ReBCO

Mehrere Gruppen haben bei Diffusionsexperimenten [49][101][145], aber auch bei Filmen, die mit einem gewissen Anteil an Silber hergestellt wurden [24][137] festgestellt, dass Silber bis zu einem Anteil von bis zu 1,75 Gewichtsprozent in die HTS-Körner aufgenommen werden kann. In allen Fällen wird davon berichtet, dass es mit stöchiometrischen ReBCO nur sehr schlecht reagiert, weshalb ein nachträgliches Dotieren nicht über den angegebenen Wert hinausgeht. Überschüssiges Silber sammelt

sich an Korngrenzen und in Hohlräumen, und wurde dort eindeutig nachgewiesen (Abbildung 3.21). Dass Silber sehr gut im ReBCO diffundieren kann, zeigt sich auch in Abbildung 3.22. Die Diffusionskonstante nimmt ähnliche Werte, wie die für Sauerstoff an. Es zeigt sich, dass die Porosität des Films einen Einfluss hat [49]. Je mehr Poren eine Schicht aufweist, desto größer ist auch die Durchlässigkeit für Silber. Allerdings zeigten Aswal et al. [5], dass die Sauerstoffdiffusion in silberdotierten Kristallen langsamer ist als in undotierten. Dies spielt für die Erklärung der statischen Versuche jedoch keine Rolle, da wie oben bereits ausgeführt, die Diffusionsgeschwindigkeit sogar unterschätzt wurde und damit die Proben sicher ins Gleichgewicht gebracht wurden.

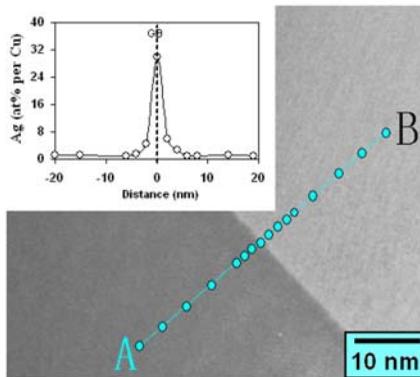


Abbildung 3.21: TEM-Aufnahme einer Korngrenze in einem silberdotierten YBCO Bi-Kristall. Im kleinen Bild ist die über EDX erhaltene Silberkonzentration entlang des Pfades AB gezeigt (aus [145]).

Die Anwesenheit von Silber oder auch Gold kann sich auf die supraleitenden Eigenschaften auswirken. In mehreren Arbeiten wurde eine Verbesserung des kritischen Stroms nachgewiesen [49][101][145]. Dies wird mit einer teilweisen Substitution von Cu der CuO_2 -Ebenen in den angrenzenden Gebieten einer Korngrenze durch Ag-Atome und einer dadurch reduzierten Verbiegung der Cu-O Bindungen erklärt. Als Folge einer solchen Verzerrung treten schlechte bis gar nicht supraleitende Bereiche entlang einer Korngrenze auf. Kupferatome, die an einer solchen Bindung beteiligt sind (Atome 1 und 5 in Abbildung 3.23) können aufgrund eines größeren Ionenradius des Silbers leicht ersetzt werden. Durch die gebildeten Ag-O-Bindungen wird die Verbiegung repariert, was auch einen positiven Einfluss auf benachbarte Cu-O-Bindungen haben kann. Die effektive Länge des gestörten Bereichs reduziert sich, obwohl die Ag-O-Bindungen keine supraleitenden Eigenschaften besitzen.

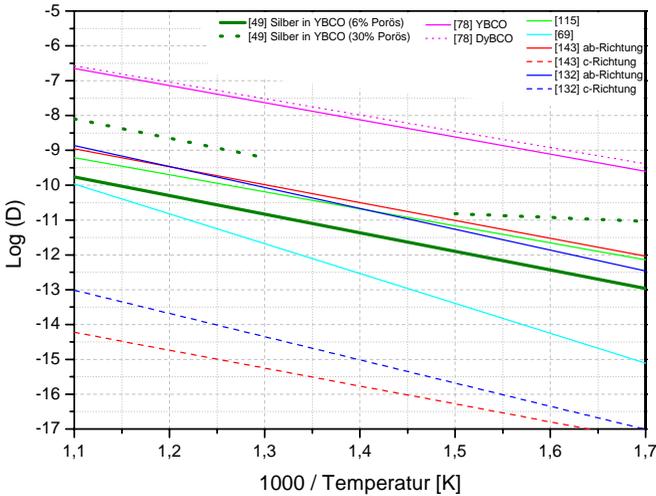


Abbildung 3.22: Vergleich der Diffusionskonstanten von Silber und Sauerstoff in YBCO

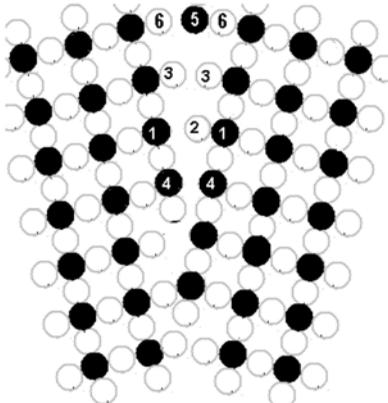


Abbildung 3.23: Schema der Atompositionen in der CuO_2 -Ebene einer Korngrenze. Die Kupferatome sind schwarz und die Sauerstoffatome weiß dargestellt (aus [145]).

Eine Verbesserung der I_c -Werte (Abbildung 3.13) kann somit auf die verbesserten Eigenschaften der Korngrenzen zurückgeführt werden. Die Tatsache, dass die Verbesserung nur für THEVA-CC zu messen ist, kann an einer unterschiedlichen

Morphologie der Schichten liegen, die es dem Silber erleichtert bzw. erschwert, in den HTS-Film einzudringen. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die benetzenden Eigenschaften des Silbers im Falle der SuperPower-Proben schlechter sind, was natürlich auch das Eindiffundieren und Lösen im Film stark beeinträchtigt. Allerdings muss man in diesem Zusammenhang auch die unterschiedliche Herstellung der Proben berücksichtigen. Während bei THEVA-Proben das Silber direkt auf die unbehandelte Supraleiteroberfläche abgeschieden wurde, musste bei SuperPower-Proben eine vorher aufgebrauchte Silberschicht erst abgeätzt werden. Es besteht die Möglichkeit, dass Lösungsrückstände die Grenzfläche Silber-Supraleiter kontaminiert haben. Das Eindiffundieren von Silber könnte dadurch bedeutend erschwert worden sein.

Der Einfluss auf die c-Achsenlänge ist nach den Angaben aus der Literatur stark davon abhängig wo das Silber eingebaut wird. An den Korngrenzen bewirkt es bei Messungen an gesinterten YBCO-Proben eine Verlängerung [49], während es, sollte es in den Kristall eingebaut werden, mit zunehmendem Anteil die Ausdehnung der c-Achse verkürzt [101]. Dies ermöglicht eine Bestimmung in welchen Bereichen des Kristalls das Silber zu finden ist. Die Tatsache, dass voll beladene unversilberte Proben eine größere Länge der Einheitszelle aufweisen als versilberte zeigt, dass höchstwahrscheinlich Silber in den Kristall eingebaut wurde. In EDX-Untersuchungen konnte zwar weder für SuperPower- noch für THEVA-CC ein Silbergehalt oberhalb der Nachweisgrenze von ca. 2% gemessen werden, allerdings stand für genaue Messungen auch an Korngrenzen kein ausreichend genaues Messgerät zur Verfügung. Es besteht daher die Möglichkeit, dass sich Silber bis zu der in der Literatur angegebenen Obergrenze im Kristall löst. Dies kann eine Verkürzung der c-Achse von bis zu 0,02Å bewirken [101], was nach Abbildung 3.18 weit mehr ist, als hier beobachtet wurde. An den SuperPower-Proben kann dieser Effekt nicht nachgewiesen werden. Die Messwerte für Proben mit und ohne Silber fallen für die volle Beladung zusammen. Erklärt wird dies wiederum durch die unterschiedliche Morphologie der YBCO-Filme (siehe oben).

Zuletzt soll die Wirkung des Silbers auf die kritische Temperatur betrachtet werden. Dabei gehen die Ergebnisse jedoch auseinander. Während Görür et al. [49] wiederum eine Substitution von Kupfer für eine Verbesserung des T_c verantwortlich machen, konnten Nguyen-von-Huong et al. [101] zeigen, dass im Supraleiter gelöstes Silber sogar verschlechternde Wirkung bzgl. des T_c entfaltet. Sie messen eine Verbesserung nur, wenn das Silber ausschließlich in den Korngrenzen vorhanden ist.

Der auffällig andersartige Verlauf der T_c -Werte von versilberten THEVA-CC lässt sich somit deuten. Ein alleiniges Vorliegen des Silbers in den Korngrenzen kann ausgeschlossen werden, da der maximale T_c -Wert bei optimaler Beladung für versilberte Proben eindeutig schlechter ist als für unversilberte. Die Verschlechterung kann mit dem

Lösen von Silber im Kristall korreliert werden, wie es auch von Nguyen-von-Huong et al. beschrieben wurde. Eine eventuelle Speicherwirkung des Silbers als Gegenargument würde nur dazu führen, dass auch für höhere Temperaturen die vollständige Beladung erreicht werden würde, welche aber nach den Messungen an den unversilberten Proben ein Maximales T_c von ca. 92K besitzt. Der Verlauf mit einem Maximum, das bei deutlich niedrigeren Werten (91K) liegt könnte damit nicht erklärt werden. Das Lösen von Silber im Kristall kann weiterhin, wie auch die Substitution mit anderen Elementen (siehe Kapitel 2.1.3), die Ladungsträgerkonzentration verändern und so den gesamten Kurvenverlauf hin zu höheren Sauerstoffdefektkonzentrationen verschieben. Die Tatsache, dass das geänderte T_c -Verhalten bei SuperPower nicht auftritt, wird auch hier mit der unterschiedlichen Mikrostruktur und der damit verbundenen andersartigen Reaktion auf das Silber erklärt. Ob ein Lösen von Silber grundsätzlich nicht in CC der Firma SuperPower zu beobachten ist kann allerdings hier aufgrund der nicht auszuschließenden Verunreinigung der Oberfläche durch den Ätzprozess nicht abschließend beurteilt werden

3.5 Einfluss weiterer Prozessparameter auf supraleitende Eigenschaften

Ziel dieses Abschnitts ist es, die Grenzen eines kontinuierlichen Beladeprozesses zu bestimmen. Vorteile gegenüber einem Batch-Prozess ergeben sich dabei dadurch, dass jedes Bandstück die gleichen Bedingungen während des Prozesses durchläuft, wodurch der Einfluss räumlicher Schwankungen der Umgebungsparameter (Druck und Temperatur) minimiert werden kann. Entgegen der Überlegungen des vorherigen Kapitels kann bei einer zu schnellen Prozessführung das Durchlaufen von Gleichgewichtsprozessen nicht mehr sichergestellt werden. Tiefer liegende Schichten, insbesondere bei sehr dicken SL-Schichten werden dann vom Sauerstoff aufgrund der begrenzten Diffusionsgeschwindigkeit nicht mehr erreicht, wodurch Verschlechterungen der supraleitenden Eigenschaften durch eine inhomogene Beladung auftreten können. Von besonderem Interesse für die Prozessoptimierung sind unter diesem Gesichtspunkt der Einfluss der Prozessgeschwindigkeit und der Schichtdicke sowie natürlich auch hier wieder der Unterschied zwischen verschiedenen Konfigurationen der einzelnen CC-Proben.

3.5.1 Versuchsbeschreibung

Für die Durchführung der Versuche wurde mittels der Ergebnisse der statischen Beladung und basierend auf den theoretischen Abschätzungen aus Kapitel 3.2 eine optimale Temperaturverteilung für den kontinuierlichen Prozess ermittelt. Zusammen mit einem Sauerstoffdruck von 800mbar, welcher für alle folgenden Versuche

verwendet wurde, kann so die effektivste Beladung erreicht werden. Im Prinzip könnte der Druck auch noch weiter gesteigert werden, worauf aus anlagenspezifischen Gründen jedoch verzichtet wurde.

Die Starttemperatur der Temperaturverteilung im Ofen wurde mit 600°C so hoch gewählt, dass eine möglichst schnelle Diffusion am Anfang das Erreichen einer Grundsauerstoffkonzentration sicherstellt. Nachdem die einzelnen Heizzonen 40cm lang sind und die maximale Geschwindigkeit 30m/h beträgt, ergibt sich eine minimale Zeit für diese Temperatur von ca. 1min , was in etwa der berechneten Dauer für das Erreichen des Gleichgewichts entspricht (siehe Tabelle 3.3). Höhere Temperaturen würden das Gleichgewicht zu einer höheren Sauerstoffdefektkonzentration δ verschieben. Der fehlende Sauerstoff müsste dann bei geringerer Temperatur mit langsamerer Diffusionsgeschwindigkeit wieder aufgefüllt werden, was den Prozess unnötig verlängern würde. Die Endtemperatur ergibt sich aus den statischen Messungen. Für versilberte DyBCO-CC zeigt sich, dass 350°C ausreichend wären, damit das volle I_c erreicht wird. Um auch alle anderen Proben komplett beladen zu können wurden 325°C gewählt.

Zur Berechnung der optimalen Temperaturverteilung werden die Literaturwerte für $\alpha(p, T)$ und die angegebenen Diffusionswerte (Kapitel 3.2.2) verwendet. Ausgehend von der Starttemperatur $T_{\text{Start}} = 600^{\circ}\text{C}$ wird gefordert, dass die Temperatur erst dann geändert werden darf, wenn die Abweichung der mittleren Beladung der kompletten Schicht vom erwarteten Wert $\delta_s(p, T)$ an der Oberfläche kleiner als $0,05$ ist. Die Änderung erfolgt so lange, bis die Haltetemperatur von $T_{\text{Halt}} = 325^{\circ}\text{C}$ erreicht ist. Aus der Berechnung folgt eine zeitliche Änderung der Temperatur. Durch die Beschränkung der Ofenlänge der Anlage ergibt sich für einen $1\mu\text{m}$ dicken Supraleiter und mit den gemachten Annahmen eine maximale Geschwindigkeit von $v = 8\text{m/h}$, so dass die gesamte benötigte Temperaturverteilung noch durchfahren werden kann. In Abbildung 3.24 ist diese Verteilung umgerechnet auf die Länge des Ofens gezeigt (grüne Kurve). Größere Geschwindigkeiten sollten zu einer unvollständigen Beladung führen und würden einen längeren Ofen nötig machen.

Für das Experiment wurde versucht, die optimale Temperaturverteilung, mit den fünf zur Verfügung stehenden Heizzonen anzunähern. Es ergab sich, dass eine Zwischentemperatur von 400°C sinnvoll ist, um eine möglichst exakte Nachbildung der idealen Temperaturverhältnisse zu erreichen. Dies ist ebenfalls in Abbildung 3.24 gezeigt (blaue Kurve). Theoretisch wäre auch noch eine weitere Abstufung in der dritten Heizzone auf ca. 350°C nötig. Wie aber gleich gezeigt wird, ergeben sich aufgrund der Trägheit des Gesamtsystems andere als die idealisiert dargestellten Temperaturverteilungen.

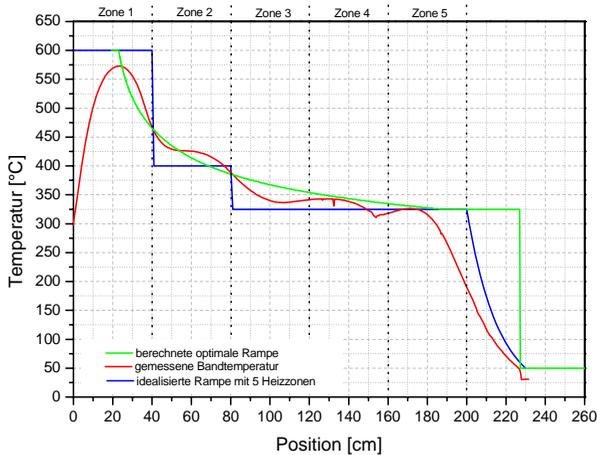


Abbildung 3.24: Für einen 1µm dicken Supraleiter berechnete Temperaturverteilung bei $v=8\text{m/h}$ (grün), idealisierte Verteilung (blau) und gemessene Bandtemperatur (rot)

Um die tatsächlich im Band herrschenden Temperaturverhältnisse zu messen, wurde der Prozess mit einem Hastelloy-Band nachgestellt. Als Geschwindigkeit wurden 30m/h gewählt, um die extremsten Bedingungen zu erhalten. Der Unterschied zu geringeren Geschwindigkeiten ist nur marginal. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement (Typ K) direkt an der Bandoberfläche gemessen, wobei die Heizzonen für den Versuch wie in der idealisierten Kurve angegeben auf 600°C / 400°C / 325°C / 325°C / 325°C eingestellt wurden. Sie ist ebenfalls in Abbildung 3.24 (rote Kurve) zu sehen, und folgt nicht dem idealisierten Temperaturprofil des Ofens (blaue Kurve).

Es lassen sich mehrere wichtige Punkte feststellen.

- Die Maximaltemperatur der Heizzone wird im Band nicht erreicht
- Die Temperaturen in den Bereichen 2-5 fallen aufgrund der Wärmekapazität des Bandes etwas höher aus als eingestellt
- Zwischen Zone 4 und 5 ist ein leichter Einbruch der Temperatur zu messen; dieser entsteht aufgrund der unterbrochenen Isolation der Heizmanschette
- Die Maximaltemperatur wird erst nach der erste Hälfte der ersten Heizzone erreicht
- Bereits deutlich vor dem Ende der letzten Heizmanschette wird ein Temperaturabfall beobachtet
- Die Unterschreitung der optimalen Temperatur in Zone 3 fällt geringer aus als angenommen

Die gemessene Bandtemperatur der gewählten Temperaturverteilung entsprach ziemlich genau der gewünschten, für die Beladung optimalen, Zustand. Im Folgenden wurde diese Verteilung daher standardmäßig verwendet. An bestimmten Stellen wird auch der Vergleich zu einer anderen Verteilung gezogen.

Um für den späteren Prozess aussagekräftige Werte zu messen, musste vor jedem Versuch ein Zustand erreicht werden, der dem nach der Herstellung möglichst nahe kommt³³. Die verwendeten Proben wurden wie schon angesprochen bereits beladen. Daher mussten sie in einem Entladeschritt in eine sauerstoffdefizitäre Phase überführt werden, was bei 600°C und einem Sauerstoffdruck von 1mbar geschah. Die Proben wurden dazu mit 20m/h durch den Ofen gefahren, wodurch ein Gleichgewicht der Entladung erreicht wurde. An entladenen Proben war bei 77K kein I_c mehr messbar und auch eine Messung bis 4K ergab kein messbares T_c . Die Sauerstoffdefektkonzentration war damit größer als 0,6. Aus Abbildung 3.6 wäre ein Wert von $\delta \approx 0.7$ zu erwarten. Dieser ist aber aufgrund der Abkühlphase und der damit verbundenen Verfälschung der Werte (auch bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck) wahrscheinlich nicht zu erreichen. Im Rahmen der vorhandenen Analysemöglichkeiten konnte der exakte Wert nicht bestimmt werden.

Um das Beladeverhalten zu studieren und die kontinuierliche Prozessführung zu optimieren, wurden wieder versilberte und unversilberte Bandproben der beiden Firmen THEVA und SuperPower untersucht. Die Schichtdicke der Proben betrug 1,1µm. Für die Untersuchung dickerer Schichten standen verschiedene versilberte Bandstücke der Firma THEVA zur Verfügung, welche sich in den supraleitenden Eigenschaften teilweise stark unterschieden. In folgender Tabelle sind die Werte des kritischen Stromes zusammen mit den Schichtdicken aufgeführt.

³³ Die Supraleiterschicht wird in nahezu allen Fällen in der Phase $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (also mit $\delta = 1$) aufgebracht und erst anschließend beladen (siehe Abbildung 2.10)

Tabelle 3.5: Übersicht über den kritischen Strom der verwendeten THEVA-Proben (σ = Standardabweichung des kritischen Stroms vom Mittelwert I_c^{θ})

Probe	Dicke [μm]	I_c^{max} [A]	I_c^{min} [A]	I_c^{θ} [A]	σ
1	1,1	165	124	150	6,5
2	1,45	250	193	222	7,2
3	2,0	309	182	279	20,1
4	2,4	425	309	380	22,8

Anhand der maximalen und minimalen I_c -Werte sowie der Standardabweichung lässt sich bereits erkennen, dass die Proben sehr unterschiedliche Qualität besaßen. In Abbildung 3.25 soll dies auch noch einmal anhand von Hallscans von 1m langen Teilstücken dieser Bandleiter gezeigt werden. Man erkennt deutlich, dass mit zunehmender Dicke der supraleitenden Schicht die Homogenität des I_c -Verlaufs leidet.

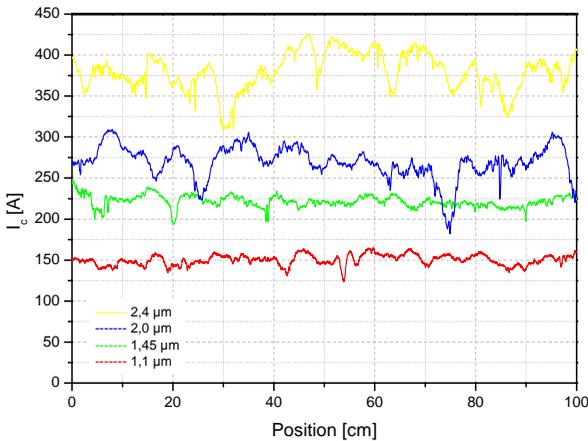


Abbildung 3.25: 1m lange Ausschnitte aus den Hallscans der für die Untersuchung bzgl. unterschiedlicher Schichtdicke des Supraleiters verwendeten Bandproben (I_c -Werte gemessen bei 77K)

Die Grenzen der verwendeten Temperaturverteilung zusammen mit dem verwendeten Ofen wurden ausgelotet, indem die Prozessgeschwindigkeit und die Schichtdicke soweit gesteigert wurden, dass keine Gleichgewichtsprozesse für die ganze Schicht mehr durchlaufen werden konnten. Die Änderung des kritischen Stromes wurde dabei wie in Kapitel 3.4.1 angegeben bestimmt.

3.5.2 Prozessgeschwindigkeit

Für den Einfluss der Prozessgeschwindigkeit v wurden die wie in Kapitel 3.4.1 präparierten Proben mit unterschiedlicher Geschwindigkeit (2m/h bis 30m/h) durch den Rohrofen gezogen. Trägt man die gewonnenen Werte für den kritischen Strom in Abhängigkeit von v auf (Abbildung 3.26), so zeigt sich, dass es einen augenfälligen Unterschied zwischen den versilberten und den unversilberten Proben gibt. Während die versilberten auch bei sehr hohen Geschwindigkeiten noch vergleichsweise gut bis sehr gut beladen werden können, werden selbst bei 2m/h (was einer Beladezeit von ca. 1h entspricht) nur 37% (für THEVA-CC) bzw. 30% (für SuperPower-CC) des maximalen I_c erreicht. Bei 15m/h bleiben nur mehr weniger als 10% und bei 30m/h kann schon praktisch kein kritischer Strom mehr gemessen werden.

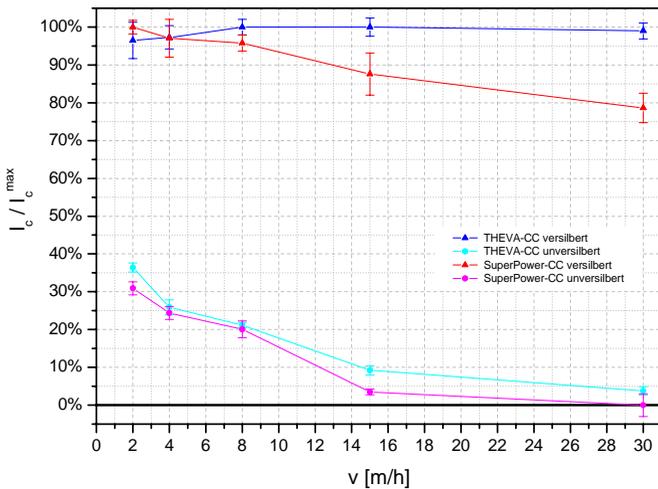


Abbildung 3.26: Änderung des kritischen Stroms bezogen auf das maximal erreichbare I_c in Abhängigkeit von der Prozessgeschwindigkeit (I_c -Werte gemessen bei 77K)

Dem gegenüber verhalten sich die versilberten Proben deutlich besser. Insbesondere die DyBCO-CC zeigen selbst bei 30m/h keinerlei Degradation. Eine exakte Messung der maximalen Geschwindigkeit konnte aufgrund der Grenzen des Bandantriebs in der verwendeten Anlage nicht vorgenommen werden. Der Abfall der Kurve zu langsamen Geschwindigkeiten liegt in der Inhomogenität der verwendeten Probe begründet, wodurch sich ein großer Fehler und ein etwas niedrigerer I_c -Wert ergaben. Da die langsame Geschwindigkeit sicher nicht von Nachteil für das Beladen der Probe ist, kann

ein andersartiger Einfluss ausgeschlossen werden. Im Vergleich dazu zeigt sich bei den YBCO-CC eine leichte Verschlechterung im Bereich von bis zu 20% bei 30m/h. Allerdings ist schon bei 8m/h ein Unterschied von 5% zwischen den beiden CC-Arten zu erkennen. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Diffusionsgeschwindigkeit in den beiden Bandleitern nicht gleich hoch ist.

Der auffällige Unterschied zwischen versilberten und unversilberten Proben gleich welchen Herstellers zeigt deutlich, dass die Silberoberfläche das Beladeverhalten auch im kontinuierlichen Prozess nachhaltig verbessert. Zur Deutung der Ergebnisse müssen neben den im vorherigen Abschnitt angesprochenen positiven Einflüssen auf die supraleitenden Eigenschaften der Schicht, die angeführte Speicherwirkung des Silbers für Sauerstoff und ein Einfluss der Grenzschicht zwischen Supraleiter und Silber berücksichtigt werden.

Aufgrund einer hohen Löslichkeit des Sauerstoffs in der Silberschicht kann dort eine erhöhte Konzentration erreicht werden. Dies kann die Gegebenheiten bei der von einem Konzentrationsgradienten getriebenen Diffusion stark beeinflussen. Effektiv bedeutet dies, dass ein höherer Sauerstoffpartialdruck auf die Supraleiterschicht einwirken kann. Nach Abbildung 3.6 bedeutet dies bei gegebener Temperatur eine niedrigere Sauerstoffdefektkonzentration δ im Supraleiter. Als Folge dessen stellt sich in jedem Bereich des Temperaturprofils eine höhere Sauerstoffkonzentration ein als dies ohne Silber der Fall wäre. Durch die schnelle Diffusion bei hoher Temperatur in den ersten beiden Heizzonen wird somit schon ein Großteil des Sauerstoffs im Kristall eingebaut, wodurch auch aufgrund höherer Prozessgeschwindigkeit verkürzte Zeiten bei niedriger Temperatur noch ausreichen, um eine vollständige Beladung zu ermöglichen.

Weiterhin gilt, dass Sauerstoff nur in atomarer Form in den SL diffundieren kann. Um als Sauerstoffatom durch das Schichtpaket diffundieren zu können, muss das Molekül also zuvor an der Oberfläche dissoziiert werden. Hierzu muss es eine Position finden, an der es erst gebunden und danach aufgespalten werden kann. Dafür muss eine gewisse Energie aufgewendet werden. Die Gegebenheiten sind schematisch in Abbildung 3.27 dargestellt. Die Energiebarriere für die Dissoziation des Sauerstoffs hängt nun stark von der Oberfläche ab. Für den Supraleiter ist sie aufgrund einer geringeren Löslichkeit des Sauerstoffs höher, als für Silber. Im zweiten Fall zerfällt das Sauerstoffmolekül also schnell und die beiden Atome können im Silber physisorbiert werden.

Die Barriere zum Supraleiter ist dann aufgrund der bereits bestehenden Atome und der guten Bindung der Silberschicht an die SL-Oberfläche nicht mehr hoch. In Summe erleichtert die Silberschicht die Bildung von Sauerstoffatomen, welche dann mit hoher Geschwindigkeit zum Supraleiter weiter diffundieren können. Bei ansonsten gleichen

äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur) kann die Diffusionsgeschwindigkeit dadurch für nicht zu dicke Silberschichten weiter erhöht werden. Dies erklärt den Unterschied des I_c zwischen versilberten und unversilberten Proben beim kontinuierlichen Prozess (Abbildung 3.26).

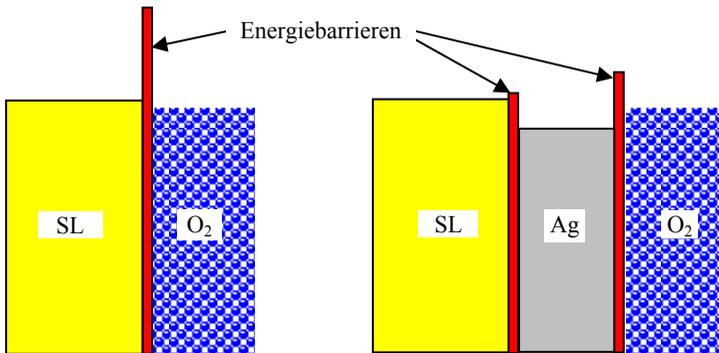


Abbildung 3.27: Schematische Darstellung der Energieverhältnisse beim Beladen eines unversilberten (links) und eines versilberten Supraleiters (rechts)

Es konnte somit bereits gezeigt werden, dass es von entscheidender Bedeutung ist, welchen Bandleiter man in welcher Konfiguration beladen will. Dass auch das verwendete Temperaturprofil einen großen Einfluss hat, ist in Abbildung 3.28 zu sehen. Man sieht die Ergebnisse mit der in Kapitel 3.5.1 bestimmten optimalen Rampe und einer, die sowohl eine niedrigere Haltetemperatur hat, als auch auf die Abstufung in Zone 2 verzichtet. Die Temperaturfolge war in diesem Fall $600^{\circ}\text{C} / 300^{\circ}\text{C} / 300^{\circ}\text{C} / 300^{\circ}\text{C} / 300^{\circ}\text{C}$. Aufgrund der geringeren Endtemperatur erfolgt die Sauerstoffdiffusion in den Zonen 3 bis 5 langsamer und auch die im Vergleich dazu schnellere Diffusion bei 400°C in Zone 2 entfällt. Dies sorgt dafür, dass schon ab einer Geschwindigkeit größer 10m/h der Film nicht mehr vollständig beladen werden kann. Die Optimierung des Temperaturprofils ergab damit eine deutliche Geschwindigkeitssteigerung.

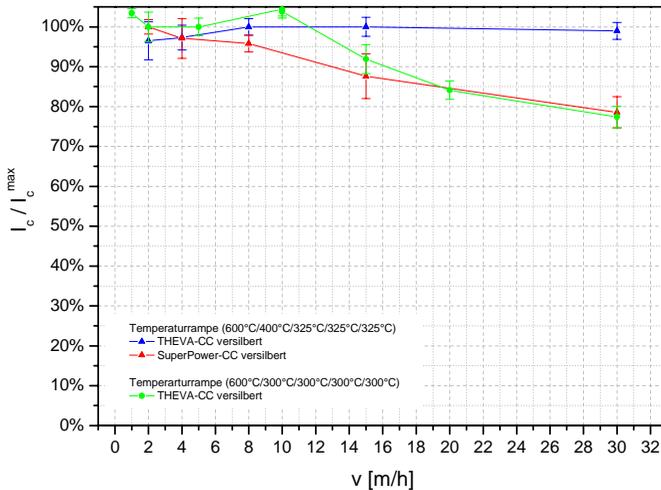


Abbildung 3.28: Vergleich der Ergebnisse bei einer optimalen Temperaturverteilung für versilberte Proben aus Abbildung 3.26 mit Werten, die mit einer anderen Verteilung (600°C / 300°C / 300°C / 300°C / 300°C) erreicht wurden (grüne Kurve) (I_c -Werte gemessen bei 77K)

3.5.3 Schichtdicke

Für die optimale Prozessgeschwindigkeit spielt die Abstimmung auf die Schichtdicke des Supraleiters eine wichtige Rolle. Die Zeit, die nötig ist damit ein Material bei gegebener Diffusionskonstante D durch eine Schicht diffundieren kann, hängt quadratisch von der Dicke d der Schicht ab.

$$t = \frac{d^2}{D} \quad (3.13)$$

Wie groß letztendlich die maximale Prozessgeschwindigkeit v ausfällt, sollte mit verschieden dicken THEVA-Bandproben überprüft werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.29 gezeigt.

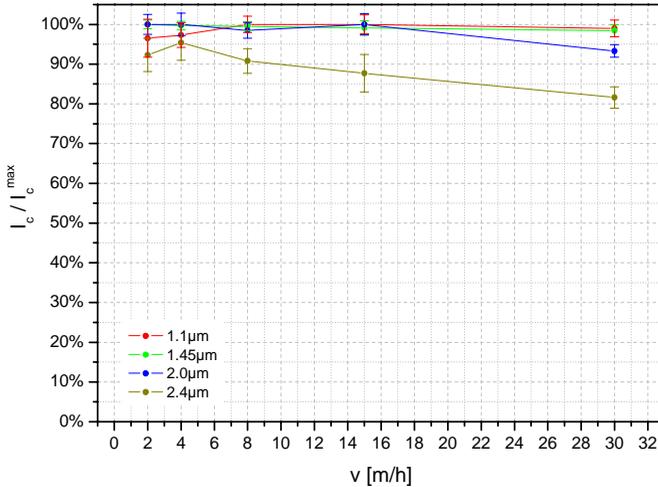


Abbildung 3.29: Verschlechterung des kritischen Stroms bei verschiedenen dicken Filmen in Abhängigkeit von der Prozessgeschwindigkeit bei optimaler Temperaturverteilung im Ofen (I_c -Werte gemessen bei 77K)

Bis zu einer Dicke der Supraleiterschicht von etwa $1.5\mu\text{m}$ kann der THEVA-CC mit bis zu 30m/h Prozessgeschwindigkeit beladen werden, ohne dass die erreichten I_c -Werte vom Maximalwert abweichen. Noch schnellere Geschwindigkeiten konnten auch hier aus anlagenspezifischen Gründen nicht erreicht werden. Bei $2\mu\text{m}$ ist die erste Abnahme aufgrund einer nicht mehr vollständigen Beladung zu sehen. Dies trifft aber auch erst für Geschwindigkeiten größer als 15m/h zu. Bei langsamer durchgeführten Prozessen ist keine Degradation bemerkbar. Die $2.4\mu\text{m}$ dicke Probe war vor den Versuchen maximal beladen. Dieser I_c -Wert konnte nach keinem der Versuche wieder erreicht werden. Dies bedeutet, dass selbst für 2m/h nicht mehr die vollen 100% gemessen werden konnten. Die Verschlechterung der Probe wird auf Probleme bei der Prozessierung dicker Schichten zurückgeführt. Im besten Falle kann man eine konstante Verschlechterung von ca. 8% für die ersten drei Messpunkte annehmen. Ein Fallen der Kurve scheint dann spätestens ab 8m/h einzusetzen.

Für dicke Schichten ($>1,8\mu\text{m}$) wird der Aufdampfprozess mehrfach wiederholt. Aus dieser mehrfachen Belastung des Bandes beim Transport durch den Wickler und durch

den Einfluss des Aufwickelns auf die Oberfläche ergeben sich verschlechterte Wachstumsbedingungen für die weiteren Schichten. Ein anderes Problem besteht in der unterschiedlichen Wärmeausdehnung des Substrats und der ISD-MgO-Schicht³⁴. Durch wiederholtes Aufwärmen und Abkühlen beim Messen kann es so zu Rissen kommen, wie Abbildung 3.30 zeigt.

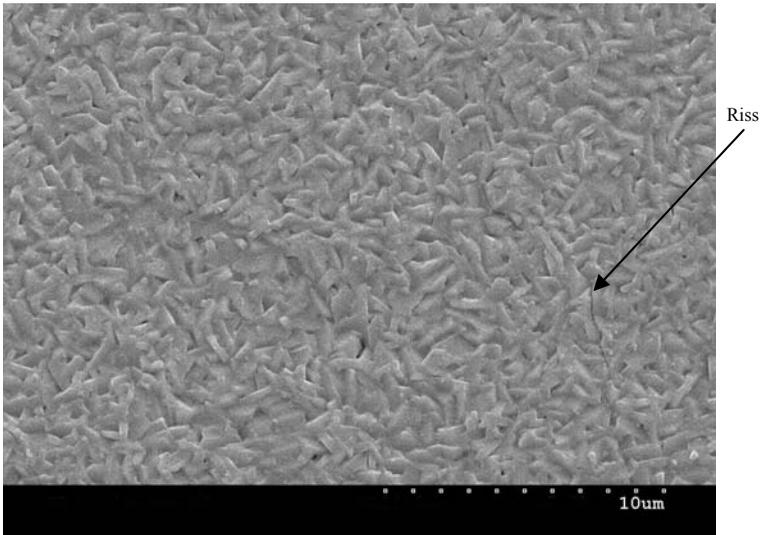


Abbildung 3.30: REM-Aufnahme einer mehrfach getemperten und bei 77K gemessenen Probe. In der rechten Bildhälfte ist deutlich ein Riss zu erkennen.

Für die Verschlechterung der I_c -Werte wird daher eine teilweise Zerstörung des Supraleiters durch wiederholtes Messen bei 77K verantwortlich gemacht. Die ohnehin aufgrund der mehrfachen Prozessführung vorhandenen kristallinen Defekte scheinen dadurch besonders großen Einfluss auf den Transportstrom genommen zu haben.

Es lässt sich aber sagen, dass auch dickere Schichten bis zu $2\mu\text{m}$ nahezu ohne Verlust mit bis zu 30m/h Prozessgeschwindigkeit beladen werden können. Bei noch dickeren

³⁴ Wärmeausdehnung von 20°C bis 700°C nach [121]: $11 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ für MgO und $14 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ für YBCO

SL-Schichten wir dann der zurückzulegende Weg für den Sauerstoff zu lang, und es muss mehr Zeit aufgewendet werden, um das jeweilige Gleichgewicht zu erhalten.

Auch hier zeigt ein Vergleich mit einer nicht optimal ausgearbeiteten Temperaturverteilung, dass eine ausgeprägte Verschlechterung des kritischen Stroms schon bei vergleichsweise geringen Geschwindigkeiten von 5m/h bis 10m/h zu beobachten ist. Für eine Verteilung der Zonen 1 bis 5 von 600°C / 300°C / 300°C / 300°C / 300°C ist dies in Abbildung 3.31 zu sehen. Bei den gezeigten Werten handelt es sich um Bandstücke ähnlicher Qualität, aber anderer Dicke als die Proben 3 und 4 aus Tabelle 3.5. Die Dicken können aus Abbildung 3.31 entnommen werden.

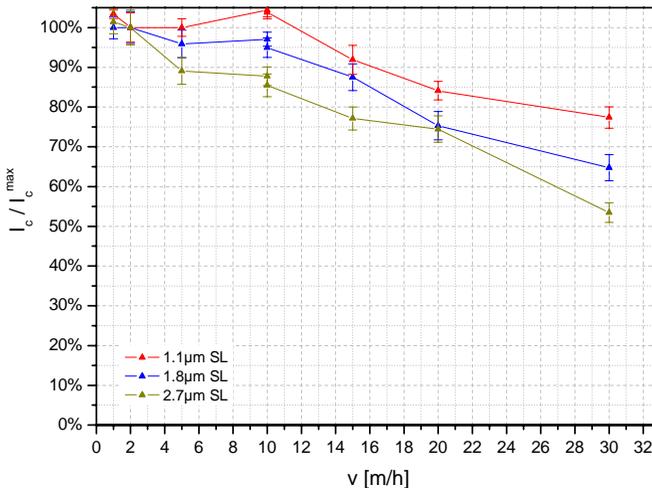


Abbildung 3.31: Verschlechterung des kritischen Stroms bei verschiedenen dicken Filmen in Abhängigkeit von der Prozessgeschwindigkeit bei einer nicht optimalen Temperaturverteilung im Ofen (600°C / 300°C / 300°C / 300°C / 300°C) (I_c -Werte gemessen bei 77K)

Die Abnahme erfolgt hier selbst für die 1,8μm dicke Schicht schon ab 10m/h. Für Schichten, die dicker als 2,7μm sind, ergibt sich für 30m/h nur mehr ein etwa halb so hoher kritischer Strom wie ihn die Qualität des Bandes bei maximaler Sauerstoffkonzentration zulassen würde.

3.5.4 Sauerstofffluss

Bisher zeigte sich sowohl bei den statischen, als auch bei den dynamischen Versuchen, dass sich versilberte Proben deutlich besser beladen lassen, als unversilberte. Dies gilt auch für sehr langsame Prozessgeschwindigkeiten und damit lange Beladezeiten. In einer Drehtelleranlage³⁵ der Firma THEVA wurde untersucht, ob dieser Unterschied anlagenspezifisch ist.

Hierzu wurden zwei Teile eines Bandstückes in den beiden Anlagen mit den gleichen Parametern für Temperatur und Druck prozessiert. Dabei wurde die Probe für den kontinuierlichen Prozess vor dem Tempersschritt versilbert, wohingegen die Oberfläche des Teilstücks für die Drehtelleranlage unbehandelt blieb. Die Prozessdauer wurde mit einer Stunde relativ lange gewählt, liegt aber noch in dem Bereich, in dem bei der kontinuierlichen Beladung deutliche Unterschiede zwischen versilberten und unversilberten Proben zu sehen waren (vgl. Abbildung 3.26 bei 2m/h).

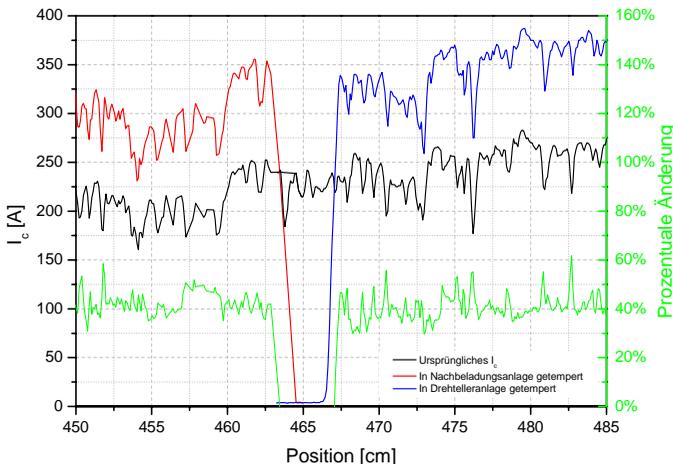


Abbildung 3.32: Vergleich der Ausgangsbeladung eines Bandstückes (schwarz) mit den erreichten I_c -Werten aus der Nachbeladungsanlage (rot) und einer Drehtelleranlage (blau). In grün ist jeweils die prozentuale Änderung dargestellt (I_c -Werte gemessen bei 77K)

³⁵ Eine Beschreibung dieser Anlage ist bei Semerad zu finden [120]

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.32 zu sehen. Im Vergleich zu der Ursprungsbeladung (schwarze Kurve) ergibt sich für beide Proben (blaue und rote Kurve) eine gleich starke Verbesserung. Es zeigt sich also, dass eine vollständige Beladung auch ohne eine Silberschicht erreicht werden kann. Man beachte, dass in der Nachbeladungsanlage bei 2m/h und ohne Silber nur mehr knapp 40% des maximalen I_c erreicht werden konnte.

Der Unterschied in der Funktionsweise der beiden Anlagen liegt, bei ansonsten gleichen Prozessparametern, an der Bewegung der Probe im Sauerstoff. In der Drehtelleranlage wird die Probe während des Prozesses mit einem Hertz in der mit Sauerstoff gefluteten Kammer gedreht. Eine ständige Durchmischung des Sauerstoffs ist die Folge. Im Gegensatz dazu läuft das Band im Rohrofen der Nachbeladungsanlage gleichmäßig parallel zur Rohrrichtung. Eine effektive Vermischung des Sauerstoffs liegt hier nicht vor.

Aufgrund dieser Überlegung sollte untersucht werden, ob die unterschiedliche Bewegung im Sauerstoff die Ursache dafür ist, dass sich unversilberte Proben im Rohrofen nur sehr schlecht beladen lassen. Hierzu wird, um die turbulente Bewegung zu simulieren, eine konstante Sauerstoffmenge im vorderen Teil der Kammer eingelassen und über die Vorpumpe am anderen Ende wieder abgesaugt. Die Pumpe wurde dabei soweit gedrosselt, dass sich der Druck in der Kammer während des Prozesses nicht ändert. Als Geschwindigkeit wurde 8m/h gewählt, da hier ein deutlicher Unterschied zwischen versilberten und unversilberten Proben beobachtet wurde. Der Fluss wurde zwischen einem und 30 Standard Liter pro Minute (1 - 30slm) in drei Schritten variiert.

Für versilberte Proben macht die Strömung des Sauerstoffs keinen Unterschied, sie lassen sich im Rahmen der Fehlergenauigkeit immer vollständig beladen (Abbildung 3.33). An den Messwerten für die unversilberten Proben erkennt man, dass der fließende Sauerstoff in diesem Fall einen sehr großen Einfluss hat. Schon bei einem Fluss von 1slm erreichen sowohl THEVA-CC als auch SuperPower-CC einen Wert von über 50%, was im Vergleich mit den ohne Sauerstofffluss erreichten 20% eine deutliche Verbesserung darstellt. Auffällig ist weiterhin, dass die Werte für die YBCO-Proben mit zunehmendem Fluss zu fallen beginnen, wohingegen die für DyBCO-Proben weiter steigen. Wenngleich die weitere Verbesserung nicht besonders groß ist (15%).

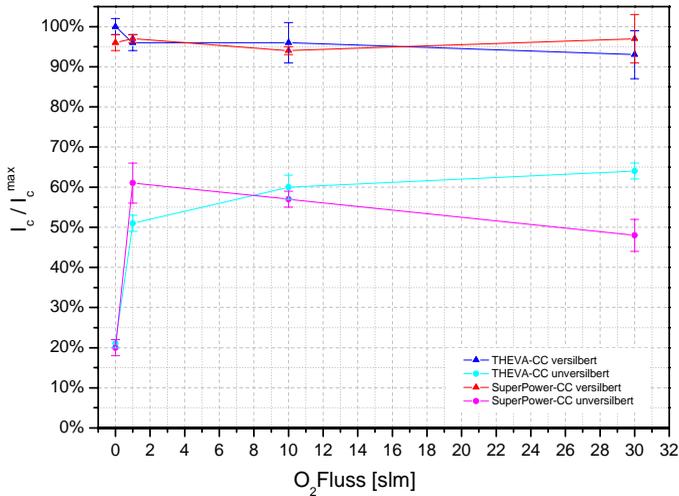


Abbildung 3.33: Veränderung des kritischen Stromes in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an fließendem Sauerstoff

Mit dem Wissen über die Unterschiede der beiden Probenarten beim Beladen mit unterschiedlicher Temperatur im statischen (Abbildung 3.13) und bei verschiedenen Geschwindigkeiten im dynamischen Prozess (Abbildung 3.26), kann dieser Unterschied erklärt werden. Durch den strömenden Sauerstoff wird dem Ofen ständig Wärme entzogen, was sich letztendlich auch auf die erreichte Temperatur des Bandes auswirkt. Dieser Effekt wird umso größer, je höher der Fluss ist. Da YBCO-Proben bei der verwendeten Rampe und Prozessgeschwindigkeit gerade noch vollständig beladen werden konnten, wirkt sich eine Verringerung der Ofentemperatur negativ auf die erreichten I_c -Werte aus. Im Gegensatz dazu lassen sich DyBCO-CC bei den gegebenen Bedingungen ohne Probleme beladen, weswegen hier der Einfluss des fließenden Sauerstoffs positiv zur Geltung kommt und die erreichten I_c -Werte mit steigendem Fluss anwachsen.

Weshalb fließender Sauerstoff überhaupt einen Einfluss auf die Beladung von unversilberten Bandproben hat, kann unter der Annahme, dass in der Kammer nur Sauerstoff vorhanden ist, nicht erklärt werden. Sollte sich jedoch eine Schicht, welche die Sorption von Sauerstoff an der Oberfläche hemmen würde bilden, so könnte die durch den fließenden Sauerstoff ausgelöste Verwirbelung eine Erklärung der Ergebnisse liefern. Als Bestandteile einer solchen Schicht kämen Verunreinigungen im Ofen oder Wasser, welches von den Wänden abdampft, in Frage. Es bestünde dann die

Möglichkeit, dass sich aufgrund der Anlagerungen am Band ein Einfluss auf die Sorptionsfähigkeit des Sauerstoffs an der SL-Oberfläche ergibt. Dies hätte einen direkten Einfluss auf die für die Diffusion verantwortliche Sauerstoffkonzentration an der Bandoberfläche. Allerdings sollte dies auch eine Veränderung bei den versilberten Proben bewirken, was nicht der Fall ist. Eine verbesserte und schnellere Anbindung des Sauerstoffs an die Silberoberfläche könnte auch hier eine Ursache sein. Abschließend sind die Ursachen für dieses Verhalten jedoch nicht zu klären. An dieser Stelle sei angemerkt, dass ein vollständiges Beladen von unversilberten Proben im Vergleich zu den Ergebnissen der versilberten Proben, selbst mit bewegtem Sauerstoff nur bei sehr geringen Prozessgeschwindigkeiten erfolgen könnte.

3.6 Zusammenfassung

Aus den Untersuchungen zur Beladung von supraleitenden Bandleitern konnten wertvolle Ergebnisse für die Optimierung des kontinuierlichen Prozesses gewonnen werden. Ein verbessertes Verständnis der Gleichgewichtsbedingungen bei der Beladung wurde durch statische Versuche gewonnen. Dadurch wurde es mittels einer Simulation möglich, eine optimale Temperaturverteilung für den Beladeofen zu berechnen, wodurch wiederum für die kontinuierliche Beladung von coated conductors wichtige Erkenntnisse gewonnen wurden. Die Prozessgeschwindigkeit konnte in allen Fällen drastisch gesteigert werden.

In statischen Versuchen wurde gezeigt, dass die supraleitenden Eigenschaften durch aufgebracht Silber beeinflusst werden. Eine Verbesserung des kritischen Stroms im Vergleich zu unversilberten Proben wurde für beide verwendeten CC-Arten nachgewiesen. Sie wird auf eine Reparatur verbogener Cu-O-Bindungen an Korngrenzen durch Substitution des Kupfers mit eindiffundiertem Silber zurückgeführt, wie dies auch andere Gruppen bereits gezeigt haben. Eine effektiv geringere Länge der gestörten Bereiche bewirkt dabei eine Verbesserung der Kopplung der Körner untereinander.

Anhand der Untersuchung der c-Achsenlänge wurde für THEVA-CC zusätzlich gefolgert, dass sich Silber ebenfalls zu einem geringen Anteil in den Körnern des HTS löst. Dies wird für die Veränderung der Kristalldimensionen im Vergleich zu gleichartig prozessierten unversilberten Proben und für einen unterschiedlichen T_c -Verlauf in Abhängigkeit der Beladung verantwortlich gemacht. Eine zweifelsfreie Bestätigung dieser These konnte allerdings nicht gefunden werden. Der unerwartete Verlauf der T_c -Kurve für versilberte DyBCO-Proben ist zusammen mit den Ergebnissen von Nguyen-von-Huong et al. [101] aber ein starkes Indiz für die Annahme des Lösens von Silber im Supraleiter.

Es ergibt sich zudem ein grundsätzlich andersartiges Verhalten im Gegensatz zu SuperPower-CC, welches auf eine andersartige Schichtmorphologie oder Unterschiede in der Probenherstellung zurückgeführt werden kann.

Für die kontinuierliche Beladung ergeben sich ebenfalls weitreichende Folgen. Erst eine aufgebrauchte Silberschicht ermöglicht eine großtechnische Umsetzung dieses Prozesses (vgl. Abbildung 3.26). Das Silber bringt dabei sowohl für SuperPower- als auch für THEVA-Proben eine eindeutige Verbesserung. Dennoch zeigen DyBCO-CC weitaus bessere Beladeigenschaften als dies für die YBCO-Proben der Fall war. Als Grund wird eine andere Mikrostruktur angeführt, die durch vermehrt auftretende Korngrenzen eine schnellere Diffusion in die Tiefe des DyBCO-Films begünstigt. Es konnte gezeigt werden, dass mit einer optimal eingestellten Temperaturrampe in der Prototypanlage Prozessgeschwindigkeiten von 30m/h für bis zu 1.5 μ m dicke Schichten erreicht werden können. Auch sehr dicke Filme lassen sich bei angepasster Geschwindigkeit vollständig oxidieren.

Außerdem wurde der Einfluss von fließendem Sauerstoff untersucht. Für unversilberte HTS-Filme konnte eine stark verbessernde Wirkung auf den Beladeprozess nachgewiesen werden. Geschwindigkeiten wie für versilberte CC konnten hierdurch allerdings nicht erreicht werden. Bei langsamer Prozessgeschwindigkeit ermöglicht eine Verwirbelung des Sauerstoffs allerdings auch eine vollständige Beladung unversilberter Proben.

Die Beladung von supraleitenden Bändern, so dass optimale Eigenschaften für den späteren Einsatz in technischen Anwendungen erreicht werden, konnte durch ein kontinuierliches Verfahren beim Beladeprozess realisiert und im Vergleich zur bisher verwendeten Batch-Beladung effektiver gestaltet werden. Die Konzeption als Durchlaufprozess ermöglicht es jederzeit die Prozessgeschwindigkeit weiter zu steigern, indem der beheizte Teil der Anlage verlängert wird. Für diesen Prozessschritt konnte somit gezeigt werden, dass das kontinuierliche Verfahren auch für die Anforderungen die aus einer Massenproduktion resultieren verwendet werden kann. Das tiefere Verständnis der Vorgänge beim Beladen ermöglicht es zudem zusammen mit der theoretischen Grundlage der Diffusion das benötigte Temperaturprofil vorab zu bestimmen und den Materialparametern anzupassen.

4 Stabilisierung supraleitender Bandleiter für Strombegrenzer

Die wichtigste Eigenschaft von supraleitenden Bändern ist die Fähigkeit sehr hohe Stromdichten tragen zu können. Für die meisten Anwendungen ist dies der ausschlaggebende Punkt. In so genannten supraleitenden Strombegrenzern (SSB, oder SFCL³⁶) wird eine weitere Eigenschaft der Supraleiter ausgenutzt. Der sehr schnelle Übergang des supraleitenden Materials vom supraleitenden in den normal leitenden Zustand beim Überschreiten der Schaltstromdichte ermöglicht es, effektive und leistungsstarke Begrenzer für alle Bereiche der Energieerzeugung, -übertragung und -verteilung herzustellen. Dies ist heute eines der vielversprechendsten Einsatzgebiete für HTS.

Zusätzlich zu den supraleitenden Eigenschaften sind für zuverlässige Produkte auch die Vorgänge beim Schalten zu optimieren. Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine Möglichkeit untersucht werden, wie schon bei der Herstellung wichtige Grundlagen für das spätere Schaltverhalten gelegt werden können. Die Optimierung des Quencherhaltens des Bandes durch eine Kontaktschicht zwischen Substrat und Supraleiter war dabei das Ziel. Zur Einordnung der Untersuchungen in den Bereich der Strombegrenzer werden im Folgenden Anforderungen, bestehende Technik und der Entwicklungsstand der SSB beschrieben.

4.1 Anwendung von HTS – Der Strombegrenzer

Die Begrenzbarkeit von Kurzschlussströmen in den Netzen der Energieversorger wird immer wichtiger. In Zeiten von stetig steigendem Leistungsbedarf sind der Schutz und die damit verbundene Auslegung der Netzkomponenten und der Verbraucher ein wichtiges Kriterium beim Bau. Generell erfordern die Vernetzung sowie die Änderung der Laststruktur auf verschiedenen Spannungsebenen enorme Anstrengungen, um die Handhabung sehr großer Kurzschlussströme³⁷ I_k (im Bereich von 30kA und mehr) zu

³⁶ SFCL = superconducting fault current limiter

³⁷ Bei einem Blitzeinschlag in den Mast einer Hochspannungsleitung liegen die Kurzschlussströme kaum unter 2kA und können bis zu 100kA groß werden. Für 50% aller aufgrund von Blitzeinschlag entstandenen Kurzschlussströme liegt der Wert über 30kA [63, S. 277]

gewährleisten. Alle Netzkomponenten müssen so ausgelegt werden, dass sie kurzzeitig³⁸ (≤ 1 s), d.h. bis der Kurzschluss abgeschaltet werden kann, den Strom I_k tragen können. Dabei spielen hauptsächlich die mechanischen Beanspruchungen aufgrund des erhöhten Stromflusses eine Rolle. Die thermische Belastung kann meist auch für längere Zeiten ausgehalten werden.

Für I_k gilt nach Komarek [81]:

$$|I_k| = \frac{U_0}{Z_Q} = \frac{U_0}{\sqrt{R_Q^2 + \omega^2 L_Q^2}} \quad (4.1)$$

Dabei ist Z_Q die Quellimpedanz und U_0 die Quellspannung. Die Zuschaltung neuer Netzbereiche, oder neuer Kraftwerke wirkt wie eine Verringerung der Quellimpedanz, was nach Gleichung (4.1) eine Erhöhung des Kurzschlussstromes zur Folge hat. Bestehende Netzkomponenten müssen dann neu ausgelegt oder ersetzt werden.

4.1.1 Konventionelle Verfahren zum Schalten von Strömen

Aus den beschriebenen Gründen ist es notwendig den Wert der Kurzschlussströme zu begrenzen, und die Schaltzeit t_s der Schutzmaßnahmen zu verkürzen. Ein idealer Schalter öffnet und schließt ohne Zeitverzögerung und ist im geschlossenen Zustand widerstandslos. Des Weiteren muss er die zu erwartende Spannungsbeanspruchung und die sowohl im Dauerbetrieb als auch im Fehlerfall auftretende mechanische und thermische Beanspruchung aushalten.

Im Realfall ist dies nur bedingt erreichbar. Nach den Anforderungen erfolgt eine Unterteilung in drei Klassen:

- Leistungsschalter können hohe Leistungen im Falle von Kurzschlüssen schalten. Hierbei werden Schaltkontakte getrennt und der entstehende Lichtbogen im nächsten Nulldurchgang der Wechselspannung gelöscht. Je nach Spannungsbereich kommen unterschiedliche Leistungsschalter zum Einsatz. Man unterscheidet diese nach Löschmedium in SF₆-, Öl-, Druckluft- oder Vakuumschalter.
- Trennschalter erzeugen eine Trennstrecke im Leitungsverlauf und müssen eine deutlich höhere Isolierung als die Leiter-Erde-Isolierung aufweisen. Vor seiner

³⁸ Die sog. Bemessungs-Kurzzeit liegt in der Regel im Bereich einer Sekunde [63, S. 403]

Auslösung muss stets ein Leistungsschalter betätigt werden, da er nicht auf das Schalten unter Last ausgelegt ist.

- Lastschalter sind dafür ausgelegt, Betriebsströme, also Ströme im ungestörten Zustand, auszuschalten. Zu ihrem Schutz kommen Leistungsschalter oder Sicherungen zum Einsatz.

Trenn- und Lastschalter sind von vornherein nicht dafür ausgelegt, Kurzschlussströme zu schalten. Von den erwähnten Möglichkeiten kommen für den Kurzschlussfall daher nur die Leistungsschalter in Frage. Sie nützen die geringe Erwärmung des Lichtbogens beim Nulldurchgang zu dessen Löschung und können daher wirksam nur für Wechselstromkurzschlüsse eingesetzt werden. Durch besondere Anstrengungen können auch im Höchstspannungsbereich Ströme von bis zu 80kA innerhalb von 50-100ms geschaltet werden [70]. Zur Herstellung einer sichtbaren Trennstrecke benötigen sie meist noch einen Trennschalter, welcher in modernen Schaltanlagen bereits integriert ist.

Neben den Leistungsschaltern können zur Unterbrechung von Kurzschlussströmen auch spezielle Sicherungen genutzt werden [70]. Sie finden bei Durchgangsleistungen von einigen MVA Verwendung, haben jedoch den Nachteil, dass sie nach dem Auftreten eines Kurzschlusses gewechselt werden müssen. Ihr Einsatz ist auf das Mittelspannungsnetz begrenzt. In heutigen Hoch- und Höchstspannungsnetzen kommen nahezu ausschließlich SF₆- und Vakuumleistungsschalter zum Einsatz.

Es zeichnet sich jedoch eine Grenze der schaltbaren Leistungen für Leistungsschalter ab. Dies macht vermehrt eine Aufteilung der Netze, oder höhere Transformatorimpedanzen nötig, wodurch jedoch die Qualität und Stabilität der Versorgung leiden kann. Supraleitende Strombegrenzer bieten hier einen völlig neuen Ansatz, und sind daher eine auch von Netzbetreibern gewünschte und geforderte Komponente zukünftiger Stromnetze [103].

4.1.2 Anforderungen an SSB

Grundsätzlich ist die Verwendung von supraleitenden Komponenten in Strombegrenzern ein ausgezeichnetes Einsatzgebiet. Die Forderung der minimalen Impedanz im Normalfall und eines sich schnell aufbauenden Widerstandes im Schaltfall scheint ideal durch die Supraleitung erfüllt zu sein. Die Idee, SL zur Strombegrenzung einzusetzen, wurde schon vor einigen Jahrzehnten aufgebracht [37]. Erste Konzepte, die

Tiefemperatursupraleiter als Bestandteil hatten, wurden schon früh vorgeschlagen und auch umgesetzt [135]. Im Gegensatz zu den gängigen Vorrichtungen bieten die SSB zudem den Vorteil der schnellen und automatischen Regeneration. Der HTS geht nachdem der Fehlerstrom fortgeschaltet³⁹ und rückgekühlt wurde wieder in seinen supraleitenden Zustand über und steht so für einen erneuten Schaltvorgang zur Verfügung. Die Rückkühlzeit liegt je nach Volumen, Kurzschlussstrom und -dauer bei 1s bis 1min [104]. Ein schnelles Schalten im ersten Stromanstieg und eine effektive Strombegrenzung machen zudem auch den Einsatz in abgeschlossenen Inselnetzwerken, welche mit Gleichspannung betrieben werden, möglich.

Ein zu starker Stromabbruch ist in allen Fällen nicht wünschenswert. Dies würde nach dem Induktionsgesetz $\Delta U = L \cdot \Delta I / \Delta t$ sehr große Induktionsspannungen in den Betriebsmitteln erzeugen⁴⁰. Auch hier besitzen HTS ein intrinsisches Verhalten, das dieser Anforderung Rechnung trägt. Der Übergang in die Normalleitung (siehe Kapitel 2.1.4) und der damit verbundene Aufbau eines Widerstandes erfolgt stetig, wodurch der Peak-Strom kontinuierlich beschränkt wird.

Vielseitige Vorteile machen den SSB daher zu einer Alternative zu herkömmlichen Leistungsschaltern im Bereich der Mittel- und Hochspannungsnetze, da sie im Prinzip auch bei hohen Spannungen eingesetzt werden können. Bisherige Projekte wurden sowohl mit Sintermaterialien [35][15], als auch mit Dünnschichten [128][84] auf Einkristallen durchgeführt. In den letzten Jahren wurde auch versucht, Bandleiter der ersten und zweiten Generation einzusetzen, da diese größere Ströme bei gleichem Volumen tragen können. Der rasante Fortschritt in der Qualität der CC und der mit der Entwicklung verbundene Preisverfall machen konkurrenzfähige Schalter möglich.

4.1.3 Ausführungen von SSB

Im Laufe der Entwicklung von supraleitenden Anwendungen sind viele Vorschläge zum Bau von SSB gemacht worden. Eine Übersicht und genaue Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten in den drei Bereichen eines Netzes (Energieerzeugung, -übertragung und -verteilung) ist bei Noe et al. zu finden [104]. An dieser Stelle sollen die wichtigsten beiden Ausführungen kurz umrissen werden. Es gibt weitere

³⁹ Es werden auch weiterhin Schalter nötig sein, um eine geforderte sichtbare Trennstrecke zu erzeugen. Diese sind aber auch bei allen herkömmlichen Konzepten vorgeschrieben und können durch SSB eventuell auf ein deutlich niedrigeres Leistungsniveau ausgelegt werden.

⁴⁰ Ein Stromabbruch von 4A gilt dabei laut Heuck als sehr hoch [63, S. 247].

Abwandlungen und hybride Systeme, deren Konzeptionen der interessierte Leser aus der Literatur erfahren kann [104] [81].

Induktiver supraleitender Strombegrenzer

Bei diesem Aufbau wird eine konventionelle Primärwicklung um einen Eisenkern mit einem supraleitenden Zylinder als Sekundärwicklung verwendet. Man nennt ihn daher auch “shielded iron core superconducting fault current limiter”. Der Aufbau und das zugehörige Schaltbild sind in Abbildung 4.1 zu sehen.

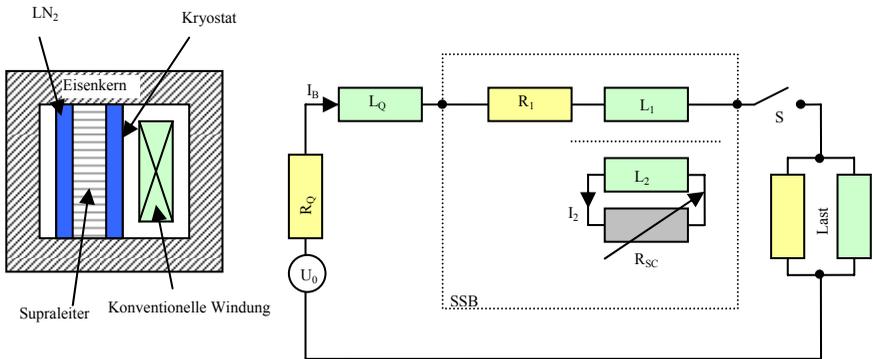


Abbildung 4.1: Schema des Aufbaus eines induktiven SSB (links) sowie das zugehörige Schaltbild

Solange der durch L_1 im Sekundärkreis induzierte Strom I_2 geringer als der kritische Strom I_c des SL ist, wirkt der supraleitende Zylinder als perfekte Abschirmung für die Primärwicklung. Die Magnetisierung des Eisenkerns ist dann vernachlässigbar. Die Impedanz ist gering und besteht vorwiegend aus dem ohmschen Widerstand R_1 der Primärwicklung. Durch einen Kurzschluss übersteigt der induzierte Strom den kritischen Strom und der SL geht in die Normalleitung über. Der magnetische Fluss kann nun in den Eisenkern eindringen und eine hohe Impedanz aufgrund der Magnetisierung entsteht.

Vorteile bietet dieser Aufbau aufgrund seines abgeschlossenen kryogenen Bereichs⁴¹ und der Beschränkung des SL auf zwar hohe Ströme, jedoch geringe Spannungen. Nachteilig wirken sich der enorme Platzbedarf und das Gewicht aus. Diese Faktoren sind in der Größenordnung von einem Transformator vergleichbarer Leistung. Aufgrund des Quenchs im Supraleiter muss dieser Typ rückgekühlt werden, bevor erneut geschaltet werden kann.

Resistiver supraleitender Strombegrenzer

In Abbildung 4.2 ist der Schaltkreis für den Typ eines resistiven SSB gezeigt. Die Funktionsweise beruht auf dem passiven Schalten des SL in die Normalleitung (Quench) und der damit verbundenen Widerstandsänderung, sobald der Strom I_B den Schaltstrom I_s übersteigt. Der Widerstand R_{SC} des Supraleiters steigt dann sehr schnell an und begrenzt den fließenden Strom.

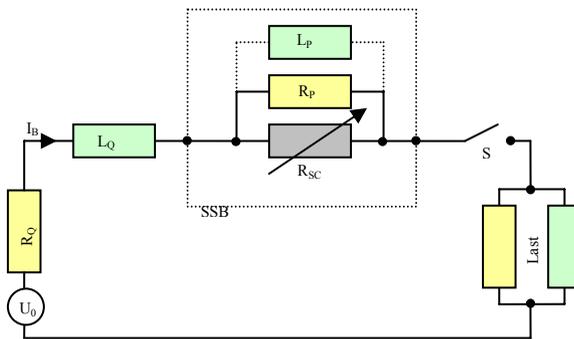


Abbildung 4.2: Schaltbild für einen resistiven SSB

Der parallele Widerstand R_P ist im Normalfall durch den Supraleiter kurzgeschlossen. Er wird benötigt, um den SL im Quenchfall vor zerstörenden Hot Spots zu schützen. Ursache und Wirkung dieser werden im Kapitel 4.2 näher beschrieben. Der Widerstand

⁴¹ Es sind keine Stromzuführungen in gekühlte Bereiche des Systems nötig. Dies verringert die Verluste aufgrund von Wärmeleitung.

(auch in Kombination mit einer eventuell vorhandenen parallelen Induktivität L_p ⁴²) dient auch dazu den begrenzten Strom I_{begr} zu justieren und eventuelle Überspannungen zu glätten. Diese treten auf, wenn der Widerstand des SL zu stark ansteigt.

Der resistive SSB kann kompakt und mit vernachlässigbarer Impedanz (auch im AC-Fall) gebaut werden. Ein Nachteil ist die Notwendigkeit von Stromzuführungen in den kryogenen Bereich des SSB. Dadurch entsteht selbst im Normalbetrieb ein Wärmeverlust in der Größenordnung von 40-50W/kA pro Zuführung. Die Schaltzeiten von resistiven HTS-Strombegrenzern liegen im Bereich von weniger als einer Millisekunde. Es muss dabei jedoch darauf geachtet werden, dass sich der Übergang homogen über die ganze Länge des Leiters vollzieht. Nach dem Schalten geht der SL innerhalb der Rückkühlzeit t_r wieder in den supraleitenden Zustand über. Dies kann je nach Material für diesen Typ 1s (für Dünnschichten) oder einige 10s (für Sintermaterialien) betragen.

Abschließend ist zu sagen, dass das Konzept des resistiven SSB heute der vielversprechendste Ansatz ist. Dies zeigt auch die Verwendung dieser Art bei bisher durchgeführten und zukünftig geplanten Projekten.

4.1.4 Stand der Entwicklung von SSB

Einen ersten resistiven SSB (40kV/315A) mit LTS, welcher hier der Vollständigkeit halber erwähnt werden soll, entwickelte die Firma Alstom [135]. Es wurde dabei allerdings deutlich, dass die größten Probleme im Bereich der Kühlversorgung mit Helium zu finden sind. Die hohen Kühlkosten sorgten dafür, dass keine kommerzielle Anwendung mit LTS im Bereich der Strombegrenzer entstanden ist.

Der erste Feldtest mit einem auf HTS basierendem induktiven Strombegrenzer wurde von ABB (Asea Brown Boveri) im Jahr 1996 durchgeführt [106]. Die Leistungsdaten betragen 10kV und 70A. Als Material wurden Bi-2212 Scheiben verwendet [22]. Im Jahr 2005 wurde ein weiterer Feldtest mit BSCCO-Röhren, die in einem Schmelzgussverfahren [16] hergestellt wurden, erfolgreich durchgeführt. Ein dreiphasiger 10kV, 10MVA Demonstrator mit Namen CURL 10 (siehe Abbildung 4.3)

⁴² Die parallele Induktivität kann zusätzlich dazu eingesetzt werden, den Quench im SL zu homogenisieren. Hierzu wird das sich im Schaltfall aufbauende Magnetfeld einer Spule genutzt, um über die Abhängigkeit des kritischen Stroms vom Magnetfeld weitere Bereiche des SL zum Schalten zu zwingen [35].

wurde dabei über ein Jahr im Netz von RWE getestet und zeigte keine Anzeichen von Materialermüdung [15].

Im Bereich der Dünnschichten auf einkristallinen Substraten [76] wurden von der Firma Siemens mehrere SSB vom resistiven Typ vorgestellt und untersucht [53][83][84]. Dabei wurde auch ein dreiphasiges 1MVA Modell gebaut und getestet. Weiterhin gab es in Deutschland ein Projekt für einen 110kV, 1,8kA resistiven SSB mit magnetfeldunterstütztem Quench [102]. In den USA wird in einem DOE-Projekt (DOE = Department of Energy) ein rein resistiver Typ mit YBCO coated conductors vorangetrieben [140]. In Japan und Korea werden HTS Dünnschichten auf einkristallinen Substraten favorisiert [66]. SSB mit coated conductors als HTS-Material stehen dort erst am Anfang, wobei erste Ergebnisse ein viel versprechendes Potential aufweisen [140][110][118].



Abbildung 4.3: Bild des 10KV, 10MVA resistiven SSB CURL10. In der Mitte ist der Kryostateinsatz mit den BSCCO-Elementen (rechts) zu sehen (aus [103]).

Aus Tabelle 4.1 ist der Stand der Strombegrenzerentwicklung im Jahr 2008 ersichtlich. An dieser Stelle sei angemerkt, dass es auch im Zusammenhang mit anderen Typen und mit Abwandlungen von den hier beschriebenen resistiven und induktiven SSB Projekte und Tests gegeben hat. In der Tabelle wurden nur Projekte mit diesen beiden Konfigurationen aufgeführt. Alle großen und wichtigen Projekte, die für die Zukunft gestartet wurden, setzen auf den resistiven Typ. Dabei erlangen CC immer mehr Bedeutung.

Tabelle 4.1: Status der Strombegrenzerentwicklung im Jahr 2008 (Daten aus [103])

Leitung	Land	Jahr	Typ	Daten	Supraleiter
AACCEL / Nexans SC	D	2004	Resistiv	6,9kV, 600A, 3-ph	BSCCO 2212 Massivmaterial
KEPRI	Kor	2004	Resistiv	3,8kV, 200A, 3-ph	YBCO dünne Filme
CRIEPI	Jap	2004	Resistiv	1kV, 40A, 1-ph	YBCO dünne Filme
Mitsubishi	Jap	2004	Resistiv	200V, 1kA, 1-ph	YBCO dünne Filme
CESI Research	I	2005	Resistiv	3,2kV, 215A, 3-ph	BSCCO 2223 Bandleiter
KEPRI	Kor	2007	Resistiv	13,2kV, 630A, 3-ph	BSCCO 2212 Massivmaterial
Innopower	Ch	2006	Induktiv	35kV, 90MVA, 3-ph	BSCCO 2223 Bandleiter
Siemens/ AMSC	D	2007	Resistiv	7,5kV, 267A, 1-ph	YBCO Bandleiter (CC)
Hyundai/ AMSC	Kor	2007	Resistiv	13,2kV, 630A, 1-ph	YBCO Bandleiter (CC)
Toshiba	Jap	2008	Resistiv	6,6kV, 72A, 3-ph	YBCO Bandleiter (CC)
Nexans SC	D	2008	Resistiv	6,9kV, 800A, 3-ph	BSCCO 2212 Massivmaterial
Zenergy Power	USA	2008	Induktiv	6,9kV, 1,2kA, 3-ph	BSCCO 2223 Bandleiter
Zenergy Power	USA	2009	Induktiv	15kV, 1,2kA, 3-ph	BSCCO 2223 Bandleiter
SuperPower	USA	2010	Resistiv	80kV, 1,2kA, 3-ph	YBCO Bandleiter (CC)
AMSC/ Siemens	USA	2011	Resistiv	66kV, 1,2kA, 3-ph	YBCO Bandleiter (CC)
Rolls Royce	GB	-	Resistiv	6,6kV, 400A, -	MgB ₂
KEPRI	Kor	2010	Resistiv	22,9kV, 3kA, 3-ph	YBCO Bandleiter (CC)

4.2 Das Hot-Spot Problem

Die elektrische Stabilisierung der CC ist eine Grundvoraussetzung dafür, dass sie in Strombegrenzern eingesetzt werden können. Im Falle eines Quenchs geht der Supraleiter in die normal leitende Phase über. Fließt nach dem Schaltvorgang weiterhin Strom über den sich im normal leitenden Zustand befindlichen SL, erzeugt dieser die Wärmemenge $Q = I^2 \cdot R_{NL}(T)^{43}$, wodurch die Temperatur des SL und damit auch sein Widerstand steigt. Ziel der Stabilisierung ist es, den Leiter oder das supraleitende Bauteil so auszulegen, dass die anfallende Wärme beschränkt, aufgenommen oder abgeführt werden kann bis andere Schutzmechanismen wie zum Beispiel herkömmliche Schalter den Fehlerstrom fortschalten können. Gelingt es nicht, die Wärmeentwicklung zu kontrollieren, so kommt es im Extremfall zum Schmelzen des Supraleiters. Ein sog. *Hot-Spot* tritt auf.

⁴³ $R_{NL}(T)$ ist dabei der temperaturabhängige Normalleitungswiderstand des SL.

Das Verhalten der CC im Schaltfall soll im Folgenden beschrieben werden. Wie in Kapitel 2.1.4 angesprochen gibt es mehrere Mechanismen die dazu führen, dass ein Supraleiter bei der Erhöhung des Transportstroms Energie dissipieren und in den normal leitenden Zustand übergehen kann. Aufgrund immer vorhandener Inhomogenitäten der supraleitenden Eigenschaften entlang eines CC tritt dieser Vorgang zuerst an einer einzelnen Stelle im Band auf. Durch den rapide ansteigenden Widerstand in diesem Bereich wird der Strom umgeleitet und muss in die angrenzenden Gebiete ausweichen (Abbildung 4.4 Mitte). Dadurch entsteht eine Überhöhung der Stromdichte, welche dazu führt, dass auch dort der kritische Strom überschritten wird. Der Quench breitet sich somit zuerst quer zum Band aus (Abbildung 4.4 rechts), bis der gesamte Querschnitt normal leitend geworden ist.

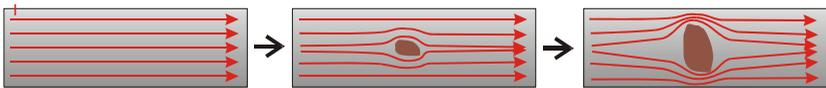


Abbildung 4.4: Entstehung und Ausbreitung eines Quenchs quer zur Bandrichtung

Hat der Strom keine Möglichkeit das entstandene normal leitende Gebiet zu umgehen (z.B. durch einen geeigneten Nebenschluss), so wird aufgrund des Widerstands und des anhaltenden Stromflusses in diesem Bereich weiterhin Wärme erzeugt. Zudem muss die gesamte anliegende Spannung über die kurze Länge des Quenchs abfallen, wodurch Feldstärken im Bereich mehrerer V/cm erreicht werden können [110].

In der kurzen Zeit des Schaltvorgangs ($<1\text{ms}$) können keine externen Vorkehrungen zum Schutz des Leiters getroffen werden, da andere Mechanismen zum Fortschalten eines Fehlerstroms deutlich längere Zeit benötigen würden (siehe Kapitel 4.1.1). Die Zeit in der der Supraleiter schmelzen würde, wenn er im normal leitenden Zustand mit einem Strom durchflossen wird, beträgt nach Heinrich allerdings nur wenige μs [62]. Die Wärmeentwicklung muss daher kontrolliert werden. Dies kann auf verschiedene Arten erreicht werden:

- Stabilisierung durch eine Komponente mit hoher Wärmekapazität. Z.B. wird bei Supraleitern auf einkristallinen Substraten die anfallende Wärme größtenteils in das Substrat abgeführt wo sie aufgrund einer hohen Wärmekapazität gespeichert und aufgrund einer hohen Wärmeleitung abgeführt werden kann.
- Ein Parallelwiderstand (Shunt) übernimmt im Fall des Quenchs teilweise den Strom und damit einen Großteil der Leistung. Er kann sowohl als integraler Bestandteil des Bandes (Silberschicht oder galvanisch abgeschiedene Kupferschicht), als auch unabhängig vom Bandleiter ausgeführt sein.

- Begrenzung des Stromes und damit der anfallenden Wärmeleistung aufgrund eines Anstiegs des Widerstandes. Dies kann durch ein großflächiges Schalten oder durch eine Ausbreitung des Quenchs erreicht werden.

Je nach Konfiguration der verwendeten HTS ist die eine oder andere Möglichkeit besser geeignet. Für den Fall der CC soll daher eine Bewertung der einzelnen Ansätze vorgenommen werden.

Während bei SSB auf Basis von HTS-Dünnschichten das zumeist verwendete Substrat Saphir aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit eine große Menge an Wärme ableiten und aufnehmen kann, ist die der im CC eingesetzten Substratmaterialien deutlich geringer (vgl. Tabelle 4.2). Hinzu kommt, dass die Substratmasse aufgrund der verwendeten dünnen Stahlsubstrate sehr viel geringer ausfällt als im ersten Fall. Dadurch reicht die vorhandene Wärmekapazität nicht aus, um den Supraleiter wirksam zu schützen. Ohne zusätzliche Maßnahmen besteht daher keine Möglichkeit, CC auf diese Art zu stabilisieren. Jede weitere, zusätzlich angebrachte Komponente würde allerdings das Volumen erhöhen, was zu einem eventuell unnötigen, größeren Kühlaufwand führt.

Tabelle 4.2: Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit für Bestandteile von coated conductors und HTS-Dünnschichten (aus: [6][29][56][82][93][119])

	Wärmeleitfähigkeit [W/K·m]	Spez. Wärmekapazität [kJ/kg·K]
Saphir (Al₂O₃)	≈10 000 (70K) 42 (300K)	0,50 (200K) 0,75 (300K)
Hastelloy	7,3 (105K) 10,2 (293K)	0,43 (293K)
MgO	42 (273K)	0,93 (300K)
YBCO	3-12 (300K)	0,2 (100K)

Durch einen Parallelwiderstand besteht die Möglichkeit einen Teil des Stromes umzuleiten. Dies kann z.B. mittels einer aufgetragenen Metallschicht geschehen [52][107] (Abbildung 4.5), wodurch eine Parallelschaltung zwischen Supraleiter und Metal entsteht. Über die Dicke der Metallschicht kann der Widerstand so verändert werden, dass nahezu kein Strom mehr durch den Supraleiter fließen muss, was nach

$$P_{Heiz} = R \cdot I^2 \quad (4.2)$$

auch eine Erniedrigung der im Supraleiter wirkenden Heizleistung bewirkt. Dies gewährt einen sehr effektiven Schutz des Bandleiters selbst bei sehr hohen Leistungen [117]. Um Hot Spots zu verhindern, muss sichergestellt sein, dass die Metallschicht dick genug ist, um genügend Strom umzuleiten.

Diese Betrachtung gilt vorerst nur für die Zeitspanne bis der Supraleiter geschaltet hat ($<1\text{ms}$). Die Erwärmung erfolgt hier noch sehr lokal in der SL-Schicht und teilweise in der Metallschicht. Die Stabilisierung muss aber weiter sichergestellt sein, bis herkömmliche Schalter den Fehlerstrom fortschalten können (Dauer: ca. 50-100ms). In dieser Zeit erwärmt sich das komplette Band aufgrund von Wärmeleitung. Für die Heizleistung ist dabei der begrenzte Strom ausschlaggebend, welcher jedoch umso größer ist, je kleiner der Gesamtwiderstand des Bandes ist. Ohne Metallschicht würde der hohe Widerstand des Supraleiters voll zur Geltung kommen. Durch den Parallelwiderstand wird der Gesamtwiderstand jedoch herabgesetzt, was zu einem höheren begrenzten Strom und einem insgesamt stärkeren Aufheizen des Bandes über den gesamten zu betrachtenden Zeitraum führt.

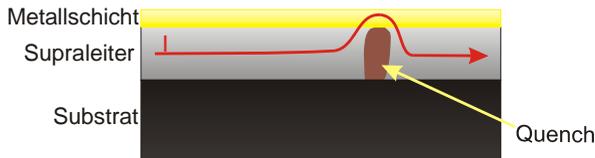


Abbildung 4.5: Teilweises Umleiten des Stromes in einem mit einer Metallschicht versehenen Supraleiter

Als Letztes besteht die Möglichkeit, dass der Widerstand des Bandes den Strom begrenzt. Hierzu muss er allerdings schnell genug einen hohen Wert annehmen. Dies kann dadurch erreicht werden, dass der Bandleiter möglichst gleichzeitig über eine große Länge quencht, oder sich der initiale Quench möglichst schnell über einen großen Bereich ausbreitet. Der Strom und die deponierte Leistung können dann begrenzt werden, und die Temperatur des gequenchten Bereichs steigt nicht bis in einen kritischen Bereich an.

Betrachtet man den Anstieg des prospektiven Stromes im Falle eines Kurzschlusses (Abbildung 4.6) so erkennt man, dass je nach Steilheit des Anstiegs unterschiedlich viel Zeit vergeht, bis der komplette Leiter alleinig aufgrund des Anstieges des Stroms schaltet. Eine Abschätzung dieser Zeitskala kann über die Bandbreite des Schaltstromes des CC angegeben werden. Diese wird durch die Homogenität des Bandes und damit über die maximalen und minimalen Werte bestimmt, welche wiederum proportional zu den Extremwerten des kritischen Stromes I_c sind. Wird gefordert, dass das komplette Band innerhalb einer μs schalten soll, um einen ausreichend hohen Widerstand zu erzeugen, so ergibt dies einen minimalen Stromanstieg für den Kurzschluss.

$$\frac{dI}{dt} = \frac{I_s^{\max} - I_s^{\min}}{dt} \quad (4.3)$$

Nimmt man einen üblichen Wert von ca. 300A für einen 12mm breiten Bandleiter der Firma SuperPower an, so ist eine Schwankung von $\pm 3\%$ um den Mittelwert realistisch⁴⁴. Für den Anstieg des prospektiven Stroms in einer μs ergibt sich somit ein minimaler Wert von $(dI/dt)_{\min} = 18 \cdot 10^6 \text{A/s}$. Dies entspräche bei linearer Approximation des sinusförmigen Verlaufs einem Kurzschlussstrom von etwa 90kA und damit einem Verhältnis von $I_p/I_c = 300$. Gängige Werte für dieses Verhältnis liegen im Bereich von 3 bis 20 [118]. Geringere Überströme besitzen einen noch langsameren Stromanstieg. Es kann deshalb nicht mehr gewährleistet werden, dass das ganze Band innerhalb der geforderten Zeit schaltet. Allein durch den Kurzschlussstrom kann daher nicht schnell genug ein Widerstand aufgebaut werden, welcher den Strom soweit begrenzen könnte, dass der Leiter geschützt wäre.

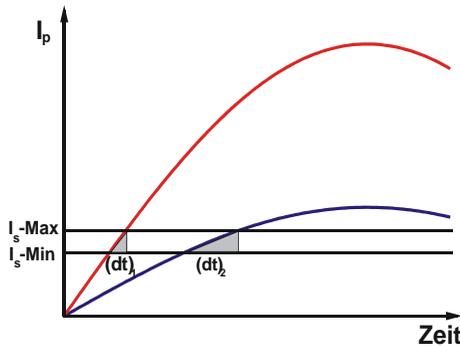


Abbildung 4.6: Anstieg des prospektiven Stromes I_p im Falle eines hohen Überstroms (rote Kurve) und eines geringen Überstroms (blaue Kurve)

Im Prinzip besitzt der Quench die Möglichkeit, sich selber auszubreiten. Dies kann zum Beispiel über die Wärmeleitung des Materials erfolgen. Energie kann dadurch aus dem geschalteten Bereich transportiert werden, wodurch die Temperatur in den angrenzenden Gebieten erhöht wird. Der Schaltstrom wird dort erniedrigt und der Quench kann sich

⁴⁴ Für coated conductor der Firma THEVA muss aufgrund einer schlechteren Homogenität eine Schwankung von mindestens $\pm 10\%$ angenommen werden.

auch entlang des Bandes ausbreiten. Diese Eigenschaft wird ebenfalls in SSB auf Basis von Dünnschichtfilmen auf einkristallinen Substraten ausgenutzt. Saphir (Al_2O_3) besitzt eine Wärmeleitfähigkeit von bis zu $10\,000\text{W/Km}$, was eine effektive Quenchausbreitung innerhalb kürzester Zeit im Supraleiter ermöglicht [62]. Dieser Mechanismus kann in coated conductors allerdings nicht greifen. Aufgrund der sehr geringen Wärmeleitfähigkeiten der verwendeten Materialien, welche etwa drei Größenordnungen schlechter als im Saphir sind (vgl. Tabelle 4.2), kann keine wirksame Quenchausbreitung über Wärmeleitung erreicht werden.

Eine andere Möglichkeit den ursprünglichen Quench auszubreiten besteht darin, über das Umleiten der Stromlinien eine lokale Stromüberhöhung zu erzeugen, wie dies bei der Ausbreitung quer zum Band der Fall ist. Eine solche Umleitung lässt sich durch vorgegebene Strukturen der Kontaktschicht erreichen. Der Strom sucht dabei immer den Weg des geringsten Widerstandes, was dazu führt, dass sich die Stromlinien durch geeignete Formen des Kontakts bündeln lassen.

Abschließend lässt sich für die Optimierung des Schaltverhaltens von CC folgendes feststellen. Um die beste Kombination der Möglichkeiten zur el. Stabilisierung unter Berücksichtigung der Gegebenheiten, die aufgrund der Konfiguration der CC vorherrschen, zu finden, spielen zwei Zeitskalen eine wichtige Rolle. Für diese werden unterschiedliche Anforderungen gestellt. Für Zeiten kleiner einer Millisekunde gilt es, das lokale Überhitzen aufgrund von Hot Spots zu vermeiden. Eine effektive Wärmeverteilung aufgrund von Wärmeleitung kann nicht erfolgen. Daher können nur zusätzlich schaltende Bereiche oder eine Ausbreitung des Quenchs aufgrund von Strombündelung einen wirksamen Schutz gewährleisten. Ein paralleler Widerstand verringert den Strom, der durch den Supraleiter fließt und sorgt ebenfalls für eine geringere Wahrscheinlichkeit, dass der Leiter durchbrennt. Für den Zeitraum nachdem das gesamte Band geschaltet hat, bis zum Fortschalten des Kurzschlussstromes, wird der gesamte Leiter aufgeheizt. Eine aufgebrauchte Metallschicht ist dabei kontraproduktiv, da der für die Heizleistung relevante begrenzende Strom nicht so effektiv reduziert werden kann. Eine zusätzliche Komponente hoher Wärmekapazität wird als nicht zielführend erachtet, da sie nachträglich angebracht werden müsste. Als weitere Voraussetzung gilt, dass das Band einen möglichst homogenen I_c -Verlauf aufweisen sollte, um auch im Falle geringer Stromanstiege schnell über größere Längen zu schalten.

Insbesondere auf kurzer Zeitskala kann eine Umleitung des Stromes über einen Randkontakt in das Substrat eine Verbesserung der Quenchausbreitung bewirken. Darüber hinaus wird durch einen solchen Kontakt das Problem der potentiell sehr hohen Feldstärken zwischen Substrat und Supraleiter behoben. Die Vorgänge bei diese Art der Quenchausbreitung werden im Folgenden genauer betrachtet.

4.3 Simulation des Schaltvorgangs in CC

Für die theoretischen Überlegungen konnte auf ein Simulationsprogramm von Professor Helmut Kinder zurückgegriffen werden. Ausgehend von einer gegebenen externen Beschaltung und einer Verteilung von Materialparametern der Probe, kann für einen bestimmten Zeitpunkt die Stromverteilung berechnet werden. Aus dieser wird die erzeugte Wärme und über die Wärmeleitung in das Substrat, die verschiedenen Wärmekapazitäten und die Wärmeabgabe in den flüssigen Stickstoff, schließlich eine Temperaturverteilung in der Probe berechnet. Damit kann wiederum ein neuer Satz an Materialparametern gewonnen werden, aus welchem letztendlich erneut die Stromverteilung bestimmt werden kann. Diese Berechnungen werden so lange durchgeführt, bis ein quasi statischer Zustand erreicht wird. Anschließend wird dieselbe Rechnung zu einem neuen Zeitpunkt, zu dem sich die äußere Beschaltung aufgrund einer Wechsellspannung oder einer Induktivität verändert hat, erneut durchgeführt. Die zeitliche Entwicklung kann so sukzessive bestimmt werden. Der Einfluss des Magnetfelds auf die supraleitenden Eigenschaften wird vernachlässigt.

4.3.1 Simulationsprogramm

Ziel der Berechnung ist die Bestimmung der Feldstärke- und Stromdichteverteilung \vec{E} bzw. \vec{j} in einem Supraleiterfilm. Für die Simulation wird ein CC mit verschiedenen Eigenschaften über eine Bitmapdarstellung vorgegeben (siehe Abbildung 4.7). Die Simulation ermöglicht die Berücksichtigung von einer Shuntschicht (mit und ohne temperaturabhängigem Widerstand), einer Pufferschicht (ideal isolierend und nur an der Wärmeleitung beteiligt) und des Substrats (leitfähig oder isolierend).

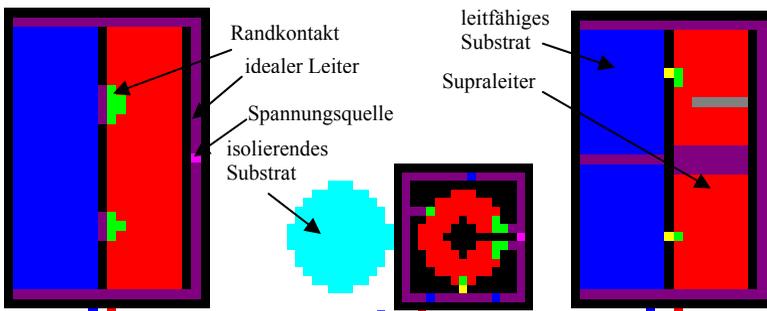


Abbildung 4.7: Beispielhafte Probendefinition für das Simulationsprogramm

Damit sich beliebige Geometrien des Supraleiters, des Nebenschlusses und der Kontakte verwirklichen lassen, sind die Materialeigenschaften auf einem quadratischen Netz für

jede Netzmasche (Pixel) einzeln wählbar, wobei auch ideal leitende und ideal isolierende Bereiche zugelassen sind. Die Materialeigenschaften werden dazu farblich codiert und können zum Beispiel direkt aus einem Hallscan (siehe Kapitel 2.4.2) eingelesen werden.

Die komplette externe Beschaltung und die Architektur des Filmes werden so in zwei Dimensionen dargestellt. Dies ist möglich, wenn der Supraleiterfilm senkrecht zum Substrat (z-Richtung) über seine Dicke als homogen betrachtet wird. Statt mit der Stromdichte wird mit der Flächenstromdichte

$$\vec{F} = \vec{j} \cdot d \quad (4.4)$$

gerechnet. Dabei ist d die Dicke des Supraleiterfilms. Das gleiche gilt für alle anderen Stromdichten (z.B. im Substrat) und Feldstärken.

Falls das Substrat leitfähig und mit dem Supraleiter elektrisch verbunden ist, ergibt sich eine Stromverteilung im Substrat. Diese kann ebenfalls noch in zweidimensionaler Näherung berechnet werden, da das Substrat sehr dünn ist und eine homogene Verteilung der Materialparameter angenommen wird. Das Substrat kann aufgrund der Isolierung durch die Pufferschicht seitlich neben dem Film angebracht werden (siehe Darstellung in Abbildung 4.7 oder Abbildung 4.9), wodurch die Stromverteilung des Substrats gemeinsam mit der des Films berechnet werden kann, solange nur eine einzige Seite für den Kontakt benutzt wird. Falls der Film und das Substrat auf beiden Seiten miteinander verbunden sind, können zyklische Randbedingungen für Strompotenziale und Schleifenregeln verwendet werden.

Die Berechnung geschieht unter Zuhilfenahme eines Pseudoskalarpotentials $W(x,y)$, welches so gewählt wird, dass

$$\begin{aligned} j_x &= \partial_y W(x,y) \\ j_y &= -\partial_x W(x,y) \end{aligned} \quad (4.5)$$

erfüllt ist. Daraus ergibt sich ein quellenfreier Stromfluss (entspricht der Kirchhoff'schen Knotenregel) und die Berechnung beschränkt sich auf die iterative Minimierung von $rot(\vec{E})$ (entspricht der Kirchhoff'schen Maschenregel).

Die U - I -Charakteristik des Supraleiters (Abbildung 2.14) wird für den Bereich des TAFF und FFF über ein empirisches Potenzgesetz, dessen Parameter temperaturabhängig sind, angenähert.

$$\vec{E} = A(T) \cdot \vec{j}^{n(T)} = \frac{A(T)}{d_{\text{Film}}} \cdot \vec{F}^{n(T)} \quad (4.6)$$

Hat der dynamische Widerstand des Potenzgesetzes (entspricht der Steigung der U - I -Charakteristik) den Normalleitungswiderstand R_N erreicht (Übergangspunkt), geht die Modellierung in die normale ohmsche Gerade mit der Steigung des Normalleiter-Widerstands

$$R_N = \frac{\rho_N}{d} \quad (4.7)$$

über, welche aufgrund des Suprastroms gegenüber der Ursprungsgerade verschoben ist (Abbildung 4.8 links).

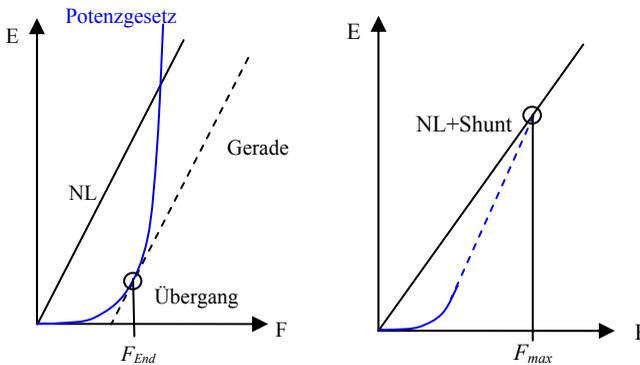


Abbildung 4.8: Modellierung der U - I -Charakteristik des Supraleiters ohne (links) und mit Shunt (rechts)

Im dem Fall, dass ein niederohmiger Shunt auf dem Supraleiter abgeschieden wurde, hat diese Parallelschaltung einen geringeren Widerstand, welcher durch eine flachere Gerade repräsentiert wird. Der Strom am Startpunkt der Ohmschen Geraden, F_{max} , wird zehnmal höher gewählt als der Endpunkt des nichtlinearen Bereichs F_{End} . Die Charakteristik geht hier abrupt in die ohmsche Charakteristik der Parallelschaltung über (Abbildung 4.8 rechts). F_{max} bzw. F_{End} sind aufgrund der Definition in Gleichung (4.4) ebenfalls temperaturabhängig und für Temperaturen größer T_c gleich Null.

Da die Wärmeleitung des Substrats gering ist, können Temperaturgradienten auftreten. Dies macht eine dreidimensionale Betrachtung notwendig. Hierzu wird in der Rechnung der Supraleiter über das Substrat geklappt⁴⁵. Zusätzlich kann eine schlecht Wärme leitende Schicht zwischen Supraleiter und Substrat definiert werden, welche die vorhandene Pufferschicht nachbildet.

Ist das Substrat leitfähig so entwickelt sich auch dort Joulesche Wärme. Da die Stromverteilung im Substrat nur in zwei Dimensionen berechnet wird, muss die in jedem Pixel entstehende Wärme gleichmäßig auf alle zugehörigen Bereiche des thermischen Problems verteilt werden.

Die in einem Pixel des Films entstehende Joulesche Leistung ist

$$P = \int_{\text{Pixel}} \vec{E} \cdot \vec{F} dA = \int_{\text{Pixel}} E \cdot F dA = \int_{\text{Pixel}} R \cdot F^2 dA \quad (4.8)$$

Die Joulesche Wärme des Supraleiters wird ins Substrat abgegeben, so dass sich dieses zusätzlich erwärmt, wodurch sich wiederum die Temperatur des Supraleiters ändert. Bei der Berechnung der Temperatur der einzelnen Pixel wird auch die Wärmeabfuhr an das LN₂-Bad berücksichtigt. Hierzu werden alle Oberflächen über Literaturwerte für den Wärmeübertrag [23] an das Bad angekoppelt.

Ist die Temperaturverteilung berechnet, kann anschließend der nächste Iterationsschritt mit dem aufgrund der geänderten Temperaturverteilung neu gewonnenen Parametersatz beginnen. Erst wenn ein quasi stationärer Zustand erreicht ist, wird zum nächsten Zeitpunkt übergegangen.

4.3.2 Auswirkung eines Kontaktes zum Substrat auf die Quenchausbreitung

Che'Rose [21] und Kinder et al. [75] zeigten, dass ein periodischer Kontakt zum Substrat Vorteile für das Schaltverhalten des Bandes liefert. Zum einen liefert die Kontaktierung von SL zu Substrat einen effektiven Schutz vor Überschlägen, zum andern kann zusätzlich dazu auch die Quenchausbreitung längs des Bandleiters unterstützt werden. In Abbildung 4.9 ist dieses Prinzip nun schematisch gezeigt.

⁴⁵ Der dafür benötigte Falz ist in der Bitmapdarstellung durch zwei Pixel am unteren Rand gegeben, welche bei der Faltung übereinander zum Liegen kommen müssen (vgl. Abbildung 4.7).

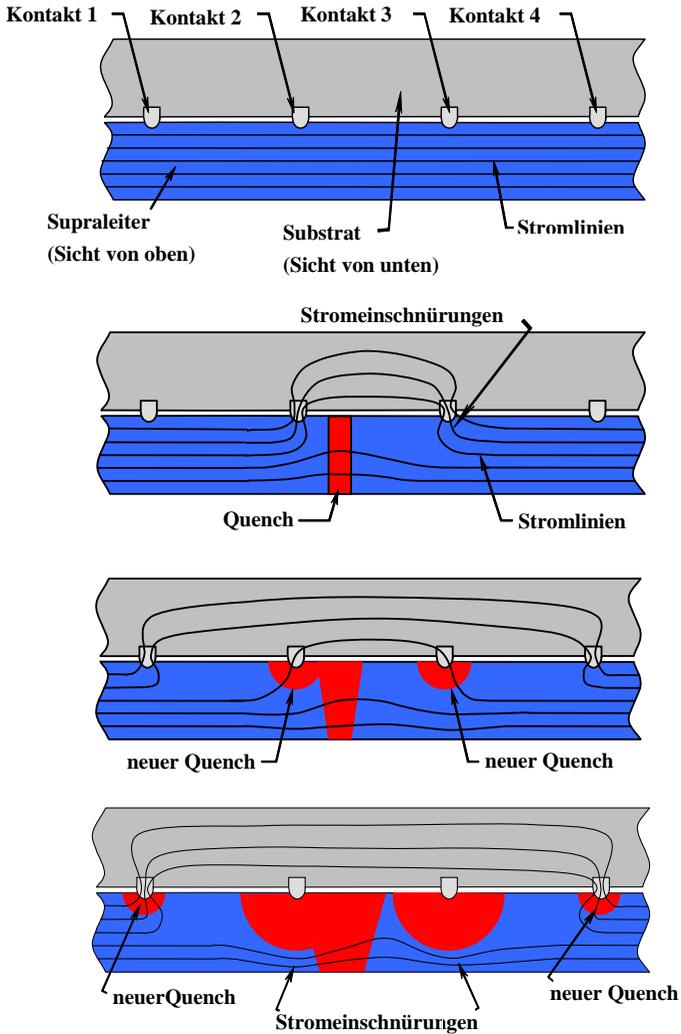


Abbildung 4.9: Schematischer Ablauf der Ausbreitung eines Quenchs in einem coated conductor mit Kontakten vom Supraleiter zum Substrat

Hat sich noch kein Quench gebildet, so verlaufen die Stromlinien trotz Kontaktierung ausschließlich im Supraleiter (1. Bild). Die Belastung durch den Transportstrom kann so

lange ansteigen, bis an einer Stelle die lokale Schaltstromdichte überschritten wird und der Schaltvorgang einsetzt. Aufgrund des entstehenden Quenchs und des damit verbundenen Spannungsabfalls wird ein Teil des Stromes über Kontakt 2 in das Substrat umgeleitet und fließt anschließend nach dem Quench bei Kontakt 3 wieder in den Supraleiter (2. Bild). So lange der Widerstand des gequenchten Bereichs noch gering ist, wird weiterhin ein Anteil des Stromes durch den normal leitenden Bereich fließen und diesen weiter erwärmen, wodurch der Widerstand weiter steigt. Zusätzlich entsteht aufgrund der Bündelung der Stromlinien an den Kontakten eine erhöhte Stromdichte, welche neue Quenche an diesen Stellen hervorruft (3. Bild). Hat der Pfad zu den Kontakten 2 und 3 einen Widerstand erreicht, welcher es nicht mehr erlaubt, dass der Strom über diesen Weg ins Substrat fließen kann, so weicht er über die Kontakte 1 und 4 aus, was auch dort zu neuen normal leitenden Bereichen führt (4. Bild).

Das Verhalten von Bandleitern bei denen der Supraleiter zum Substrat kontaktiert wird, wurde mit der Simulation untersucht. Hierzu wurde in einem 50cm langen Teilstück mit verschiedenen Kontakten zum Substrat das Auftreten eines Quenchs simuliert. Es wurden drei Konfigurationen verwendet:

- Bandleiter mit einseitigen, punktförmigen Kontakten im Abstand von 1cm
- Bandleiter ohne Kontaktierung zum Substrat
- Bandleiter mit einseitigem durchgehendem Kontakt zum Substrat

Die angesetzten Werte für die relevanten Parameter des Bandes und der Beschaltung sind aus Tabelle 4.3 zu entnehmen.

Tabelle 4.3: Parameter, die in die Simulation des 50cm langen CC eingehen

Starttemperatur	77,4 K
Supraleiter Dicke	1 μm
T_c	90 K
j_c	1,5 MA/cm ²
Normalleitungswiderstand SL	300 $\mu\Omega\text{cm}$
Normalleitungswiderstand Kontakt	0,3 $\mu\Omega\text{cm}$
Shunt Dicke	0 μm
Normalleitungswiderstand Substrat	130 $\mu\Omega\text{cm}$
Substratdicke	90 μm
Pufferdicke	3 μm
Scheitelspannung	100 V
Induktiver Leitungswiderstand	0 Ω
Resistiver Leitungswiderstand	0,2 Ω

Im Vergleich der zeitlichen Entwicklungen der aus der Simulation berechneten Temperatur- und Stromverteilungen konnten wichtige Erkenntnisse für eine optimale Stabilisierung von CC gewonnen werden.

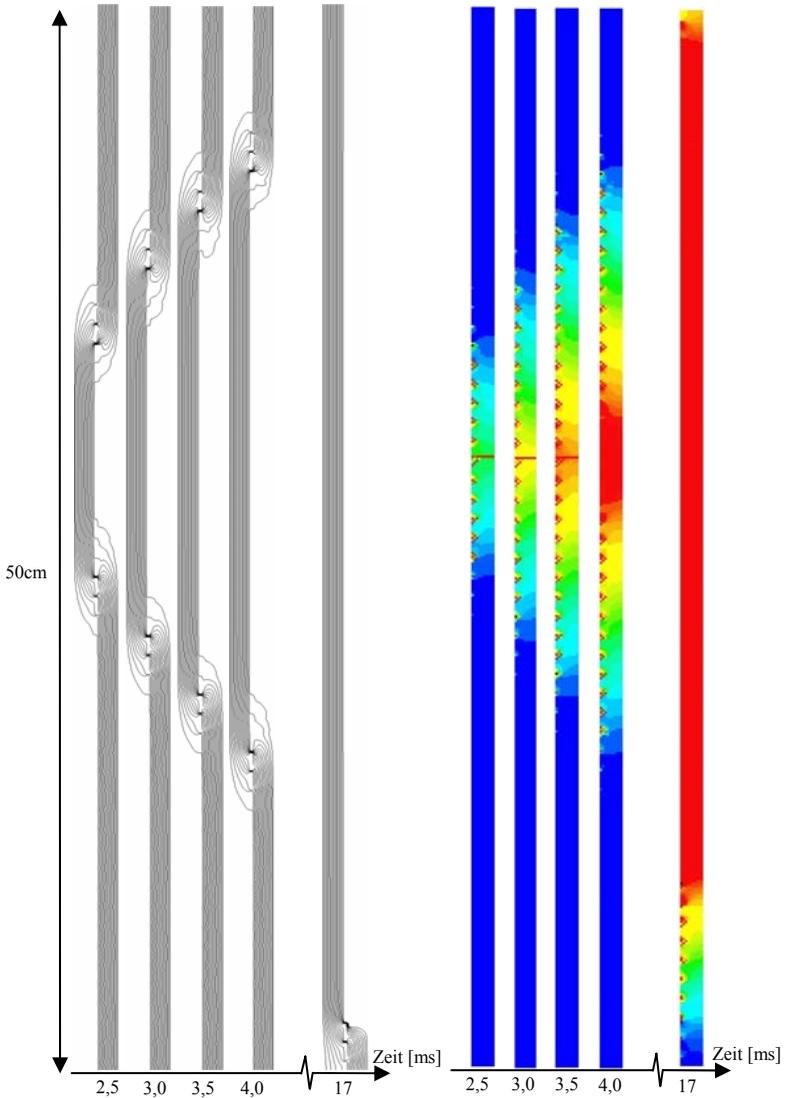


Abbildung 4.10: Strom- (links) und Temperaturverteilung (rechts) zu verschiedenen Zeiten des Schaltvorgangs in einem periodisch zum Substrat kontaktierten Bandleiter (Länge 50cm). Die Temperaturskala läuft von blau = 77K bis rot = 127K

In Abbildung 4.10 ist dies für die periodisch zum Substrat kontaktierte Konfiguration zu sehen. Man erkennt deutlich, dass sich die Bereiche, in denen der Strom in das Substrat umgeleitet wird, mit der Zeit vom ursprünglichen Quench entfernen. Die Temperaturverteilung zeigt weiterhin, dass sich der erwärmte Bereich ausbreitet. An den Kontaktstellen wird das Band dabei merklich wärmer als dazwischen. Dies ist auf das frühere Schalten aufgrund der dort vorhandenen Strombündelung zurückzuführen. Als Resultat erkennt man, dass sich der Quench schon nach wenigen Millisekunden über mehrere Zentimeter ausgebreitet hat.

Im Vergleich zu der Simulation desselben Bandes ohne Randkontakt zeigt sich die Auswirkung der verbesserten Quenchausbreitung. Ohne Kontaktierung liegen die Stromlinien immer im Supraleiter. Die Ausbreitung des Quenchs kann ohne die auftretende Strombündelung nur durch Erwärmung stattfinden. Aufgrund der schlechten Wärmeleiteigenschaften der CC ist dieser Effekt stark begrenzt, weswegen sich nur ein sehr schmaler Bereich in der Umgebung des Quenchs stark aufheizt (Abbildung 4.11), während das Band erst allmählich wärmer wird. Bei der Darstellung ist die in der Beschreibung angegebene unterschiedliche Temperaturskala zu berücksichtigen. Nach 3,6ms hat sich das Band außerhalb des Quenchs laut Rechnung lediglich auf 86K erwärmt. Dadurch, dass der Strom weiterhin durch den normal leitenden Bereich fließen muss, erwärmt sich dieser im Vergleich zum restlichen Band sehr stark und bleibt auch nach 15ms noch lokalisiert.

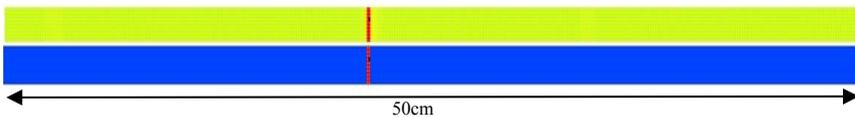


Abbildung 4.11: Berechnete Temperaturverteilung auf der Bandoberfläche ohne Randkontakt nach 3,6ms (oben) und 15ms (unten). Die Skala im oberen Bild reicht von blau = 77K bis rot = 127K und im unteren von blau = 77K bis rot = 577K

Besteht kein periodischer, sondern ein kontinuierlicher Randkontakt, so bedeutet dies, dass der Strom nun auch durch den Kontakt entlang der Bandrichtung fließen kann. Der Widerstand des verwendeten Materials bestimmt also in der Parallelschaltung wie viel Strom in das Substrat umgeleitet werden kann. Der Kontakt besitzt allerdings keine flächige Verbindung zum Supraleiter, weswegen auch in diesem Fall eine Strombündelung beim Umleiten in den Randkontakt auftritt (siehe Abbildung 4.12).

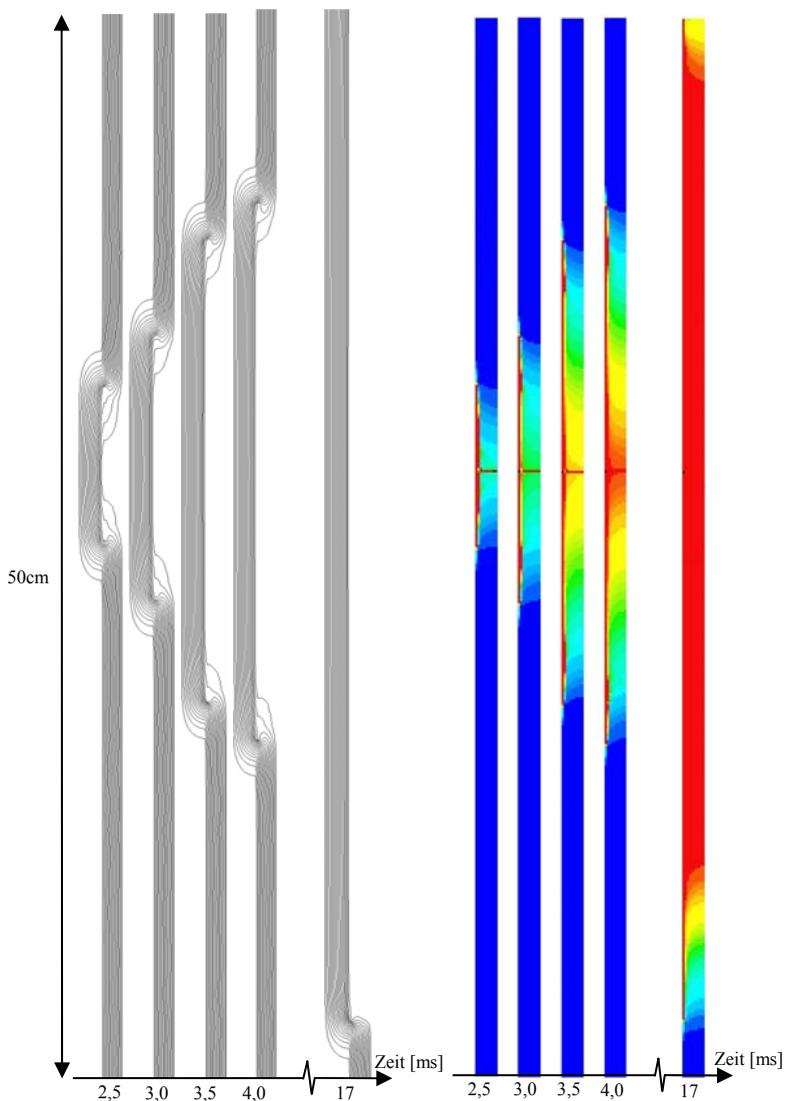


Abbildung 4.12: Strom- (links) und Temperaturverteilung (rechts) zu verschiedenen Zeiten des Schaltvorgangs in einem mit durchgehenden Randkontakt zum Substrat versehenen Bandleiter (Länge 50cm). Die Temperaturskala läuft von blau = 77K bis rot = 127K

Das Springen des Quenchs von Kontakt zu Kontakt erfolgt hier natürlich nicht mehr, wodurch die Ausbreitungsgeschwindigkeit kleiner ist als im Falle der periodischen Kontakte. Man erkennt aber auch hier deutlich, dass sich die Temperatur der Stellen, an denen der Strom in das Substrat umgeleitet wird, aufgrund des früheren Schaltens von der in der Mitte des Bandes unterscheidet.

Wie sich die unterschiedliche Kontaktierung des CC auf Größen wie Strom, Widerstand oder Temperatur im zeitlichen Verlauf auswirkt, ist in Abbildung 4.13 gezeigt. Das Band schaltet in allen Fällen bei etwa 300A. Danach ergibt sich durch das Aufbauen des Widerstandes eine mehr oder weniger starke Begrenzung des Stromes. Ohne Kontaktierung ist diese so stark und so abrupt, dass starke Induktionsspannungen auftreten würden. Der Widerstand dieser Konfiguration ist am höchsten, während die Parallelschaltung von Substrat und im Falle der kontinuierlichen Kontaktierung auch des Randkontaktes selber den Wert des maximal erreichten Widerstandes senkt.

Anhand der Spannungskurve erkennt man ebenfalls, dass sich der Widerstand im ersten Fall spontan in weniger als $\frac{1}{10}$ Millisekunde aufbaut. Die Lokalisierung des Quenchs bewirkt einen extremen Anstieg der maximalen Temperatur des Bandes auf über 800K schon in weniger als 2ms nach dem Schalten. Eine Degradation des Leiters bis hin zum Schmelzen ist hier die Folge. In den beiden Fällen mit Kontaktierung zum Substrat ermöglicht die effektive Ausbreitung des Quenchs, dass ein immer größerer normal leitender Bereich entsteht, wodurch der Widerstand des CC gleichmäßig ansteigt. Dies führt zu einer effektiven Strombegrenzung. Die zusätzliche Umleitung eines Teils des Stromes ermöglicht es, die maximale Temperatur des Leiters unter 300K nach der ersten Halbwelle der Wechselspannung zu halten. Wird der Leiter mehreren Halbwellen ausgesetzt bevor der Fehlerstrom durch einen Schalter weggeschaltet werden kann, so steigt diese Temperatur natürlich weiter an.

Durch die Simulation konnte gezeigt werden, dass eine Randkontaktierung zum Substrat eine gute Möglichkeit ist, die Quenchausbreitung in CC aktiv zu unterstützen. Es spielt dabei eine untergeordnete Rolle, ob der Kontakt kontinuierlich oder nur als Punktkontakt ausgeführt ist. Aufgrund einer lokal auftretenden Strombündelung dort wo der Strom in das Substrat umgeleitet wird, ergibt sich eine effektive Ausbreitung des Quenchs entlang des Bandes. Eine thermisch aktivierte Ausdehnung des normal leitenden Bereichs kommt aufgrund der schlechten Wärmeleitungseigenschaften der verwendeten Materialien nicht zum tragen (Abbildung 4.11).

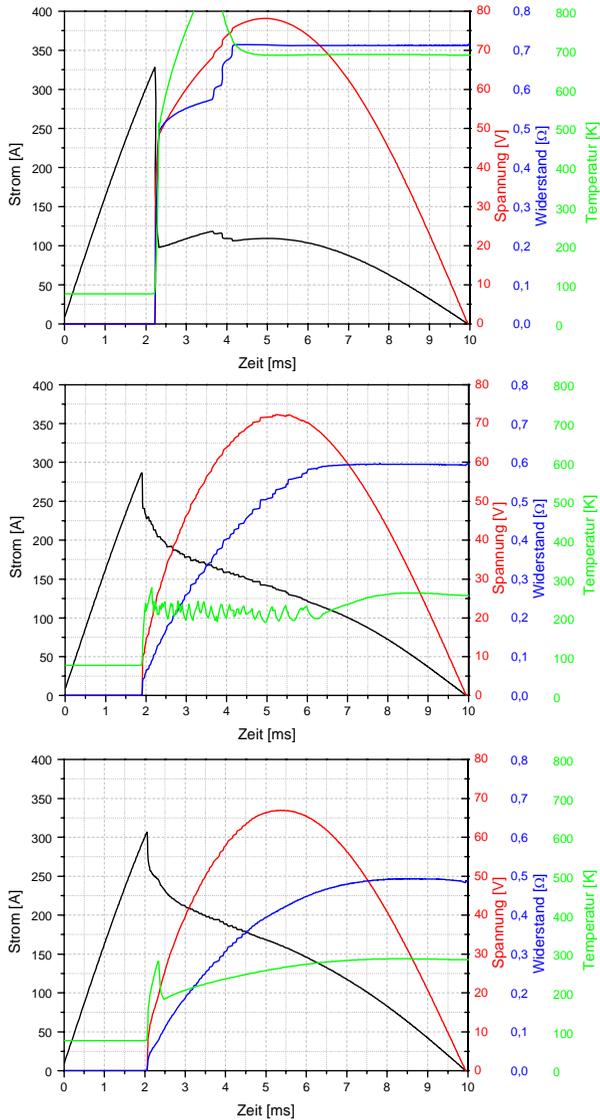


Abbildung 4.13 Simulierte Entwicklung für die Strom-, Spannungs-, Widerstands- und maximalen Temperaturwerte des Bandes aus Tabelle 4.3. oben: ohne Randkontakte, mitte: mit periodischen Randkontakten, unten: mit durchgehendem Randkontakt

4.4 Herstellung eines Kontakts zum Substrat

Im Folgenden sollen einige Möglichkeiten der Herstellung eines Kontakts zum Substrat vorgestellt werden. Wie bei allen Prozessschritten sollte darauf geachtet werden, dass der Prozess für eine großtechnische Produktion geeignet ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Versuche unternommen, einen ausreichend guten Kontakt herzustellen.

4.4.1 Punktförmige Indiumkontakte auf Kurzproben

Für Kurzproben bis zu 20cm Länge wurde der Randkontakt durch aufgedrucktes Indium erzeugt. Dabei ist darauf zu achten, dass eine gute Leitfähigkeit über die Kontaktfläche auf der Substratrückseite gegeben ist. Das Substrat ist durch die Prozesse bei hohen Temperaturen in Sauerstoffatmosphäre hier besonders stark oxidiert. Der angestrebte Kontakt kann dadurch beeinträchtigt werden.

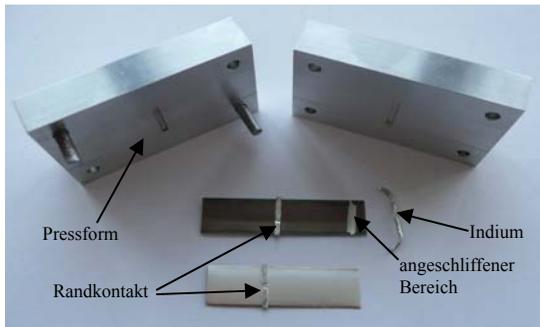


Abbildung 4.14: Presswerkzeug und mit der manuellen Technik hergestelltes Bandstück

Um dies zu verhindern, muss das Band zuvor angeschliffen werden. Das Oxid wird dazu mit einer Handschleifmaschine in ca. 2mm breiten Querstreifen entfernt. Die Indiumkontakte werden anschließend aufgedruckt. Für eine gleichmäßige Form wird eine Pressform verwendet. In Abbildung 4.14 ist diese zusammen mit einem hergestellten Randkontakt zu sehen. Zu erkennen ist auch der Unterschied der Bandrückseite vor und nach dem Anschleifen.

Für kurze Stücke eignet sich das Verfahren sehr gut und wurde aus diesem Grund auch zu Beginn verwendet. Für größere Längen ergeben sich jedoch Probleme, da das Anschleifen des Substrats und das Aufpressen der Kontakte von Hand immer die Gefahr einer Beschädigung des Supraleiters in sich bergen. Auch die Reproduzierbarkeit der Kontakte ist nicht immer gegeben.

4.4.2 Indium-Randkontaktierung

Zur Herstellung einer Kontaktierung auf größerer Länge entlang der Bandkante wurde ebenfalls Indium als Material für den Kontakt verwendet. Zum einen besitzt es einen relativ hohen spezifischen Widerstand von $8\mu\Omega\text{cm}^{46}$, wodurch der Gesamtwiderstand des Bandes nicht zu stark sinkt. Zum anderen hat es einen sehr geringen Schmelzpunkt (156°C). Dadurch lässt sich Indium nachträglich auf das Band auflöten, ohne dass das Band in einen Bereich aufgeheizt werden muss, in dem bereits Sauerstoff entweichen könnte, was wiederum zu einer Degradation des kritischen Stromes führen würde.

Zum Aufbringen des Indiums wurde eine Bandwickleinheit mit integrierter Lötereinrichtung aufgebaut (siehe Abbildung 4.15). In dieser konnte das Band in mehreren Durchgängen auch beidseitig mit einem Indium Randkontakt versehen werden.

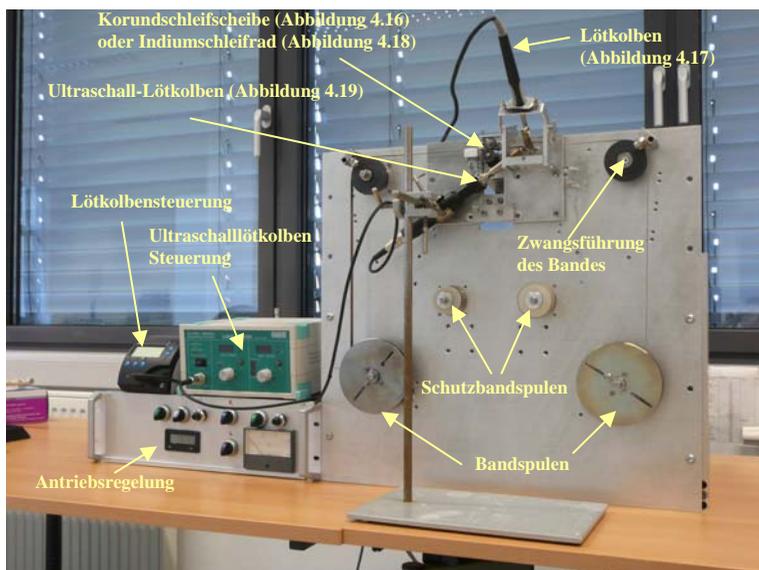


Abbildung 4.15: Anlage zur Randkontaktierung

⁴⁶ Zum Vergleich: spezifischer Widerstand von Silber = $1.6\mu\Omega\text{cm}$.

In einem ersten Schritt wird das Band hierzu auf der Rückseite in einem schmalen Bereich an der Kante angeschliffen. Dies geschieht mit einer Korundscheibe, welche federnd gelagert leicht auf das Band drückt (Abbildung 4.16). Damit das Band nicht nachgibt, erzeugt eine gummierte Rolle den Gegendruck. Führungen an den Umlenkrollen sorgen dafür, dass das Band bezüglich des Schleifrades konstant läuft und so immer der gesamte Rand (1 - 2mm breit) abgeschliffen wird. In Abbildung 4.16 rechts ist zusätzlich das Ergebnis auf der Rückseite des Bandes zu sehen.

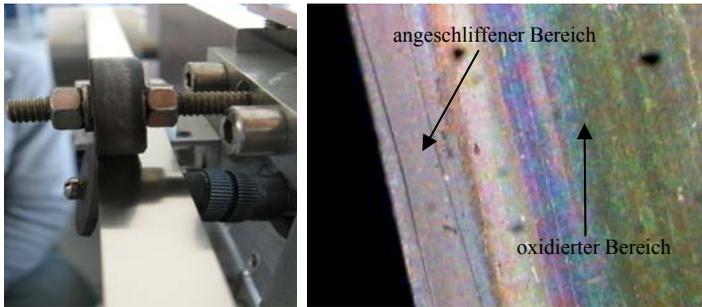


Abbildung 4.16: Abschleifvorrichtung mit Korundscheibe und Gummirolle (links), sowie Bandrückseite nach dem Schleifen (rechts)



Abbildung 4.17: Schematischer Aufbau und Bild der verwendeten Lötvorrichtung

Für das Löten des Indiums wurde ein handelsüblicher LötKolben umgebaut. Das Indium wird in einem Vorratsbehälter erwärmt und über eine Kupferlitze aufgrund der Benetzungseigenschaften des Lots und der vorhandenen Kapillarkräfte durch zwei kleine Öffnungen gezogen. Die Litze ist am Auslass so geformt, dass sie wie ein Paar

Lippen das Band umschließen kann (siehe Abbildung 4.17). Über die Temperatur des Indiums wird dessen Fließeigenschaft beeinflusst, so dass die Materialmenge und damit die Dicke des Randkontaktes gesteuert werden kann.

Es zeigte sich, dass das Abschleifen des Oxids alleine nicht ausreicht damit das flüssige Indium überall benetzen kann. Während auf der versilberten Seite kein Problem bestand, riss es auf der Rückseite an zu vielen Stellen auf und bildete so keine homogene Schicht. Als Grund dafür wurde ein sofortiges Oxidieren der angeschliffenen Oberfläche aufgrund der Wärmeentwicklung und des Luftsauerstoffs ausgemacht. Um die Folgen dieser dünnen Oxidschicht zu umgehen und dafür zu sorgen, dass das Indium an der Rückseite gut haftet, wurden zweierlei Methoden entwickelt:

- Mit einem aus einer Mischung aus Korundpulver und Indium bestehenden Schleifrad wird der bereits angeschliffene Teil der Rückseite nochmals behandelt. Dabei wird das weiche Indium in die Oberfläche eingearbeitet, so dass eine gute Haftung entsteht und keine Oxidation der behandelten Stahloberfläche stattfinden kann. Der Lötprozess erfolgt anschließend problemlos, da die Benetzungseigenschaften nun sehr viel besser sind. (Abbildung 4.18)
- Mittels eines zweiten Lötkolbens, der mit einem Ultraschallgeber ausgestattet ist, kann die Benetzung auf der Rückseite nachhaltig verbessert werden. Durch die Schwingungen wird die sich bildende Oxidhaut des Indiums ständig aufgerissen, so dass auch die leicht oxidierte Stahloberfläche benetzt werden kann. (Abbildung 4.19)



Abbildung 4.18: Indiumschleifrad (links) und in die Rückseite eingearbeitetes Indium (rechts)

Das Indiumschleifrad setzt sich aufgrund des ständig erzeugten Abriebs an Metall langsam zu, so dass die Schleifwirkung nachlässt. Regelmäßiges Abziehen der Oberfläche ist nötig. Gegen einen längeren Prozess spricht auch die Abnutzung des Rades, da ständig Indium auf die Oberfläche aufgerieben wird. Die erste Möglichkeit ist demnach für die Herstellung langer Bänder ungeeignet, wurde aber erfolgreich bei mittleren Längen eingesetzt.

Im Gegensatz dazu ermöglicht der Einsatz eines Ultraschall-Lötkolbens einen stabilen und gleichmäßigen Prozess. Die flache Spitze des Kolbens wird dazu an die Lippe des IndiumlötKolbens angesetzt und gleichzeitig in Kontakt mit der Bandrückseite gebracht. Die Ultraschallwellen können dadurch direkt in das austretende Indium wirken, wodurch das Indium perfekt benetzt und einen ca. 2mm breiten Streifen erzeugt (Abbildung 4.19 rechts).



Abbildung 4.19: Zusätzliche Verwendung eines UltraschalllötKolbens (links) und der damit hergestellte Randkontakt (rechts)

Durch das beschriebene Verfahren konnten auf mehreren Metern Länge gleich bleibend gute Randkontakte hergestellt werden. Dabei ermöglicht ein erneutes Durchfahren der Anlage auch einen beidseitigen Kontakt. Ein Vorteil dieser Variante ist, dass unabhängig von der Schichtdicke des aufgedampften Silbers eine leitfähige Verbindung zwischen dieser Schicht und dem Substrat hergestellt werden kann. Durch das nachträgliche Aufbringen eines Indium-Randkontakts kann das Optimum aus möglichst hohem elektrischem Widerstand in Bandrichtung und guter Kontaktierung zum Substrat erreicht werden.

4.4.3 Beschichten

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung einer elektrisch leitfähigen Verbindung zwischen Silberschicht und Substrat ist das direkte Bedampfen der Bandkante im Metallisierungsprozess. Aufgrund der gleichmäßigen Beschichtung aller dem Dampf ausgesetzten Oberflächen bedeutet dies, dass auch eine Silberschicht am Rand des

Bandes erzeugt werden kann. Die Umsetzung auf großer Länge kann durch geeignete Maßnahmen direkt beim Aufdampfen des Silbers bewerkstelligt werden. Je nach verwendetem Beschichtungsverfahren gibt es dafür mehrere Möglichkeiten. Mit Hilfe der kontinuierlichen Nachförderung von Metall in Form eines Drahtes kann auch für große Bandlängen eine homogene und dicke Schicht erreicht werden.

Schrägbedampfen

In der Beschichtungskammer (siehe Kapitel 3.1) ist der Bandwickler bezogen auf die Bedampfungsrichtung verkippt. Wird eine ausreichend dicke Metallschicht aufgebracht, so wird auch die der Quelle zugeneigte Kante soweit beschichtet, dass ein Kontakt zum Substrat gemessen werden kann.

Umlaufende Metallisierung

Eine Weiterentwicklung der Idee des Schrägbedampfens ist das umlaufende Beschichten des gesamten Bandes. Hierzu kann das Band entlang einer Beschichtungsbahn des Bandwicklers um 180° längs der Bandrichtung gedreht werden. Durch diese Prozessführung verringert sich zwar die Prozessgeschwindigkeit, da beide Bandseiten beschichtet werden, allerdings lässt sich ein homogener beidseitiger Randkontakt herstellen, der eine sehr gut leitfähige Verbindung zwischen Supraleiter und Substrat bildet. Um eine ausreichende Haftung der Silberschicht auch auf der Rückseite zu gewährleisten, muss das Band vor oder nach der Beschichtung bei ausreichend hohen Temperaturen getempert werden. Geschieht dies nicht, so kann sich die Schicht auf der Rückseite als dünne Folie ablösen.

Die CC der Firma THEVA besitzen eine mehrere μm dicke Pufferschicht, welche für eine gute Kontaktierung mit ausreichend Silber überwachsen werden muss. Die dabei entstehende dicke Schicht auch auf der Oberfläche bedeutet einen Nachteil für die Verwendung in SSB. Für diese CC ist eine nachträgliche Randkontaktierung mit In daher besser geeignet. Bänder der Firma SuperPower sind rundum mit Silber beschichtet. Das verwendete Sputterverfahren mit zylindrischen Sputterkathoden und einer doppelten Bandführung durch den Beschichtungsbereich bewirkt eine beidseitige Beschichtung mit gut leitfähigem Randkontakt [92]. Der dünne Puffer (ca. 150nm) ermöglicht es auch mit einer geringen Silberschicht einen guten Kontakt zum Substrat herzustellen.

4.5 Direkte Beobachtung des Quenchverhaltens

Die aus der Simulation folgende Erkenntnis, dass sich ein Quench mit Hilfe eines Randkontakts besser ausbreiten kann, sollte auch experimentell überprüft werden.

Hierzu wurde die Form des Quenchs beobachtet. Die zu erwartenden Formen sind in Abbildung 4.20 zu sehen. Aufgrund der schnellen Ausbreitung nahe einem kontinuierlichen oder periodischen Randkontakt ergibt sich eine halbrunde Form der Ränder des Quenchs. Diese Form bleibt bestehen, auch wenn sich der Quench ausdehnt. Ohne Randkontakt ergibt sich eine gerade Kante im Bereich des Übergangs vom normal leitenden zum supraleitenden Teil des coated conductors.

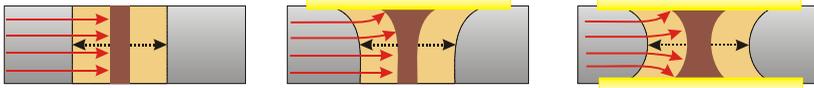


Abbildung 4.20: Zu erwartende Form der Ränder eines Quenchs in einem Band mit unterschiedlicher Randkontaktierung

4.5.1 Probenherstellung

Für die Untersuchung wurden unterschiedlich konfigurierte Proben hergestellt. Es wurde ein 12mm breites Band der Firma SuperPower verwendet. Der CC wurde wie angegeben bei der Herstellung rundherum mit Silber beschichtet, so dass ein Kontakt zum Substrat vorhanden war. Das oberflächliche Silber wurde für die Versuche entfernt, so dass als einziger Parallelwiderstand ausschließlich das Substrat und der Randkontakt zum Tragen kommen. Die Strukturierung des Silbers wurde wie bereits oben angegeben mit einer Mischung aus Wasserstoffperoxid (30% wässrige Lösung), Ammoniak (25% wässrige Lösung) und Wasser im Verhältnis 1:1:2 durchgeführt. Für die Form der Kontakte wurde mit einer Schablone ein 1cm breites Stück Waferfolie ausgeschnitten, welches vorne und hinten mittig auf das Bandstück gelegt wurde. Die freien Ränder konnten dann je nach Konfiguration komplett oder teilweise mit Photolack bestrichen werden, so dass sie nach dem Ablösen der Folie weiterhin geschützt blieben. Durch das Ätzen in der Lösung wurde die Oberfläche vom Silber befreit, ohne dass dies den Rand beeinflusste. Der Photolack wurde anschließend mit Aceton entfernt, und die ganze Probe in einer Alkohollösung gereinigt. In Abbildung 4.21 ist ein komplett strukturiertes Bandstück mit zwei Randkontakten zu sehen. Die Kontaktflächen zur Stromeinspeisung an den Enden sind 8 mm breit und 1,5 cm lang. Es wurde darauf geachtet, dass sie keinen direkten Weg durch das Silber zu den jeweiligen Randkontakten ermöglichen. Auch wurde der Randkontakt in diesem Bereich weggeätzt, so dass ein Strompfad direkt in das Substrat unterbunden wird. Der Strom muss auf seinem Weg durch die Probe auf jeden Fall durch den Supraleiter und besitzt keine Möglichkeit diesen zu umgehen.



Abbildung 4.21: Komplett strukturiertes Bandstück (oben) und Kontaktfläche zur Stromspeisung (unten)

Im Elektronenmikroskop ist zu erkennen, dass sich im Bereich des Randkontakts eine definierte Silberbrücke zur Rückseite ergibt. Der Randkontakt ist ca. 1 mm breit und hat eine Dicke von 1-1,5 μm . In Abbildung 4.22 ist die Geometrie des Randkontakts zu erkennen. Im Vergleich zu einer vollständig abgeätzten Probe fällt die gleichmäßige Beschichtung der Bandkante auf. Durch das komplette entfernen des Silbers lässt sich hingegen eine weitreichende Isolierung des Supraleiters zum Substrat erreichen.

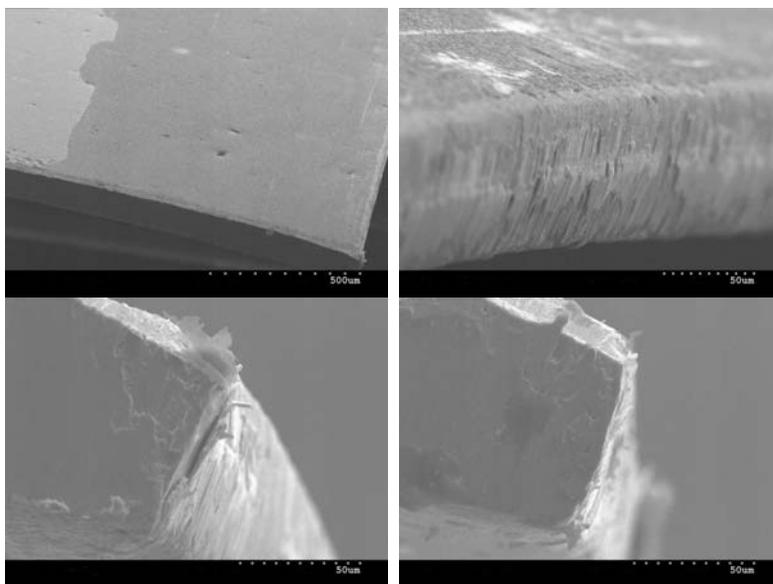


Abbildung 4.22: Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer strukturierten Bandprobe. Bandoberfläche und -kante (oben), Querschnittsaufnahme eines Randkontakts (unten links) und zum Vergleich eine vollständig abgeätzte Kante (unten rechts)

Auf diese Art wurden vier verschiedene Konfigurationen von Bandproben hergestellt und getestet. Die Proben waren jeweils 40cm lang und hatten einen minimalen kritischen Strom von ca. 250A.

- Proben ohne Randkontakt
- Proben mit einseitigem, durchgehenden Randkontakt
- Proben mit beidseitigem, durchgehenden Randkontakt
- Proben mit streifenförmigen Kontakten im Abstand von 1,5 cm

Der Verlauf des kritischen Stromes der einzelnen Proben war sehr homogen, was für die Versuche insofern negativ war, als dass nicht ohne Weiteres gewährleistet werden konnte, dass nicht mehrere Quenche an verschiedenen Stellen gleichzeitig auftreten. Um später beim Schaltversuch einen einzigen Quench zu erzwingen, wurde das Band an einer bestimmten Stelle in der Mitte geschädigt. Da Kratzer aufgrund ihrer Geometrie zu Stromspitzen führen könnten, wurde eine lokale Beeinflussung der supraleitenden Eigenschaften durch Hitzeeinwirkung verwendet. Mit Hilfe eines Heißluftföns wurde das Band für einige Zeit auf eine Temperatur von ca. 300°C aufgeheizt und so lokal der Sauerstoffgehalt der SL-Schicht verringert. Es resultierte eine Verschlechterung des kritischen Stroms, welche mit dem Hallscanner gemessen werden konnte (siehe Abbildung 4.23).

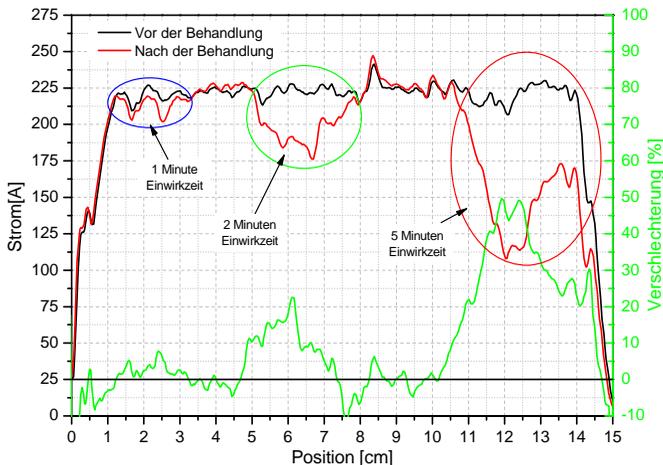


Abbildung 4.23: Lokale Degradation des kritischen Stroms durch Aufheizen des Bandes. Einwirkzeit 1, 2 und 5 Minuten

Schon das Aufheizen für ca. 1min führte bei einer 1 μ m dicken Supraleiterschicht zu einer Verschlechterung um etwa 5%. Das I_c fiel auf 50% ab, wenn das Band für 5 Minuten auf 300°C gehalten wurde. Für die Versuche wurde eine Verschlechterung von 10-20% angestrebt, so dass bei einer langsamen Steigerung des prospektiven Stroms nur Bereiche in der direkten Umgebung des behandelten Bandabschnitts schalten. Dadurch kann vermieden werden, dass ein zweiter Quench die Folgen des Hot Spots abmindert, und dass nur der Einfluss der verwendeten Konfiguration der Kontakte zum Substrat eine Rolle spielt.

4.5.2 Versuchsbeschreibung

Versuche zum passiven Schalten der CC-Proben wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Noe am Forschungszentrum Karlsruhe [41] durchgeführt. Dort besteht die Möglichkeit, Ströme von bis zu 20kA im Kurzschlussfall zu simulieren, und gleichzeitig Spannungen im Bereich von einigen μ V aufzunehmen. Der schematische Aufbau der Versuchsanlage ist in Abbildung 4.24 zu sehen.

Mit Hilfe eines Leistungstransformators kann die Netzspannung von eingangsseitig 10kV auf 40-1000V transformiert werden. Für kleinere Spannungen (bis 20V) kommt ein anderer Transformator zum Einsatz. Über einen Thyristorschalter wird die Phase und die Anzahl der verwendeten Halbwellen der Wechselfspannung eingestellt. Ein Vielkanal-Transientenrekorder ermöglicht das gleichzeitige Messen von verschiedenen Größen (Strom, Sekundärspannung, Teilspannungen an der Probe).

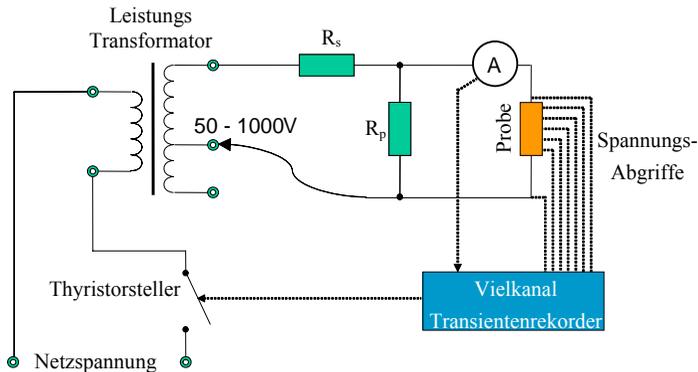


Abbildung 4.24: Schematischer Aufbau der Anlage zur Messung des passiven Schaltvorgangs am Forschungszentrum in Karlsruhe

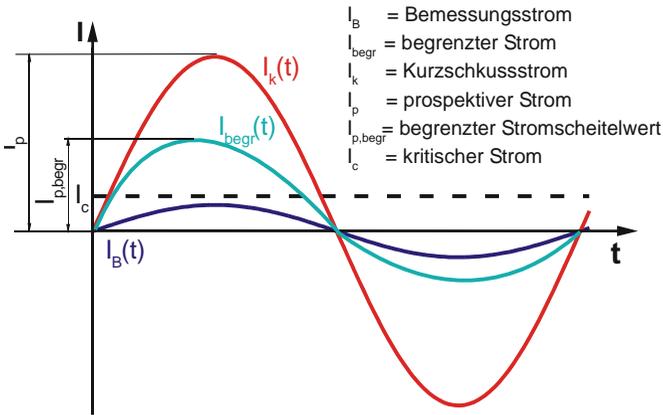


Abbildung 4.25: Definition der benutzten elektrischen Variablen für den Schaltvorgang

Die verwendeten Größen, die beim Schaltvorgang und dessen Beschreibung eine Rolle spielen, sind in Abbildung 4.25 beschrieben. Im Normalbetrieb liegt der Bemessungsstrom I_B unterhalb des kritischen Stroms I_c , bzw. des Schaltstroms I_s , so dass kein Schaltvorgang ausgelöst werden kann. Tritt ein Kurzschluss auf, so übersteigt der Kurzschlussstrom I_k den kritischen Strom. Aufgrund der Eigenschaften des Supraleiters wird der Strom durch den Leiter begrenzt (I_{begr}). Der Scheitelwert des Kurzschlussstroms wird mit I_p (prospektiver Strom) bezeichnet und wird durch den Schaltvorgang auf $I_{p,begr}$ begrenzt.

Der im Versuchsaufbau verwendete prospektive Strom I_p im Kurzschlussfall kann über den Spannungsabgriff am Transformator und das Vorschalten von verschiedenen Widerständen R_s und R_p eingestellt werden. Schaltet man die Probe in den Stromkreis, so kann das Verhalten des Bandleiters während des Übergangs in die Normalleitung und danach studiert werden. In Abbildung 4.26 ist eine beispielhafte Messung zu sehen. Die gezeigten Spannungen werden über die gesamte Länge und über einzelne Teilbereiche des Bandes gemessen. Die Gesamtspannung (rote Kurve) ist zur besseren Darstellung mit (-1) multipliziert worden. Aus dem Verlauf der Teilspannungen lässt sich schließen, wann einzelne Bereiche geschaltet haben und wie homogen der Schaltvorgang verlaufen ist.

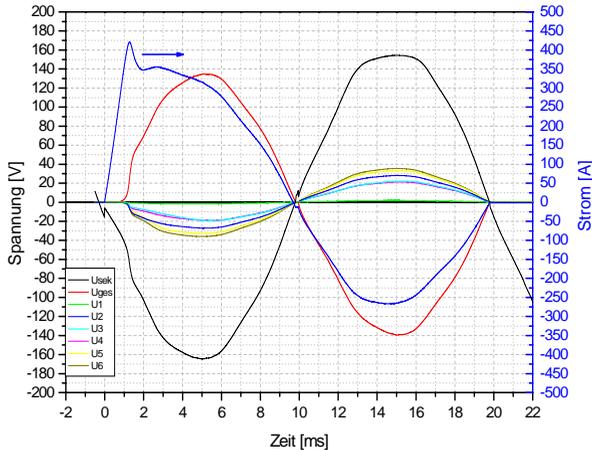


Abbildung 4.26: Beispielhafte Messung zum Schaltverhalten von coated conductors

Die Verifikation, ob und in welchem Maße der CC beim Schalten gelitten hat, wird über eine resistive Messung des kritischen Stroms durchgeführt. Hierzu kann direkt vor und nach dem Schaltversuch der kritische Strom in jedem Teilbereich gemessen werden. Eine wie auch immer geartete Degradation des Bandes zeigt sich in einer Verschlechterung von I_c in dem betroffenen Abschnitt.

Für die Versuche wurde ein Probenhalter aufgebaut, der es ermöglichte, die Form des Quenchs nach dem Schaltvorgang im flüssigen Stickstoff zu beobachten. Der Aufbau ist in Abbildung 4.27 gezeigt. Das Band ist zwischen zwei Kupferkontakten frei schwebend eingespannt, um eine optimale gleichmäßige Kühlung durch den Stickstoff zu gewährleisten. Lokale Unterschiede durch eventuell verschlechterte Stickstoffkühlung können so vermieden werden.

Die Klemmkontakte sind auf der Rückseite aus nicht leitendem Kunststoff, so dass der Strom nur auf der Oberfläche des Supraleiters in die Probe fließen kann. Um eine Verletzung der Supraleiterschicht zu verhindern, wird zwischen Kupferblock und Band eine dünne Indiumfolie gelegt, die sich leicht verformen kann und so die Kräfte auf die Probe abfängt. In Abbildung 4.27 oben sind sowohl diese Indiumfolie, als auch die verwendeten Spannungsabgriffe gezeigt. Die punktuellen Abgriffe ermöglichen eine Messung der entstehenden Spannungsabfälle, ohne dass die Probe an der jeweiligen Stelle beeinflusst wird. Die Halterung ist auf der Rückseite isoliert, so dass auch über die Spannungsabgriffe kein Strom in das Substrat fließen kann.

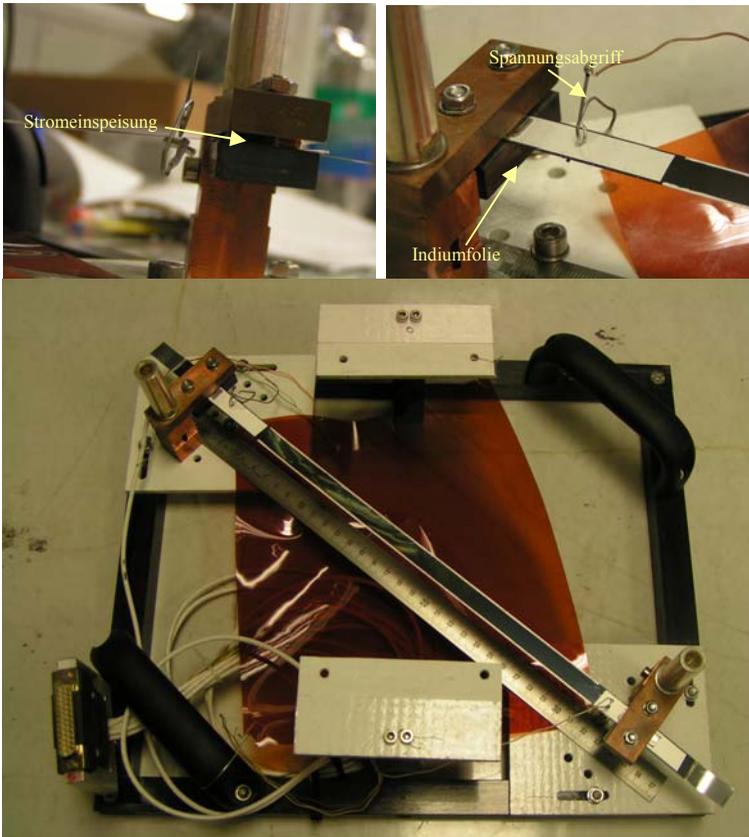


Abbildung 4.27: Versuchsaufbau mit eingebauter Probe (unten) sowie Kontaktklammern mit Spannungsabgriffen (oben)

Der gequenchete Bereich muss nach dem Schaltvorgang visuell erkennbar sein, um Aussagen über die Form des Randkontaktes treffen zu können. Talkumpulver, welches vor dem Versuch auf die Oberfläche gestreut wurde, ermöglicht es, die vom Quench verschonten Bereiche im Vergleich zu den geschalteten deutlich zu unterscheiden. Dort wo aufgrund des Schaltvorganges Wärme entsteht, bilden sich Gasblasen, die durch Turbulenzen das Talkumpulver von dem Band entfernen, so dass schwarze Flächen an den Stellen entstehen, an denen der Supraleiter geschaltet hat. Die Pulverschicht darf dabei nicht zu dick sein, damit die gleichmäßige Kühlung gewährleistet bleibt.

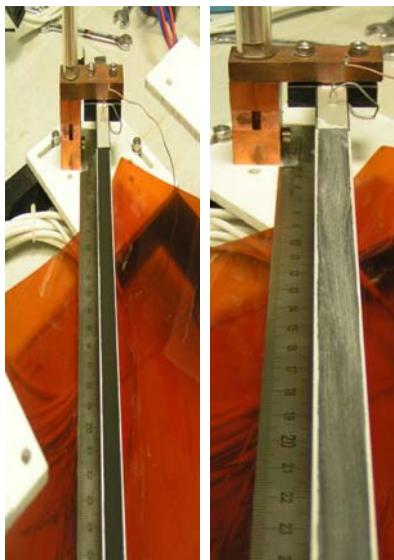


Abbildung 4.28: Bandprobe vor (links) und nach dem Einstäuben mit Talkumpulver (rechts)

Die besten Ergebnisse wurden erreicht, wenn das Band nur ganz vorsichtig mit Talkum eingestäubt wurde (Abbildung 4.28). Der Staub hält dann so fest an der Oberfläche, dass sogar die ganze Vorrichtung aus dem Stickstoffbad genommen werden konnte, um ein Photo zu machen. Auf diese Art konnten selbst feinste Verläufe des Quenchs sichtbar dekoriert werden.

Bei einigen Versuchen wurde das Band auch mit einer dickeren Schicht aus Talkum bestreut, was insbesondere im Falle von großen gequenchten Bereichen eine bessere Unterscheidung ermöglichte. Die Bilder wurden dann allerdings im Stickstoff gemacht, da eine Bewegung des Bandes einen Einfluss auf die Form gehabt hätte. Um möglichst gute Bilder aufnehmen zu können, wurde eine Plexiglasscheibe so über das Band in das Bad eingebracht, dass der Pegel des flüssigen Stickstoffs genau bis auf halber Höhe der Platte stand. Die Platte bewirkte so, dass keine Lichtbrechungen an der unruhigen LN_2 -Oberfläche eine Aufnahme störten.

Für die Untersuchung der Auswirkungen des Randkontaktes auf den Quench wurde Wechselstrom verwendet. In mehreren Schritten wurde der prospektive Strom so lange erhöht, bis sich der erste Quench bildete. Aufgrund der lokalen Degradation überstieg der Strom nur an einer bestimmten Stelle die Schaltstromdichte, so dass nur hier die

komplette Spannung abfiel. Der Quench konnte so in seiner Entstehung studiert werden. Nach jedem Quench wurde über die Gleichstrommessung des kritischen Stroms überprüft, ob eine Degradation eingetreten war. Blieb die Probe intakt, so wurde der Strom weiter erhöht, um eine längere Einwirkzeit zu erzeugen. Der Quench hatte dann die Möglichkeit sich auszubreiten, wenn dies durch die Konfiguration des Bandes begünstigt war. Es soll an dieser Stelle bemerkt werden, dass das Schalten an einer einzigen Stelle des Bandes die höchste Belastung desselben darstellt. Wie bereits angesprochen fällt die gesamte Spannung an dieser einen Stelle ab, wohingegen die Belastung bei einem sehr starken Überstrom auf mehrere Bereiche des Bandes verteilt werden kann. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen daher einen Schluss zu, welche Konfiguration selbst für extreme Bedingungen geeignet ist. Auf der dadurch gewonnenen Wissensbasis können dann weitere Verbesserungen der Bandleiter durchgeführt werden.

4.5.3 Vergleich unterschiedlicher Stabilisierung

4.5.3.1 Bandproben ohne Randkontakt

Als erstes wurden Proben untersucht, die aufgrund der Strukturierung keinen Randkontakt aufwiesen. Wie in Abbildung 4.29 zu erkennen ist, besitzt der Strom keine Möglichkeit in das Substrat abzufließen. Einzelne Punktkontakte durch den isolierenden Puffer hindurch können jedoch aufgrund der geringen Dicke des Puffers nicht gänzlich ausgeschlossen werden.



Abbildung 4.29: Bandprobe ohne Randkontakt

In allen Fällen wurde der prospektive Strom über I_c hinaus erhöht. Bei einem Wert von ca. $1,5 \cdot I_c$ konnten erste geringe Spannungsabfälle im Bereich einiger μV gemessen werden. Die Wärmeentwicklung reichte jedoch noch nicht aus, um Stickstoffblasen zu erzeugen, weshalb davon auszugehen ist, dass das kurze Überschreiten des Schaltstroms die Temperatur des Supraleiters nicht merklich ansteigen ließ, obwohl aufgrund des Spannungsabfalls der Ansatz eines Übergangs in den normal leitenden Zustand erkennbar war. Die Kühlung sorgte demnach dafür, dass kein vollständiger Übergang erreicht werden konnte.



Abbildung 4.30: Aufnahme eines gequenchten Bereichs einer Probe ohne Randkontakt

Bei einer weiteren geringen Erhöhung von I_p schaltete der Leiter und es entstanden neben einem deutlichen Spannungsabfall auch Blasen im flüssigen Stickstoff, welche im Talkumpulver eine Spur des Quenchs erkennen ließen (siehe Abbildung 4.30). Mit bloßem Auge war in allen Fällen zudem ein helles Aufleuchten in Form eines Blitzes an der Stelle des Quenchs zu erkennen, was auf eine sehr hohe Temperatur an dieser Stelle schließen lässt. Die hohe Wärmeentwicklung ist auch am Band selber festzustellen. Man sieht deutlich geschmolzene Bereiche und Stellen, an denen kein Supraleiter mehr zu erkennen ist. Im Lichtmikroskop beobachtet man einen schmalen, nicht immer über die ganze Bandbreite verlaufenden durchgehenden Streifen, an dem das Substrat deutlich zu erkennen ist. Der geschmolzene Bereich zeigt an beiden Rändern Lichtenberg'sche Figuren (Abbildung 4.31), welche zumeist aufgrund einer hohen Feldstärke in nicht leitenden Materialien auftreten und auch schon bei Schaltversuchen an Supraleitern beobachtet wurden [64]. Im Talkumpulver waren weiterhin einzelne Punkte zu erkennen (in Abbildung 4.30 links), die darauf schließen lassen, dass die sich aufbauende hohe elektrische Feldstärke zu einzelnen Durchschlägen durch den Puffer geführt haben. Diese Punkte, so zeigt sich im Lichtmikroskop (Abbildung 4.31 rechts), sind blanke Stellen an denen das Schichtpaket bis zum Substrat verdampft ist. Auch diese Punkte weisen im Lichtmikroskop den typischen fein verästelten Rand einer Lichtenberg'schen Figur auf.

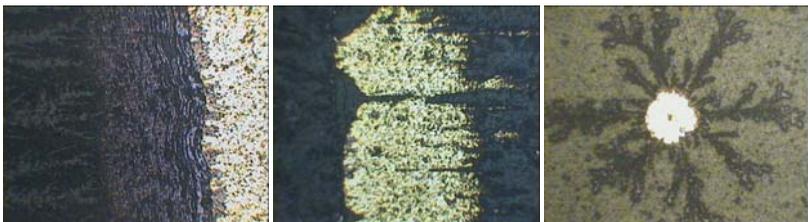


Abbildung 4.31: Lichtmikroskopaufnahmen durchgebrannter Bereiche eines Bandes ohne Randkontakt. Das Auftreten von fein verästelten Lichtenberg'schen Figuren ist deutlich zu erkennen.

Jedes vermessene Bandstück dieser Konfiguration wies nach dem ersten Schalten eine starke Degradation in der I_c -Messung auf, so dass keine weiteren Messungen mit erhöhtem prospektivem Strom mehr möglich waren. Dies zeigt sich auch in einer Hallmessung an dem geschalteten Band welche in Abbildung 4.32 gezeigt ist. Zum Vergleich sind hier auch die I_c -Verläufe nach den verschiedenen Herstellungsprozessen (Herstellung, Strukturierung, lokale Degradation) gezeigt.

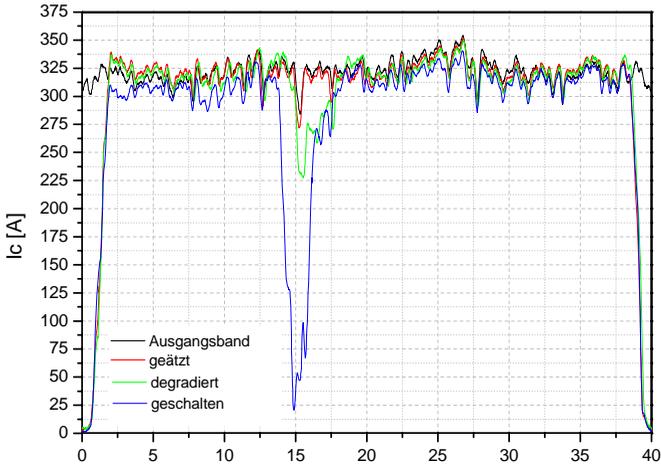


Abbildung 4.32: Vergleich der Hallscanmessungen eines Bandstückes ohne Randkontakt (Messungen bei 77K und 30mT)
schwarz: Messung des ursprünglichen Bandes
rot: Bandprobe nach dem Strukturieren
grün: I_c -Verlauf nach der lokalen Degradation
blau: Verlauf nach dem Schalten

Man erkennt deutlich, dass an der Stelle, an der das Band zuvor durch Hitze einwirkung geschädigt wurde der Quench stattfand und den Supraleiter zerstört hat. Nur bei einigen Proben blieb ein belastbarer supraleitender Pfad entlang der Probe übrig, welcher allerdings nie mehr als $1/10$ des ursprünglichen kritischen Stromes zuließ. Man kann daraus schließen, dass der Quench sich mindestens über $9/10$ der Breite quer zum Band ausbreiten konnte, bevor sich ein Strompfad mit geringerem Widerstand als der durch den restlichen Supraleiter aufbauen konnte.

Die Form des gequenchten Bereichs entspricht nicht der aus der Simulation. Diese kann jedoch den chaotischen Verlauf auf kleinster Skala beim Durchbrennen nicht wiedergeben. Da der Strom sich den Weg des geringsten Widerstandes sucht, ist klar,

dass sich das Ausbreiten des Quenchs quer zur Bandrichtung nicht unbedingt geradlinig vollziehen muss.

Abschließend lässt sich über Bänder ohne Randkontakt sagen, dass sich bei einer Belastung mit einem Strom der ca. das 1,5-fache der kritischen Stromstärke des Bandes trägt zuerst ein leichter Spannungsabfall einstellt, welcher jedoch bei einer weiteren geringfügigen Erhöhung des Stroms unweigerlich zum Durchbrennen des Leiters führt. Die Vorhersage, dass sich eine Probe ohne Randkontakt lokal bis auf eine Temperatur jenseits der Schmelztemperatur des Supraleiters aufheizen kann, konnte eindrucksvoll bestätigt werden.

4.5.3.2 Bandprobe mit streifenförmigen Kontakten

In einem weiteren Schritt sollte nun eine Probe mit streifenförmigen Kontakten zum Substrat untersucht werden. Hierzu wurde eine Probe, welche Silberstreifen im Abstand von 1,5 cm aufwies, verwendet. Die 2-3mm breiten Streifen wurden so strukturiert, dass sie es dem Strom ermöglichen, in das Substrat und an anderer Stelle wieder zurückzufließen. Das Band ist in folgender Abbildung gezeigt.



Abbildung 4.33: Bandprobe mit streifenförmigen Kontakten zum Substrat

Die Unterbrechung des Randkontaktes sollte, wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, eine schnelle Ausbreitung des Quenchs von Kontakt zu Kontakt ermöglichen. Es zeigte sich jedoch, dass sich die Probe sehr ähnlich zu denen ohne Randkontakt verhält. Für die Messung wurden an den Silberstreifen, welche den degradierten Bereich umgaben, Spannungskontakte angebracht. Anhand der auftretenden Spannungsabfälle sollte ein Fortschreiten des Quenchs beobachtet werden.

Schon beim ersten Schalten, welches diesmal erst beim etwa 2-fachen des kritischen Stroms stattfand, wurde das Band so stark beschädigt, dass bei einer erneuten Messung des kritischen Stroms keine Supraleitung entlang des Bandes mehr nachzuweisen war. Während des Schaltversuchs konnte über zwei Bereiche hinweg Blasenbildung beobachtet werden. Auch die Rückstände der Quenche im Talkumpulver zeigen deutlich, dass es mehrere gequenchte Gebiete gab. In Abbildung 4.34 erkennt man bei Zentimeter 15,3 einen Bereich, der wie bei den Proben ohne Randkontakt einen feinen Riss quer zum Band zeigt. Auch dieser ist wieder aufgrund der Entstehung von Lichtenberg'schen Figuren ausgefranst und erstreckt sich nahezu über die gesamte

Breite des Bandes. Zudem ist noch zu erkennen, dass direkt am sich links vom ersten Quench befindlichen Silberstreifen weitere geschmolzene Stellen zeigen. An diesen ist der Strom in das Silber und von da in das Substrat geflossen, da der Widerstand über den Bereich 1 größer wurde, als durch den entsprechenden Pfad durch das Substrat. Auch in Bereich drei zeigt sich eine Stelle, an der das Talkumpulver aufgrund der Blasenentwicklung entfernt wurde. Allerdings scheint hier die Wärmeentwicklung nicht so groß gewesen zu sein, als dass der Supraleiter schmelzen konnte. Eine Beschädigung des Bandes ist nicht zu erkennen.

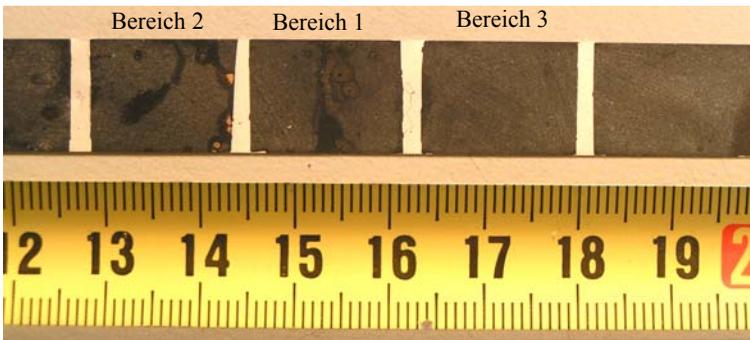


Abbildung 4.34: Gequenchte Bereiche der Probe mit streifenförmigen Kontakten

Auch im Hallscan erkennt man, dass sich der beschädigte Teil des Bandes von der Stelle des ersten Quenchs nach links hin erstreckt. Es scheint so zu sein, als dass das Umleiten des Stromes sehr lokal von statten geht und so sehr hohe Stromdichten erzeugt werden. Das Zurückfließen in den Supraleiter geschieht wohl über einen größeren Bereich, so dass das Band hierbei weniger stark belastet wird. Der Hallscan zeigt, dass das Band links von Bereich 2 gelitten hat. In Bereich 3 ist der Supraleiter hingegen noch weitgehend intakt.

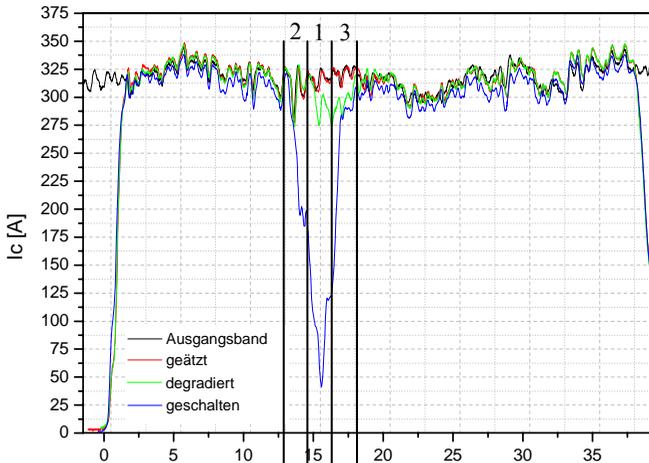


Abbildung 4.35: Vergleich der Hallscanmessungen an einem Bandstücke mit streifenförmigen Randkontakten
 schwarz: Messung des ursprünglichen Bandes
 rot: Bandprobe nach dem Strukturieren
 grün: I_c -Verlauf nach der lokalen Degradation
 blau: Verlauf nach dem Schalten

Die Streifenform wurde gewählt, um den Weg des Stroms im Vergleich zu reinen Punktkontakten am Rand zu verkürzen. Entgegen anderer Ergebnisse von Hiebl [64] an kurzen CC-Stücken mit geringerem I_c , kann im Falle der hier verwendeten CC von einem ausreichenden Schutz durch punkt- oder streifenförmige Kontakte nicht gesprochen werden. Dies liegt an der deutlich höheren kritischen Stromdichte und der dadurch wesentlich größeren Leistungsdichte im Quench. Die Abstände der Streifen sind zu groß als dass der Strom wirksam umgeleitet werden kann, bevor der gequenchte Bereich so heiß wird, dass er schmilzt. Die Versuche mit reinen Punktkontakten am Rand erschienen in diesem Zusammenhang als nicht zielführend, da sie als schlechtere Stabilisierung im Vergleich zu dem eben beschriebenen Band angesehen werden müssen. Aussichtsreicher wurden die Versuche mit einem oder zwei durchgehenden Randkontakten bewertet, welche im Folgenden beschrieben werden sollen.

4.5.3.3 Bandproben mit einem Randkontakt

Als erstes sollte eine Probe mit einseitigem Randkontakt untersucht werden. Der Simulation folgend sollte hier der unterschiedliche Einfluss auf den Quench besonders gut zu sehen sein, da sich die abgerundete Form nur auf der Seite des Randkontakts ausbilden dürfte.



Abbildung 4.36: Bandprobe mit einem Randkontakt an der unteren Bandkante

Die Probe wies wie alle anderen auch ein I_c von ca. 250 A auf und schaltete beim 1,8-fachen dieses Werts. Auch hier war schon bei geringeren Strömen wieder ein Spannungsabfall im μV -Bereich zu erkennen, welcher aber zu keinerlei Blasenbildung führte. Beim ersten Schalten waren Blasen mit bloßem Auge nur an der Seite des Bandes zu erkennen, an der auch der Randkontakt war. Auffällig war hierbei, dass auf einer sehr großen Länge Gas entstanden ist. Der Abdruck des Quenchs im Talkumpulver zeigt ebenfalls, dass der Quench entlang der Randkontakts gelaufen ist (Abbildung 4.37). Der Bereich in dem das Talkum verschwunden ist, ist nur etwa 1 - 2 mm breit, aber nahezu 4 cm lang. Der Quench selber ist nur knapp 1.5mm breit.

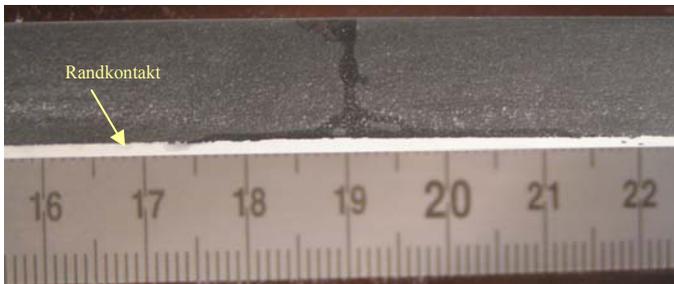


Abbildung 4.37: Entlang des Randkontakts verlaufender Quench (untere Bandkante) einer Probe mit einem Randkontakt

Die von der Theorie vorhergesagte Form ist nun auch erstmals eindeutig zu erkennen, wengleich eine sehr lang gestreckte Form der Rundung vorliegt. An der Seite ohne Randkontakt läuft der schwarze Bereich wie vorhergesagt senkrecht auf die Bandkante. Hier ist der SL auch teilweise geschmolzen, was im Lichtmikroskop deutlich zu erkennen ist (Abbildung 4.38). Es zeigt sich ein feiner Riss, der wiederum das

ausgefrante Muster der Lichtenberg'schen Figuren aufweist. Dadurch verringerte sich das I_c der nachfolgenden resistiven Messung auf 130A. Dieser Wert deckt sich auch mit der abschließend gemachten Hallscanmessung (Abbildung 4.39), welche ebenfalls nur eine teilweise Beschädigung des Bandstückes nahe legt.



Abbildung 4.38: Riss im Supraleiter im Bereich ohne Randkontakt

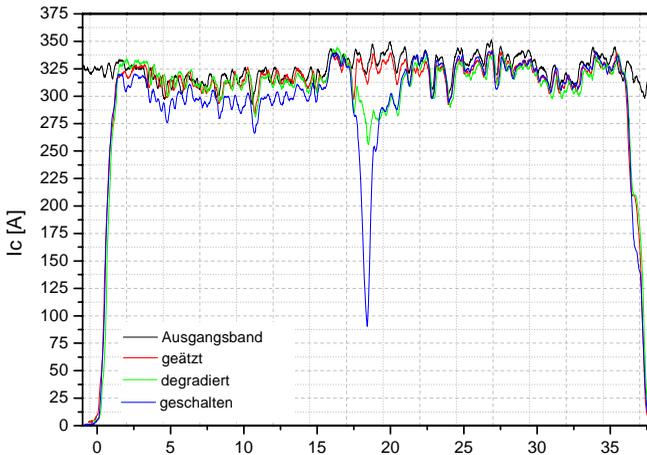


Abbildung 4.39: Vergleich der Hallscanmessungen an einem Bandstücke mit einseitigem Randkontakt

schwarz: Messung des ursprünglichen Bandes

rot: Bandprobe nach dem Strukturieren

grün: I_c -Verlauf nach der lokalen Degradation

blau: Verlauf nach dem Schalten

Auf der Seite des Randkontaktes fächert sich der Quench auf, so dass eine abgerundete Form entsteht. Es bleiben helle Bereiche zurück, die vorerst supraleitend bleiben, da hier kein Strom mehr fließen kann. Dieser wird schon vor dem Quench abgeleitet und erst nach dem Quench wieder eingespeist. Es fällt auf, dass das Zentrum des Quenchs sich noch nicht mit ausdehnt hat und bei einer Breite von ca. 1.5 mm stagniert. Am Silber selber breitet sich der schwarze Bereich sehr schnell und weit aus. Es ist offensichtlich für den Strom besser schon weit vor dem Zentrum in das Substrat abzutauchen, als im Supraleiter bis zum Zentrum zu fließen und dort in den abgerundeten Bereich einzudringen. Dadurch wird der gequenchten Bereich entlang des Randkontaktes weit ausgedehnt, und nicht zur Mitte des Bandes hin ausgeweitet, was zur Folge hat, dass sich der zentrale Bereich des Quenchs vorerst nicht verbreitern kann.

Höhere Ströme konnten an dieser Probe nicht getestet werden, da die Bandprobe aufgrund des Risses an der Seite ohne Randkontakt nicht mehr voll belastet werden konnte. Es zeigt sich, dass zwar ein relativ effektiver Schutz im Bereich des Randkontaktes erreicht werden kann, es ist allerdings offensichtlich nötig, den Kontakt auf beiden Seiten anzubringen, um das Band vollständig zu schützen.

4.5.3.4 Bandproben mit zwei Randkontakten

Für die Untersuchung des Einflusses von zwei Randkontakten auf ein CC-Bandstück wurden Leiter so strukturiert, wie in Abbildung 4.40 zu sehen ist. Auch hier wurde wieder darauf geachtet, dass kein direkter Kontakt zwischen Stromeinspeisung und Randkontakt besteht.



Abbildung 4.40: Strukturiertes Bandstück mit zwei Randkontakten

Die Proben wiesen einen kritischen Strom von etwas unter 250A auf und schalteten beim ca. 2-fachen dieses Wertes. Mit Hilfe einer stärkeren Talkumschicht konnte hier auch die Ausbreitung des Quenchs gezeigt werden. Während beim ersten Schalten nur ein einzelner Quench an der geschädigten Stelle des Bandes auftrat, konnte durch eine Stromerhöhung erreicht werden, dass sich der gequenchte Bereich zu beiden Seiten hin ausbreitet.

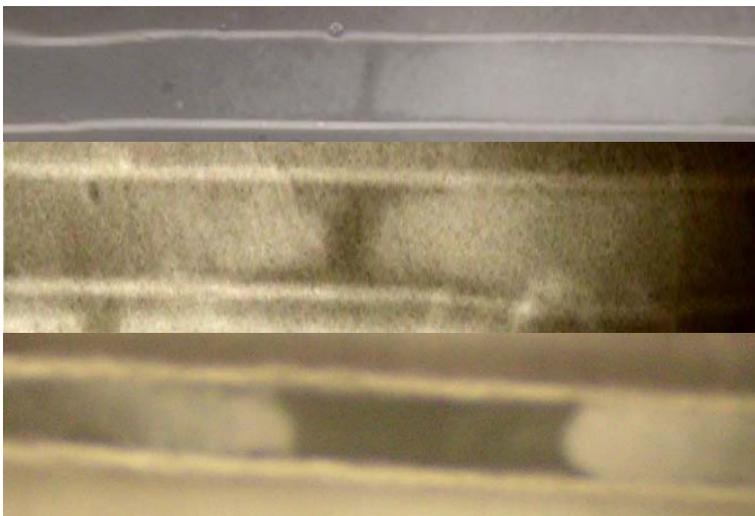


Abbildung 4.41: Verschieden stark ausgebreiteter Quench in einem Band mit zwei Randkontakten. Die prospektiven Ströme betragen 475A, 527A und 584A von oben nach unten (die dargestellte Länge beträgt jeweils ca. 9cm).

In Abbildung 4.41 sind die Rückstände der jeweiligen Quenche im Talkumpulver bei prospektiven Strömen von 475A, 527A und 584A abgebildet. Die Bilder wurden im flüssigen Stickstoff aufgenommen, da die Form des ausgebreiteten Quenchs nur dann erkennbar war, wenn eine große Menge an Talkumpulver verwendet wurde. Zur besseren Darstellung wurden die Bilder im Hinblick auf Kontrast und Helligkeit überarbeitet.

Deutlich zu erkennen ist, dass sich der Quench mit ansteigendem Strom zu beiden Seiten ausgebreitet hat. Die Länge des geschalteten Bereichs wuchs dabei auf über 5cm an. Im Vergleich mit dem degradierten Bereich im Hallscan des Bandes (Abbildung 4.42), welcher nur etwa 4cm lang war, zeigt sich, dass der Quench sich aufgrund des Randkontakts bis in Teile des Bandes ausbreiten konnte, die aufgrund eines höheren kritischen Stromes eigentlich noch nicht schalten dürften.

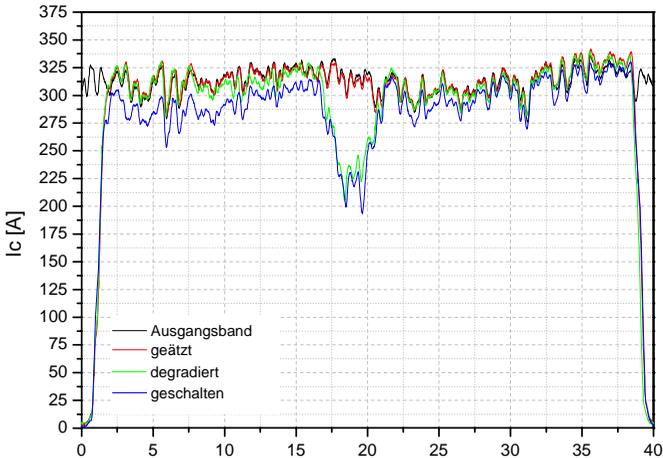


Abbildung 4.42: Vergleich der Hallscanmessungen an einem Bandstücke mit beidseitigem Randkontakt
 schwarz: Messung des ursprünglichen Bandes
 rot: Bandprobe nach dem Strukturieren
 grün: I_c -Verlauf nach der lokalen Degradation
 blau: Verlauf nach dem Schalten

Nach dem dritten Versuch wurde eine ganz leichte Degradation im I_c gemessen, welche auch im Hallscan bei Zentimeter 19,5 zu erkennen ist⁴⁷. Eine weitere Steigerung des prospektiven Stroms war daher nicht mehr möglich. Weitere Quenche wurden nicht beobachtet, woraus zu folgern ist, dass der prospektive Strom nicht hoch genug angelegt bzw. so schnell begrenzt wurde ($I_{p,begr} = 352A$), dass keine Bereiche außerhalb der geschädigten Zone schalten konnten. Die Tatsache, dass der Quench sich räumlich über diese Zone ausstreckte, ist ein eindeutiges Zeichen dafür, dass die von der Simulation vorhergesagte Ausbreitung durch Strombündelung am Randkontakt auch in Wirklichkeit auftritt. Auch die vorhergesagte abgerundete Form am Übergang zwischen geschalteten und supraleitenden Bereichen bleibt erhalten. Das folgende Bild zeigt diese noch einmal deutlich. Der Quench trat bei einem geringem Überstrom ($I_p = 434A$) auf

⁴⁷ Der Unterschied zwischen dem Hallscan vor und nach dem Schalten im Bereich von 0 bis 17cm (siehe Abbildung 4.42) ist auf eine Verkipfung des Bandes bei der Hallmessung zurückzuführen.

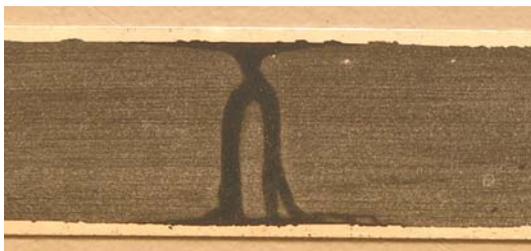


Abbildung 4.43: Quench in einem Band mit beidseitigem Randkontakt

Eine weitere oft beobachtete Form ist hier ebenfalls zu erkennen. Ein Quench kann sich bei der Ausbreitung quer zum Band aufteilen und erzeugt so die in dieser Abbildung gezeigte Gabelung. Dabei kann diese bei einem zweiten Versuch durchaus wieder anders oder verschwunden sein. Es ist zu vermuten, dass lokale Effekte einen großen Einfluss auf die Strompfade haben können.

Nachdem nun gezeigt werden konnte, dass ein Randkontakt, wie von der Simulation bereits vorhergesagt, nicht nur einen Schutz des Bandes durch die parallele Kontaktierung des Substrats, sondern auch eine Verbesserung der Quenchausbreitung bewirkt, sollte untersucht werden, wie sich ein normales Band ohne degradierte Zone mit steigendem prospektiven Strom verhält. Hierzu wurde wieder ein CC der Firma SuperPower strukturiert. Der kritische Strom betrug, da die Probe aus einer anderen Charge herausgeschnitten wurde, 135A was deutlich weniger war als bisher. Ohne Hitzebehandlung betrug die Variation ca. 3% und es konnten mehrere Messungen unternommen werden (siehe Tabelle 4.4).

Auch bei diesem Band konnte wieder das erste Schalten bei einem prospektiven Strom, der knapp das Doppelte des kritischen Stroms betrug, beobachtet werden. Auffällig war, dass aufgrund der Homogenität im I_c sich manchmal weitere Quenche bildeten, bevor ein einzelner Quench anfang sich zu verbreitern. Die Bilder zu den Versuchen 4 bis 9 sind in Abbildung 4.44, die Bilder zu Versuch 10 in Abbildung 4.45 und zu Versuch 11 in Abbildung 4.46 gezeigt. Die gemessenen Ströme sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Tabelle 4.4: Verwendete prospektive Ströme und die dazugehörigen begrenzten Ströme bei einem Band mit beidseitigem Randkontakt und homogenem I_c -Verlauf

Versuch	I_p [A]	$I_{p,begr}$ [A]
1	208	196*
2	229	212*
3	249	228*
4	283	245
5	311	253
6	338	260
7	389	264
8	465	270
9	566	274
10	1356	291
11	863	282

*keine Blasenbildung, nur kleiner Spannungsabfall

Wie in den Bildern zu sehen ist, bildete sich bei geringem Überstrom zuerst ein einzelner Quench bei Zentimeter 31 aus. Wurde der Strom erhöht, kam ein zweiter knapp 3 cm weiter links hinzu. Es trat keine Verbreiterung der einzelnen Quenche auf. Dies blieb bis zu einem prospektiven Strom von $I_p = 566A$ so, wobei sich die Form der einzelnen Quenche änderte. Eine lokale Degradation an Stellen, wo ein Quench aufspaltet kann somit ausgeschlossen werden. Es sind damit nur lokale Unterschiede für das Verhalten bei der Ausbreitung ausschlaggebend. Ab Versuch 8 trat ein weiterer Quench auf (Zentimeter 11,5) und eine leichte Verbreiterung war zu beobachten. Bei $I_p = 1356A$ (Versuch 10) schaltete schon nahezu das gesamte Band, was auch an einer Blasenbildung entlang des kompletten CC zu erkennen war. Lediglich über einem kurzen Stück in der Mitte waren keine Blasen zu erkennen. Hier blieb auch das Talkumpulver noch auf dem Band (Abbildung 4.45). Ein Rückschluss auf die Form des Quenchs war leider aufgrund der großen Turbulenzen nicht mehr möglich. Ob die einzelnen Quenche sich ausgebreitet haben bis sie einander berührten, oder ob an sehr vielen Stellen weitere Quenche aufgetreten sind, konnte nicht eindeutig geklärt werden.

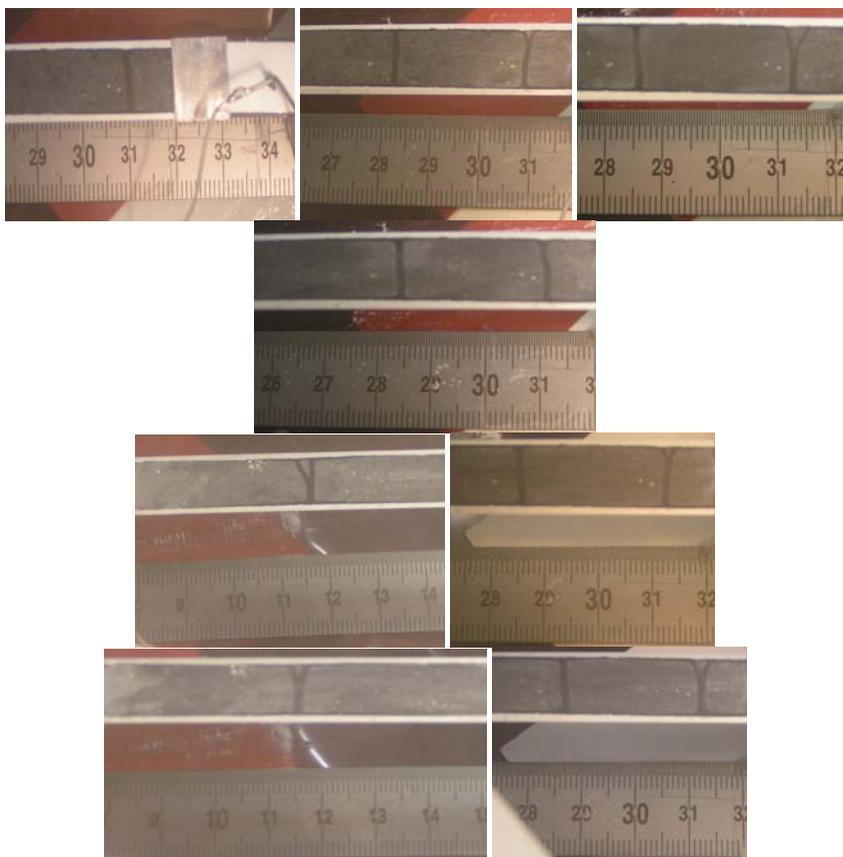


Abbildung 4.44: Auftretende Quenche zu den in Tabelle 4.4 beschriebenen Versuchen 4 bis 9

Reihe 1: V4, V5, V6

Reihe 2: V7

Reihe 4: V8

Reihe 4: V9

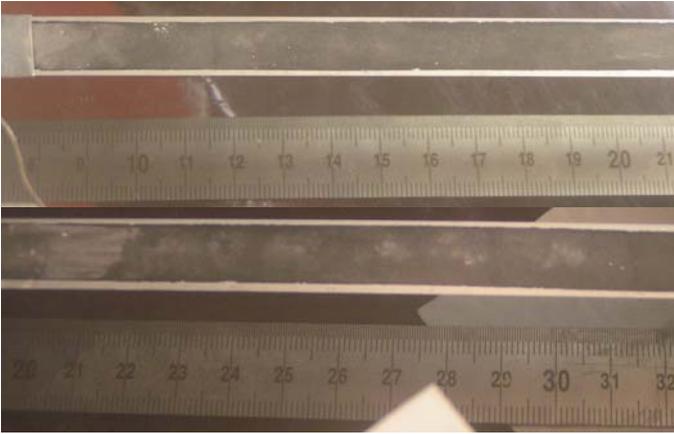


Abbildung 4.45: Linker (oben) und rechter Teil (unten) des gequenchten Bands zu dem in Tabelle 4.4 beschriebenen Versuch 10

In einem nachträglich gemachten Versuch mit $I_p = 863\text{A}$ zeigte sich aber, dass sich die einzelnen Quenche verbreitern (Abbildung 4.46 oben rechts). Es ist deutlich zu erkennen, dass sich der zentrale Bereich des Quenchs auf über 2mm ausgedehnt hat. Dies ist ein Zeichen dafür, dass sich geschaltete Bereiche immer weiter ausdehnen, bis das gesamte Band komplett normal leitend geworden ist.

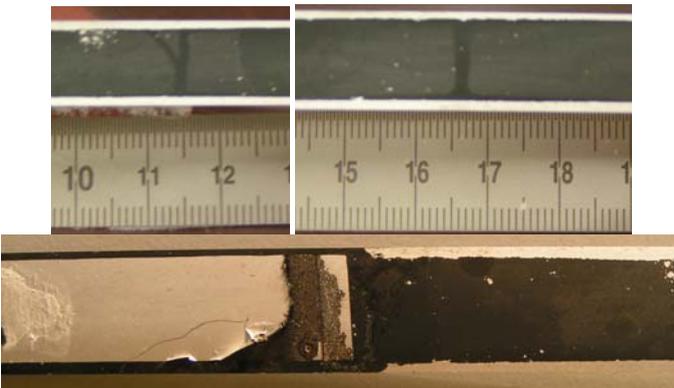


Abbildung 4.46: Quenche und geschmolzene Zone nahe des rechten Einspeisekontakts nach Versuch 11 aus Tabelle 4.4

Bei diesem letzten, elften Versuch schmolz das Band allerdings nahe dem rechten Einspeisekontakt (Abbildung 4.46 unten). Auch unter den Stromkontakten löste sich das Indium zusammen mit der Silberschicht ab und beschädigte so den Supraleiter. Dieser Effekt wird nicht alleine auf die Belastung durch den Strom zurückgeführt. Zwischen den beiden Versuchen 10 und 11 wurde das Band aufgewärmt. Dies führte aufgrund der nicht angepassten Wärmeausdehnung zwischen Indium und Silber oder Supraleiter zu einer Beschädigung der Schichtstruktur beim erneuten Abkühlen. Das so geschädigte Band konnte der Belastung durch den Schaltvorgang nicht mehr widerstehen und schmolz an der besagten Stelle.

4.6 Zusammenfassung

Mit den Versuchen zur direkten Beobachtung der Form des Quenchs beim Schaltvorgang in supraleitenden Bandleitern konnten die in Kapitel 4.3 aus der Simulation des Vorgangs abgeleiteten Aussagen bestätigt werden.

Die Stabilisierung der CC erweist sich für deren Einsatz in resistiven supraleitenden Strombegrenzern als unerlässlich. Wie aufgrund der Simulation erwartet, können Bandproben ohne Randkontakt beim Schaltvorgang nicht ausreichend schnell die entstehende Wärme begrenzen oder abführen. Die Folge ist ein enormer Temperaturanstieg, der soweit geht, dass beim Quench des Leiters ein Lichtblitz sichtbar ist und die supraleitende Schicht schmilzt. Ein Hot Spot entsteht. Aufgrund der fehlenden Kontaktierung zum Substrat ergeben sich zudem sehr hohe elektrische Feldstärken, welche sich beim Durchbrennen in der Entstehung von Lichtenberg'schen Figuren manifestieren (siehe z.B. Abbildung 4.31).

Bei streifenförmigen Kontakten zum Substrat konnte das bereits früher gezeigte Springen des Quenchs von Kontakt zu Kontakt beobachtet werden. Ein ausreichender Schutz besteht allerdings bei den untersuchten Bändern nicht, so dass sie nicht vor einer Beschädigung bewahrt werden konnten. Es wird vermutet, dass im Unterschied zu den Untersuchungen von Hiebl [64] die hier verwendeten hohen kritischen Ströme und die damit verbundene enorme Leistungsdichte im Schaltfall die zerstörende Wirkung trotz periodischem Randkontakt bewirken. Als Konsequenz ergibt sich, dass das I_c der CC nicht zu hoch sein darf, um sie alleinig durch eine punktuelle Kontaktierung zum Substrat schützen zu können.

Für den Fall eines einseitigen Randkontaktes konnte die von der Simulation vorhergesagte Form nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 4.20 und Abbildung 4.37). Es ergibt sich dabei, dass der Quench schon bei sehr geringem Überstrom sehr weit entlang des Kontakts laufen kann. Das Aspektverhältnis von Länge des gequenchten

Bereichs am Kontakt zu Breite des zentralen Bereichs ist mit etwa 25 erstaunlich groß. Verantwortlich hierfür sind die Widerstandsverhältnisse der an der Leitung des Stroms beteiligten Materialien. Insbesondere ein hoher Widerstand des Supraleiters in der normal leitenden Phase bewirkt, dass der Strom früher in den Randkontakt und das Substrat umgeleitet wird. Ein ausreichender Schutz des Leiters kann auch hier nicht gewährleistet werden. Zerstörte Bereiche sind konzentriert auf der unkontaktierten Seite zu finden, was deutlich zeigt, dass eine ausreichende Stabilisierung mit nur einem Randkontakt nicht sichergestellt werden kann.

Bänder, die mit einem beidseitigen Randkontakt hergestellt wurden, widerstehen auch den extremen Bedingungen bei geringem Überstrom. In allen Fällen konnten mehrere Versuche gemacht werden, so dass auch das Verhalten mit wachsendem prospektivem Strom untersucht werden konnte. Ein ausreichender Schutz beim ersten Schalten wurde bei allen Messungen beobachtet. Die Tatsache, dass die Proben letztendlich doch Schaden nahmen, wird auf die Belastungen durch häufiges Auf- und Abkühlen sowie mehrmaliges Schalten zurückgeführt. Es wird vermutet, dass aufgrund der verwendeten minimalen Stabilisierung kleine Schäden im Band entstehen, die auf Dauer zu einem destruktiven Verhalten führen. Für einen dauerhaften Einsatz müsste dies auf jeden Fall verbessert werden.

An lokal degradierten Proben wurde weiterhin gezeigt, dass sich aufgrund des Randkontakts der Quench auch über den geschädigten Teil des Bandes in Bereiche ausbreiten kann, welche aufgrund des Stromanstiegs noch nicht schalten dürften. Für ungeschädigte Bänder wurde gezeigt, dass sich die an mehreren Stellen entstehenden Quenche mit zunehmendem prospektivem Strom ausbreiten und schließlich überlappen. Zusätzlich können weitere Bereiche beim Anstieg des Stroms quenchen.

4.7 Ausblick – Die Zukunft der SSB

Die durchgeführten Untersuchungen befassten sich ausschließlich mit einer Verbesserung der Leitereigenschaften. Alle Versuche wurden mit einer Halbwelle durchgeführt, was einer vergleichsweise kurzen Belastung (10ms) entspricht. Aufgrund der Trägheit weiterhin notwendiger konventioneller Schalter muss aber dafür gesorgt werden, dass die Temperatur aufgrund der Wärmedissipation im Band auch für Zeiten bis 100ms nicht zu stark ansteigt.

In Schaltexperimenten an DyBCO-CC der Firma THEVA konnte gezeigt werden, dass dies für kürzere Proben möglich ist. In Abbildung 4.47 ist eine beispielhafte Messung für sechs Halbwellen gezeigt. Anhand der gleichmäßigen Verläufe der gemessenen Einzelspannungen ist deutlich zu erkennen, dass alle Bereiche gleichzeitig und

vollständig schalten, wodurch eine gleichmäßige Erwärmung erreicht wird. In diesen Messungen konnten Schaltspannungen von bis zu 2,7V/cm erreicht werden, ohne dass der Leiter einen Schaden nimmt. Durch die hohen Spannungen kann Material eingespart werden. Für einen 1MVA Strombegrenzer wären demnach nur etwa 20m nötig (bei einem angenommenen kritischen Strom von 200A).

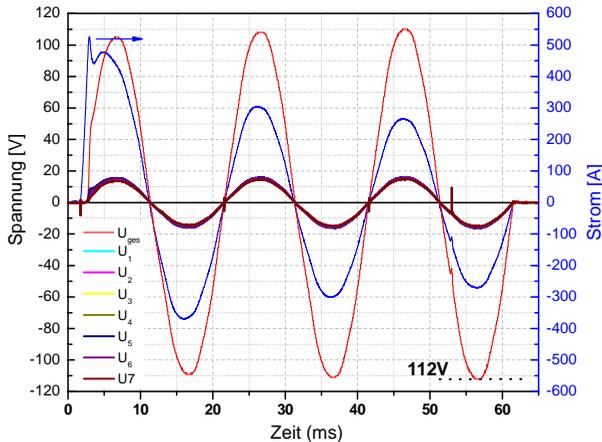


Abbildung 4.47: Schaltkurve eines 40cm langen THEVA-CC ($I_p = 3\text{kA}$)

Schacherer et al. haben bereits verschiedene, stabilisierte CC auf ihr Einsatzpotential unter realistischen Bedingungen getestet [118]. Sowohl SuperPower-CC als auch THEVA-CC haben dabei sehr gute Eigenschaften bewiesen. Zu bedenken bleibt nach den Ergebnissen dieser Arbeit jedoch, dass eine höhere Leistung auch höhere Ansprüche an die Stabilisierung stellt. Dies wurde in den durchgeführten Experimenten beobachtet. Periodische Punkt- oder Streifenkontakte reichen entgegen früherer Messungen bei den verwendeten Leistungsdichten nicht mehr aus.

Zusammen mit der Optimierung konstruktiv bedingter Einflüsse wie Rückkühlverhalten nach einem Quench (eventuell auch bei niedrigeren Temperaturen), Aufnahme von und Stabilisierung gegen beim Schalten auftretende mechanische Belastungen, oder der Isolierung der Bänder, kann zukünftig die Grundlage für erfolgreiche Demonstrationen von SSB auf Basis von HTS-Bandleitern der 2. Generation gelegt werden. Die in Tabelle 4.1 angegebenen Projekte zeigen, dass sich die Entwicklung auf einem guten Weg befindet. Sollte es möglich sein, auch potentielle Kunden wie die großen Energieversorgungsunternehmen durch realitätsnahe Feldtests zu überzeugen, stünde einem großflächigen Einsatz nichts mehr im Weg.

5 Eckpunkte der Arbeit

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Optimierung von HTS-Bandleitern der 2. Generation. Dabei sollte zum einen das Beladeverhalten der supraleitenden Schichten in einem kontinuierlichen Prozess verbessert werden. Zum anderen wurde die elektrische Stabilisierung von CC für die Verwendung in supraleitenden Strombegrenzern untersucht. Es zeigt sich, dass für beide Fragestellungen die Konfiguration des Bandes bzgl. der aufgetragenen Metallschicht eine entscheidende Rolle spielt, so dass die beiden zunächst unabhängig erscheinenden Probleme in einem gemeinsamen Kontext gesehen werden können.

5.1 Sauerstoffbeladung im kontinuierlichen Verfahren

Die Oxidation der beim Wachstum des ReBCO entstehenden tetragonalen Phase und der damit verbundenen Erzeugung supraleitender Eigenschaften ist als letzter Prozessschritt der Herstellung ausschlaggebend für wichtige Größen wie kritische Temperatur T_c und kritischer Strom I_c . Für eine großtechnische Produktion sollte die Entwicklung und Optimierung eines kontinuierlichen Beladeverfahrens durchgeführt werden. Hierzu wurde eine Prototypenanlage für die Metallisierung und Nachbeladung des Supraleiters konzipiert und aufgebaut.

In statischen Untersuchungen zu den Abhängigkeiten der kritischen Größen von Prozessparametern wie Temperatur und Druck wurde zusammen mit theoretischen Überlegungen ein tieferes Verständnis der Geschehnisse bei der Beladung gefunden. Für alle untersuchten CC ergibt sich, dass die Diffusionsgeschwindigkeit größer ist als von Messungen an Bulkmaterial und Dünnschichten auf Einkristallen zu erwarten wäre. Dies wird auf die Diffusion über Korngrenzen in die Tiefe des Filmes zurückgeführt. Durch diese Abkürzungen kann der Sauerstoff den HTS deutlich schneller oxidieren, was sich positiv auf den Prozess auswirkt.

Eine wichtige Erkenntnis ist, dass eine Silberschicht die Beladung der Filme stark verbessert. Aufgrund einer reparierenden Wirkung von Bindungsverbiegungen an Korngrenzen durch eindiffundierendes Silber kann der kritische Strom bei ansonsten gleichen Bedingungen erhöht werden. Dies gilt für YBCO- wie auch DyBCO-CC gleichermaßen. Bei letzteren konnte zudem noch ein weiterer Effekt beobachtet werden. Der Verlauf der kritischen Temperatur mit dem Beladegrad des SL verändert sich in einer Art und Weise, dass für Bandleiter der Firma THEVA der überdotierte Bereich des Phasendiagramms erreicht werden konnte. Dieser steht ohne die aufgetragene Silberschicht nicht zur Verfügung. Als Ursache hierfür wird eine Reaktion des Silbers

mit dem Kristall vermutet. Ein Indiz für diese These wurde durch Röntgenuntersuchungen der c-Achsenlänge des Kristalls gefunden. Dieser Sachverhalt konnte jedoch nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Mit dem Verständnis aus den statischen Versuchen konnten für den kontinuierlichen Prozess optimale Einstellungen des Temperaturprofils im Rohröfen der Prototypanlage gewonnen werden. Die Verbesserung der Prozessgeschwindigkeit im Vergleich zu einer bisher verwendeten Temperaturverteilung wurde eindeutig gezeigt. Auch im kontinuierlichen Prozess ergibt sich ein Unterschied für coated conductor der Firmen SuperPower und THEVA. Die Tatsache, dass SuperPower-CC deutlich schlechter kontinuierlich beladen werden können, liegt vermutlich an einer unterdrückten Wirkung des Silbers und an nachteiligen Bedingungen für die Diffusion von Sauerstoff aufgrund einer glatten Oberfläche mit wenig Korngrenzen. Dadurch kann dieser schlechter eindiffundieren, wodurch die geringe Beweglichkeit innerhalb der Körner stärker zum tragen kommt. Durch verminderte Benetzungseigenschaften des Silbers wird zudem die unterstützende Wirkung der Metallschicht gehemmt. Ein Einfluss von Verunreinigungen aufgrund eines für diese Untersuchungen durchgeführten Ätzschritts kann allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Für die Beladung in einer kontinuierlichen Prozessführung ergibt sich ein erfreuliches Bild. DyBCO-Schichten mit einer Schichtdicke von bis zu $1.5\mu\text{m}$ konnten mit der für die Anlage maximalen Geschwindigkeit von 30m/h vollständig oxidiert werden. Vergleichbare YBCO-Schichten benötigen hierzu mehr Zeit, was den Prozess verlangsamt. Einer Aufskalierung der Anlage steht allerdings aufgrund des verwendeten Konzepts nichts im Wege, wodurch es zukünftig auch möglich sein wird, dickere Schichten von mehreren Mikrometern zu beladen.

5.2 Stabilisierung supraleitender Bandleiter

Für den Einsatz in Strombegrenzern ist neben den im Nachbeladeprozess optimierten supraleitenden Eigenschaften auch die elektrische Stabilisierung des Leiters von besonderer Wichtigkeit. Ziel der Arbeit war es in diesem Zusammenhang, die Ausbreitung des Quenchs im Schaltfall durch eine Umleitung des Stroms in das Substrat zu untersuchen. Mittels verschiedener Konfigurationen eines Kontaktes zum Substrat sollte ein verbesserter Schutz des Leiters erreicht werden.

Aus Simulationen der Vorgänge beim passiven Schalten eines Bandleiters ergeben sich Vorteile mit einem Randkontakt aufgrund einer Strombündelung beim Übergang in das Substrat. Es wird eine effektive Ausbreitung des gequenchten Bereichs entlang des Bandes vorhergesagt. Die dissipierte Energie wird aufgrund des entstehenden

Widerstandes und der damit verbundenen Begrenzung des Stroms in einem Bereich gehalten, der für das Band unkritisch ist. Ohne Kontaktierung ergibt sich hingegen ein Anstieg der Temperatur bis auf über 800K, was in Realität zu einem Schmelzen des Bandleiters führen würde.

In Messungen zur direkten Beobachtung des gequenchten Bereichs beim Schaltvorgang konnten diese Vorhersagen nachgewiesen werden. Durch die Form des Quenchs, welche mit Talkumpulver sichtbar gemacht wurde, konnte eine Ausbreitung des geschalteten Bereichs in direkter Umgebung des Randkontaktes sichtbar gemacht werden. Dabei wurde auch gezeigt, dass sich der Quench in Bereiche des Bandes ausbreitet, welche alleine aufgrund des fließenden Stroms noch nicht schalten dürften. Durch Erhöhung des angelegten Stroms können Teile eines Bandes sukzessive zum Schalten gebracht werden. Es zeigt sich, dass sich diese Bereiche zuerst ausdehnen und schließlich überlappen. Die Folge ist ein sehr gleichmäßiges Schalten über die gesamte Länge des Bandleiters.

Der Mechanismus der Strombündelung wurde bestätigt. Es ergibt sich aber, dass Bänder mit hohem kritischen Strom einen beidseitigen Randkontakt benötigen um wirksam gegen ein Durchbrennen geschützt zu werden. Entgegen früherer durchgeführter Messungen an CC mit geringerer kritischer Stromdichte führen alle anderen untersuchten Konfigurationen zu einer Zerstörung des Leiters schon beim ersten Schalten.

Mit den gewonnen Erkenntnissen erscheint es nun möglich, HTS-Bandleiter bzgl. ihrer Eigenschaften noch gezielter an die Anforderungen für den Einsatz in Strombegrenzern anzupassen. Auch wenn für den großflächigen Einsatz der SSB noch einige Hindernisse überwunden und weitere Erkenntnisse gewonnen werden müssen, ist diese Anwendung der Hochtemperatursupraleitung ein sehr viel versprechender Kandidat für eine erste großtechnischen Umsetzung.

6 Literaturverzeichnis

- [1] **Abrikosov, A.A.:** »The magnetic properties of superconducting alloys«. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1957), Vol. 2, S. 199-208
- [2] **Alexandrov, V.V. et al.:** »Coherent *ab* and *c* Transport Theory of High- T_c Cuprates«. In: *Phys. Rev. Lett.* (1988), Vol. 77, S. 4796-4799
- [3] **American Superconductor:** (2008) [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://www.amsc.com/>
- [4] **Arendt, P.N.:** »IBAD Template Films For HTS Coated Conductors«. In: Goyal, A. (Hrsg.): *Second-Generation HTS Conductors*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers Group, 2005, S. 3-22
- [5] **Aswal, D.K. et al.:** »Oxygen diffusion in silver-free and silver-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals«. In: *Supercond. Sci. Technol.* (1998), Vol. 11, S. 631-636
- [6] **ATI Allegheny Rodney:** *Technical Data BLUE SHEET al.legheny Ludlum Corporation u Pittsburgh, PA, Nickel-Base Alloy, Allegheny Ludlum, AL 276™, (UNS Designation N10276)*. (2008) [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://www.alleghenytechnologies.com/ludlum/Documents/al276.pdf>
- [7] **Baird, J.K. et al.:** »Diffusion of oxygen in silver«. In: *J. of Phys. and Chem. of solids* (1999), Vol. 60, S. 891-894
- [8] **Bakker, H. et al.:** »Theory of oxygen content, ordering and kinetics in 1,2,3 high-temperature superconductors«. In: *Physica C* (1989), Vol. 157, S. 25-36
- [9] **Bardeen, J. et al.:** »Theory of Superconductivity«. In: *Phys. Rev.* (1957); Vol. 108, S. 1175-1204
- [10] **Bardeen, J.:** »Wave Functions for Superconducting Electrons«. In: *Phys. Rev.* (1950), Vol. 80, S. 567-574
- [11] **Bauer, M.:** *Herstellung und Charakterisierung von YBCO-Schichten und biaxial texturierten Pufferschichten auf technischen Substraten*. München, Technische Universität, Fakultät für Physik, Dissertation, 1998
- [12] **Bean, C.P.:** »Magnetization of High Field Superconductors«. In: *Reviews of Modern Physics* (1991), Vol. 36, S. 31-39

- [13] **Bednorz, J.G.; Müller, K.A.:** »Possible High T_c Superconductivity in the Ba La Cu O System«. In: *Zeitschrift für Physik* (1986), Vol. 64, S. 189
- [14] **Berberich, P. et al.:** »Homogeneous high quality YBa₂Cu₃O₇ films on 3'' and 4'' substrates«. In: *Physica C* (1994); Vol. 219, S. 497-504
- [15] **Bock, J. et al.:** »CURL 10: Development and Field-Test of a 10 kV/10 MVA Resistive Current Limiter Based on Bulk MCP-BSCCO 2212«. In: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* (2005), Vol. 15, S. 1955-1960
- [16] **Bock, J. et al.:** »Melt Cast Processed (MCP)-BSCCO 2212 Tubes for Power Applications up to 10kA«. In: *IEEE Trans. Appl. Supercon.* (1995), Vol. 5, S. 1409-1412
- [17] **Brown, J.D.:** »The influence of internal strain on the charge distribution and superconducting transition temperature in Ba₂YCu₃O_x«. In: *J. of Solid State Chem.* (1991), Vol. 90, S. 155-167
- [18] **Buckel, W.; Kleiner, R.:** *Supraleitung: Grundlagen und Anwendungen*. 6., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Basel: VCH, 1990. – ISBN 3-527-40348-5
- [19] **Cava, R.J. et al.:** »Single-phase 60-K bulk superconductor in annealed Ba₂YCu₃O_{7-δ} (0.3<δ<0.4) with correlated oxygen vacancies in the Cu-O chains«. In: *Phys. Rev. B* (1987), Vol. 36, S. 5719-5722
- [20] **Cava, R.J. et al.:** »Studies of Oxygen-Deficient Ba₂YCu₃O_{7-δ} and Superconductivity Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O«. In: *Physica C* (1988), Vol. 153-155, S. 560-565
- [21] **Che'Rose, S.:** »Schaltversuche an YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Dünnschichten auf technischen Substraten«. München, Technische Universität, Fakultät für Physik, Diplomarbeit, 2002
- [22] **Chen, M. et al.:** »Fabrication and characterisation of superconducting rings for fault current limiter application« In: *Physica C* (1997), Vol. 282-287, S. 2639-2640
- [23] **Clark, J.:** *Cryogenic Fundamentals*. London: Academic Press, 1971, S.91. – ISBN 0-12-330550-0
- [24] **Claus, H. et al.:** »Comparison of Au-free versus Au-doped YBa₂Cu₃O_{7-δ} single crystals«. In: *Physica C* (1993), Vol. 213, S. 185-189

-
- [25] **Claus, H. et al.:** »Reversible oxidation and critical current of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ coated conductors«. In: *Physica C* (2004), Vol. 416, S. 1-10
- [26] **Claus, H. et al.:** »The „90 K“ plateau of oxygen deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals«. In: *Physica C* (1992), Vol. 198, S. 42-46
- [27] **Cooper, J.R. et al.:** »Effect of oxygen depletion on the transport properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ «. In: *Phys Rev B* (1991), Vol. 44, S. 12086-12089
- [28] **Crank, J.:** *The mathematics of diffusion*. Oxford: Clarendon Press, 1967
- [29] **CrysTec GmbH:** *Sapphire for Research and Development*. (2008) [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://www.crystec.de/daten/al2o3.pdf>
- [30] **Dahm, T.:** »Isotope effect in the presence of a pseudogap«. In: *Phys. Rev. B* (2000), Vol. 61, S. 6381-6386
- [31] **Dediu, V.; Maticotta, F.C.:** »Concentration dependence of oxygen diffusivity in $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ films«. In: *Phys. Rev. B*. (1998), Vol. 57, S. 7514-7517
- [32] **Dimos, D. et al.:** »Superconducting transport properties of grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bicrystals«. In: *Phys. Rev. B* (1990), Vol. 41, S. 4038-4049
- [33] **Doettinger, S.G. et al.:** »Electronic instability during vortex motion in cuprate superconductors Regime of low and high magnetic fields«. In: *Physica C* (1995), Vol. 251, S. 285-289
- [34] **Eickemeyer, J. et al.:** »Nickel DABiTS-tapes as a promising alternative to RABiTS-tapes«. In: *Physica C* (2004), Vol. 408-410, S. 906-907
- [35] **Elschner, S. et al.:** »Magnetic Field Assisted Quench Propagation as a New Concept for Resistive Current Limiting Devices«. In: *Journal of Physics: Conference Series* (2006), Vol. 43, S. 917-920
- [36] **Erb, A.; et al.:** »In-situ resistivity measurements during oxygenation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals«. In: *Physica C* (1996), Vol. 259, S. 83-91
- [37] **Falcone, C.A. et al.:** »Current limiting device – a utility’s need«. In *IEEE Trans. Power. Appar. Syst.* (1974), Vol. 93, S. 1768-1775
- [38] **Faupel, F.; Hehenkamp, T.:** »Thermodynamics of Oxygen Intercalation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ near $x=1$ «. In: *Z. Metallkunde* (1993), Vol. 84, S. 529-533

- [39] **Fleshler, S. et al.:** »Scale-up of 2G HTS Wire Manufacturing at American Superconductor Corporation«. U.S. Department of Energy Annual Peer Review (2007)
- [40] **Foltyn, S.R. et al.:** »Relationship between film thickness and the critical current of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -coated conductors«. In: *Appl. Phys. Lett* (1999), Vol. 75, S. 3692-3694
- [41] **Forschungszentrum Karlsruhe:** *Das Institut für Technische Physik (ITP)*. (2008) [online]. Erhältlich im Internet unter: http://www.fzk.de/fzk/idcplg?IdcService=FZK&node=0739&document=ID_02125
- [42] **Friedmann, T.A. et al.:** »Direct measurement of the anisotropy of the resistivity in the a-b plane of twin-free, single-crystal, superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ «. In: *Phys. Rev. B* (1990), Vol. 42, S. 6217-6221
- [43] **Fröhlich, H.:** »Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature«. In: *Phys. Rev.* (1950), Vol. 79, S. 845-856
- [44] **Fuchs, A. et al.:** »High-precision penetration-depth measurement of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ as a function of oxygen content«. In: *Phys. Rev. B* (1996), Vol. 53, S. R14745-R14748
- [45] **Furtner, S. et al.:** »Reel-to-reel critical current measurement of coated conductors«. In: *Supercond. Sci. Technol* (2004), Vol. 17, S. 281-284
- [46] **Gavaler, J.R. et al.:** »Effect of oxygen over-doping on T_c and R_s of YBCO films«. In: *IEEE Transactions on Appl. Superconductivity* (1995), Vol. 5, S. 1173-1176
- [47] **Ginzburg, V.L.; Landau, L.D.:** In: *Zh. Eksp. Teor. Fiz* (1950), Vol. 20, S. 1044
- [48] **Gorter, C.J.:** »Note on the superconductivity of alloys«. In: *Phys. Lett.* (1962), Vol. 1, S. 69-70
- [49] **Görür, O. et al.:** »Investigation of some physical properties of silver diffusion-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductors«. In: *Supercond. Sci. Technol.* (2005), Vol. 18, S. 1233-1237

-
- [50] **Goyal, A. et al.:** »High Critical Current Density Superconducting Tapes by Epitaxial Deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Thick Films on Biaxially Textured Metals«. In: *Applied Physics Letters* (1996), Vol. 69, S. 1795-1797
- [51] **Goyal, A.:** *Second-Generation HTS Conductors*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers Group, 2005. – ISBN 1-4020-8117-0
- [52] **Gromoll, B. et al.:** »Resistive current limiters with YBCO films«. In: *IEEE Transactions on Appl. Superconductivity* (1997), Vol. 7, S. 828-831
- [53] **Gromoll, B. et al.:** »Resistive fault current limiters with YBCO films 100 kVA functional model«. In: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* (1999), Vol. 9, S. 656-659
- [54] **Guillaume, M. et al.:** In: *J. Phys. Condens. Matter* (1994), Vol. 6, S. 7963
- [55] **Gupta, S.K. et al.:** «Pulse I-V characteristics measurement to study the dissipation mechanism in epitaxial $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thin films at high current densities». In: *Physica C* (1993), Vol. 206, S. 335-344
- [56] **GWl Sapphire:** *Eigenschaften von Monokristall-Saphir*. (2008) [online]. Erhältlich im Internet unter:
http://www.sappro.de/contentDEU/GWI_Saphir_Eigenschaften.pdf
- [57] **Hammerl, G. et al.:** »Increasing Grain Boundary Critical Currents in High- T_c Superconductors at 77K«. noch zu veröffentlichen
- [58] **Hammond, R.H.; Bormann, R.:** »Correlation Between In Situ Growth Conditions of YBCO Thin Films and the Thermodynamic Stability Criteria«. In: *Physica C* (1989), Vol. 162-164, S. 703-704
- [59] **Han, Z; Hu, X.H.:** «Power application of superconductivity technology in China». In: *Supercond. Sci. Technol.* (2006), Vol. 19, S. 109-113
- [60] **Handke, J.:** *Herstellung langer ReBCO-Bandleiter mit ISD-Puffer*. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit, 2004
- [61] **Hasegawa, K. et al.:** »Biaxially aligned YBCO film tapes fabricated by all pulsed laser deposition«. In: *Applied Superconductivity* (1996), Vol. 4, S. 487-493
- [62] **Heinrich, A.:** *Untersuchungen zum Schaltverhalten resistiver Strombegrenzer*. München, Technische Universität, Fakultät für Physik, Diplomarbeit, 1998

- [63] **Heuck, K.; Dettmann, K.-D.:** *Elektrische Energieversorgung: Erzeugung, Übertragung und Verteilung elektrischer Energie für Studium und Praxis.* 6., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, 2005. – ISBN 3-528-58547-1
- [64] **Hiebl, A.:** *Untersuchung des HF-induzierten Schaltvorgangs bei Hochtemperatursupraleitern.* Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, 2004
- [65] **Hoffmann, C.:** *YBCO-Dauerbeschichtung auf sehr großen Flächen.* Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, 2003
- [66] **Hyun, O.-B. et al.:** »6.6 kV resistive superconducting fault current limiter based on YBCO films«. In: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* (2005), Vol. 15, S. 2027-2030
- [67] **IFW-Dresden:** *BSCCO/Ag tapes.* (2008) [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://www.ifw-dresden.de/institutes/imw/sections/26/powder-in-tube-tapes-pit-folder/basco-ag-tapes/>
- [68] **Iijima, Y. et al.:** »Biaxially aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin film tapes«. In: *Physica C* (1991), Vol. 185, S. 1959-1960
- [69] **Ikuma, Y.; Akiyoshi, S.:** »Diffusion of oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ «. In: *J. Appl. Phys.* (1988), Vol. 64, S. 3915-3917
- [70] **ABB:** *I_s-Begrenzer.* Copyright: ABB 2005
- [71] **Jorgensen, J.D. et al.:** »Structural properties of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ «. In: *Physical Review B* (1990), Vol. 41, S. 1863-1877
- [72] **Jorgensen, J.D. et al.:** »Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ «. In: *Phys. Rev. B* (1987), Vol. 36, S. 3608-3616
- [73] **Kamerlingh-Onnes, H.:** In: *Comm. Leiden* (1911), 120b,
- [74] **Kaur, I.; Mishin, Y.; Gust, W.:** *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion.* Third, Revised and Enlarged Edition, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1995. – ISBN: 0-471-93879-X
- [75] **Kinder, H. et al.:** »New Mechanism for fast Quench Propagation in Coated Conductors«. In: *Journal of Physics: Conference Series* (2006), Vol. 43, S. 146-149

-
- [76] **Kinder, H. et al.:** »YBCO film deposition on very large areas up to 20×20 cm²« In: *Physica C* (1997), Vol. 282–287, S. 107–110
- [77] **Kittelberger, S. et al.:** »Oxygen diffusion in YBa₂Cu₃O_{7- δ} films with different microstructures«. In: *Physica C*. (1998), Vol. 302, S. 93-101
- [78] **Kläser, M. et al.:** »Comparative study of oxygen diffusion in rare earth REBa₂Cu₃O_{7- δ} sibege crystals (RE=Y,Er,Dy) with different impurity levels«. In: *Physica C* (1998), Vol. 306, S. 188-198
- [79] **Klein, W. et al.:** «Nonlinearity in the Flux Flow Behaviour of Thin Film Superconductors». In: *Journal of Low Temperature Physics* (1985), Vol. 61 , S. 413-432
- [80] **Knizhnik, A. et al.:** »Equilibrium and non-equilibrium states of the YBCO-O₂ system«. In: *Supercond. Sci. Technol.* (2004), Vol. 17, S. 448-458
- [81] **Komarek, P.:** *Hochspannungsanwendungen der Supraleitung*. Stuttgart: Teubner Verlag, 1995. – ISBN 3-519-03225-2
- [82] **Korth Kristalle GmbH:** *Magnesiumoxid*. (2008) [online]. Erhältlich im Internet unter:
<http://www.korth.de/de/503728952d091450d/503728952d0b60b39.htm>
- [83] **Kraemer, H.-P. et al.:** »Switching Behavior of YBCO Thin Film Conductors in Resistive Fault Current Limiters«. In: *IEEE Trans. Appl. Supercon.* (2003), Vol. 13, S. 2044-2047
- [84] **Kraemer, H.-P. et al.:** »Test of a 1 kA Superconducting Fault Current Limiter for DC Applications«. In: *IEEE Trans. Appl. Supercon.* (2005), Vol. 15, S. 1986-1989
- [85] **Krupke, R. et al.:** »Sputtering of Y₁Ba₂Cu₃O_{7- δ} «. In: Goyal, A. (Hrsg.): *Second-Generation HTS Conductors*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers Group, 2005, S. 97-108
- [86] **Kunchur, M.N.:** «Novel transport behaviour found in the dissipative regime of superconductors». In: *Modern physics Letters B* (1995), Vol. 9, S.399-426
- [87] **Kursumovic, A. et al.:** »Thickness-dependent oxygenation in c-axis oriented REBa₂Cu₃O_{7- δ} thin films deposited on closely matched substrates«. In: *Physica C* (2000), Vol. 331, S. 185-190

- [88] **Landau, L.D.; Lifshitz, E.M.:** *Lehrbuch für Theoretische Physik, Band V: Statistische Physik.* Deutsche Übersetzung: Akademie Verlag, Berlin (1979) - ISBN 3-05-500069-2
- [89] **Larkin, A.I.; Ovchinnikov, Y.N.:** In: *Sov. Phys. JETP* (1975), Vol. 41, S. 960-
- [90] **Lehndorff, B.R.:** *High-Tc Superconductors for Magnet and Energy Technology.* In: Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 171, Berlin: Springer Verlag, 2001
- [91] **Lehner, A.:** *Untersuchung des Passiven Schaltvorgangs bei $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Dünnschichten.* München, Technische Universität, Fakultät für Physik, Diplomarbeit, 2001
- [92] **Lenseth, K.:** private Mitteilung
- [93] **Lide, D.R. (Hrsg.):** *Handbook of chemistry and physics.* 82. Auflage, London: CRC Press, (2001). – ISBN 0-8493-0482-2
- [94] **Lin, G.J. et al.:** »Origin of the R-ion effect on T_c in $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ «. In: *Phys. Rev. B* (1995), Vol. 51, S. 12900-12903
- [95] **Lindemer, T.B. et al.:** »Experimental and Thermodynamic Study of Nonstoichiometry in $<YBa_2Cu_3O_{7-x}>$ «. In: *J. Am. Ceram. Soc.* (1989), Vol. 72, S. 1775-1788
- [96] **Lümkemann, A.:** *Herstellungsverfahren für lange Supraleiterbänder der 2. Generation.* Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, 2005
- [97] **Maeda, H. et al.:** »A New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element«. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* (1988), Vol. 27, S. L209-L210
- [98] **Magnet Lab:** *Superconducting wire.* (2008) [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://www.magnet.fsu.edu/education/tutorials/gallery/scwire.html>
- [99] **Meißner, W.; Ochsenfeld, R.:** »Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit«. In: *Naturwissenschaften* (1933), Vol. 21, S. 787-788
- [100] **Metzger, R.:** *Biaxial texturierte Pufferschicht für das epitaktische Wachstum von Hochtemperatur-Supraleitern auf technischen Substraten.* München, Technische Universität, Fakultät für Physik, Dissertation, 2003

-
- [101] **Nguyen-van-Huong, C. et al.:** »Incorporation of silver in DyBa₂Cu₃O_{7-δ} ceramics. Correlation between superconducting properties and microstructure«. In *Supercond. Sci. Technol.* (1997), Vol. 10, S. 85-94
- [102] **Noe, M. et al.:** »Conceptual Design of a 110 kV Resistive Superconducting Fault Current Limiter Using MCP-BSCCO 2212 Bulk Material«. In: *Trans. Appl. Supercon.* (2007), Vol. 17, S. 1784-1787
- [103] **Noe, M.:** *Energieeffizienz mit Supraleitung – Anwendungen*, Copyright: Forschungszentrum Karlsruhe 2008, Übersichtsvortrag ZIEHL 2008
- [104] **Noe, M.; Steurer, M.:** »High-temperature superconductor fault current limiters: concepts, applications, and development status«. In: *Supercond. Sci. Technol.* (2007), Vol. 20, S. R1-R29
- [105] **Orbach-Werbig, S.:** *Oberflächenimpedanz epitaktisch aufgewachsener YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Filme bei 87GHz*. Wuppertal, Bergische Universität GH Wuppertal, Dissertation, 1994
- [106] **Paul, W. et al.:** »Test of 1.2 MVA high-T_c superconducting fault current limiter«. In: *Supercond. Sci. Technol.* (1997), Vol. 10, S. 914–918
- [107] **Paul, W.; Chen, M.:** patent number WO 0010208 or EP1114471
- [108] **Prusseit, W. et al.:** »Evaporation – the way to commercial coated conductor fabrication«. In: *Physica C* (2003), Vol. 392-396, S. 801-805
- [109] **Prusseit, W. et al.:** »Long length coated conductor fabrication by inclined substrate deposition and evaporation«. In: *Journal of Physic: Conference Series* (2006), Vol. 43, S. 215-218
- [110] **Prusseit, W.; et al.:** »Switching and quench propagation in coated conductors for fault current limiters«. In: *Physica C* (2006), Vol. 445–448, S.665-668
- [111] **Quinn, D.J.; Ittner, W.B.:** »Resistance in a Superconductor«. In: *J. Appl. Phys.* (1962), Vol. 33, S. 748-749
- [112] **Reymond, S.:** *Resistive Behaviour from low to high current density in high T_c superconducting thin films*. Genf, Univerität Genf, Département de Physique de la Matière Condensée, Dissertation, 2001
- [113] **Richter, P. et al.:** »Optical determination of the oxygen content of YBa₂Cu₃O_{6+x} thin films by IR reflectance and transmittance measurements«. In: *Physica C* (2001), Vol. 366, S. 63-72

- [114] **Rothman, S.J. et al.:** »Anisotropy of oxygen tracer diffusion in single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ «. In: *Phys. Rev. B* (1991), Vol. 44, S. 2326-2333
- [115] **Rothmann, S.J. et al.:** »Tracer diffusion of oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ «. In: *Phys. Rev. B* (1989), Vol. 40, S. 8852-8860
- [116] **Salomons, E.; de Fontaine, D.:** »Monte Carlo study of tracer and chemical diffusion of oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+2c}$ «. In: *Phys. Rev. B* (1990), Vol. 41, S. 11159-11167
- [117] **Schacherer, Ch. et al.:** »Dissipated energy as a design parameter of coated conductors for their use in resistive fault current limiters«. In: *Journal of Physics: Conference Series* (2007), Vol. 97, S. 1-5
- [118] **Schacherer, Ch. et al.:** »Comparison of Quench behaviour of different coated conductors«. In: *Advances in Cryogenic Engineering: Transaction of the International Cryogenic Materials Conference – ICMC* (2008), Vol. 54, S. 494-501
- [119] **Seidel, P.:** *Vorlesung Supraleitung, WS2008/2009*. (2008) [online]. Erhältlich im Internet unter: http://www.physik.uni-jena.de/~tief/Lehre/Supraleitung/SL_VL04_Therm%20Eigenschaften.pdf
- [120] **Semerad, R.:** *Großflächige Dünnschichten aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und homologen Verbindungen: Herstellung, Charakterisierung und Anwendung*. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, 2000
- [121] **Sigl, G.:** *Herstellung von ISD-Pufferschichten für das epitaktische Wachstum von HTS-Dünnschichten auf großflächigen technischen Substraten*. Technische Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, noch zu veröffentlichen
- [122] **Sun, Y et al.:** »Calcium- and oxygen-doped high- T_c superconductive $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films«. In: *Physica C* (1994), Vol. 223, S. 14-18
- [123] **SuperPower Inc.:** (2008) [online]. Erhältlich im Internet unter: <http://www.SuperPower-inc.com/index.php?p=1>
- [124] **Tallon, J.L. et al.:** »Generic superconducting phase behaviour in high- T_c cuprates: T_c variation with hole concentration in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ «. In: *Phys. Rev. B* (1995), Vol. 51, S. 12911-12914

-
- [125] **Tallon, J.L.:** »The relationship between bond-valence sums and T_c in cuprate superconductors«. In: *Physica C* (1990), Vol. 168, S. 85-90
- [126] **TEHVA Dünnschichttechnik GmbH:** (2008) [online]. Erhältlich im Internet unter <http://www.THEVA.com>
- [127] **Tharmann, R.:** *Entwicklung eines kontinuierlichen, kontaktlosen Verfahrens zur Charakterisierung langer HTSL-Bandleiter durch Hall-Sondenmessung.* Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diplomarbeit, 2002
- [128] **Tixador, P. et al.:** »DC superconducting fault current limiter«. In: *Supercond. Sci. Technol.* (2006), Vol. 19, S. 118–125
- [129] **Tranquada, J.M. et al.:** »Antiferromagnetism in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ «. In: *Phys. Rev. B* (1988), Vol. 38, S. 2477-2485
- [130] **Tsukui, S. et al.:** »Anisotropic oxygen diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ single crystals observed by SIMS«. In: *Physica C* (1991), Vol. 185-189, S. 929-930
- [131] **Tsukui, S. et al.:** »Oxygen and cation diffusion in YBCO coated conductors«. In: *Physica C* (2003), Vol. 392-396, S. 84-846
- [132] **Tsukui, S. et al.:** »Oxygen tracer diffusion in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductor«. In: *Physica C* (2001), Vol. 351, S. 357-362
- [133] **Tu, K.N. et al.:** »Diffusion of oxygen in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramic oxides«. In: *Phys. Rev. B* (1989), Vol. 39, S. 304-314
- [134] **Veal, B.W.; Paulikas, A.P.:** »Dependence of hole concentration on oxygen vacancy order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ «. In: *Physica C* (1991), Vol. 184, S. 321-331
- [135] **Verhaege, T. et al.:** »Experiments with a high voltage (40kV) superconducting fault current limiter«. In: *Cryogenics* (1996), Vol. 36, S. 521-526
- [136] **Weber, C. et al.:** *Status of 2G HTS Wire Technology Development and Manufacturing at SuperPower.* (2008) [online]. Erhältlich im Internet unter: http://www.superpower-inc.com/pdf/2008_1113_EPRI_SC_Workshop_Weber_2G.pdf
- [137] **Weinberger, B.R. et al.:** »Y-Ba-Cu-O/Silver Composites: An Experimental Study of Microstructure and Superconductivity«. In: *Physica C* (1989), Vol. 161, S. 91-104

- [138] **Wu, M.K. et al.:** »Superconductivity at 93 K in a New Mixed-phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure«. In: *Physical Review Letters* (1987), Vol. 58, S. 908-910
- [139] **Wuyts, B. et al.:** »Resistivity and Hall effect of metallic oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ films in the normal state«. In: *Phys. Rev. B* (1996), Vol. 53, S. 9418-9432
- [140] **Xie, Y.Y. et al.:** »2nd generation high-temperature superconducting wires for fault current limiter applications«. In: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* (2007), Vol. 17, S. 1981-1985
- [141] **Xing, D.Y.; Ting, C.S.:** »Two-band model for anisotropic Hall effect in high- T_c Y-Ba-Cu-O«. In: *Phys. Rev. B* (1988), Vol. 38, S. 5134-5137
- [142] **Xiong, X. et al.:** *Progress in High Throughput Processing of Long-Length, High quality and Low Cost IBAD MgO and Buffer Tapes at SuperPower.* (2008) [online]. Erhältlich im Internet unter: http://www.SuperPower-inc.com/pdf/2008+0818_ASC_Paper_4MX06_2G_IBAD_XX.pdf
- [143] **Yamamoto, K. et al.:** »Oxidation kinetics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films in the presence of atomic oxygen and molecular oxygen by in-situ resistivity measurements«. In: *J. Appl. Phys.* (1991), Vol.69, S. 7189-7201
- [144] **Ye, J.; Nakamura, K.:** »Quantitative structure analyses of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films: Determination of oxygen content from x-ray-diffraction patterns«. In: *Phys. Rev. B* (1993), Vol. 48, S. 7554-7564
- [145] **Zhao, Y. et al.:** »Roles of silver doping on joins and grain boundaries of melt-textured YBCO superconductor«. In: *Supercond. Sci. Technol.* (2005), Vol. 18, S. 34-37

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen herzlich danken, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Herrn Prof. Dr. Helmut Kinder für die Vergabe des Themas, sein bereitwilliges Helfen in jeder Situation und sein Interesse für die Themen dieser Arbeit. Außerdem bin ich sehr dankbar für seine Geduld die nötig war, weil der Abgabetermin des Öfteren nach hinten verschoben werden musste.

Zu Dank verpflichtet bin ich der Firma THEVA Dünnschichttechnik GmbH, die es mir ermöglicht hat, den nicht immer einfachen Spagat zwischen wirtschaftlich orientierten Aufgaben und den manchmal zwangsläufig dazu konträren Anforderungen forschender Arbeit zu vollführen. Die dabei stets vorhandene Unterstützung aller Mitarbeiter war ein Garant dafür, dass die Arbeit einen Abschluss gefunden hat.

Ganz besonders möchte ich mich bei Dr. Werner Pruseit für die im späten Stadium dieser Arbeit erfolgten Verbesserungsvorschläge bedanken. Diese waren zwar zu Anfang wie ein Schlag vor den Kopf, waren aber enorm wichtig. Aufgrund der unterschiedlichen Themen war es zu Beginn nicht leicht die Ergebnisse in eine durchgehend sinnvolle Zusammenstellung zu bringen. Die Anregungen hierzu haben mir daher sehr geholfen.

Ich möchte auch allen Lektoren danken. Die Aufgabe meine vielen in der Arbeit an falscher Stelle versteckten Kommas zu recht zu rücken war sicherlich sehr aufwändig.

Ich hätte diese Arbeit wahrscheinlich nicht mehr fertig gestellt, wenn ich nicht den bedingungslosen Rückhalt meiner Familie gehabt hätte. Dafür, dass ihr immer daran geglaubt habt, dass aus mir einmal ein Doktor wird danke ich Euch ganz herzlich.

Diese Arbeit möchte ich meinem geliebten Spatzerl widmen. Du hast nicht nur (hoffentlich) alle Kommafehler gefunden, sondern auch meine vielen „night sessions“ ertragen und mir stets ein paar aufmunternde Worte geschenkt. Dafür dass auch Du immer an mich geglaubt hast, ein herzliches Vergelt's Gott

