

A

hat ausgelesen

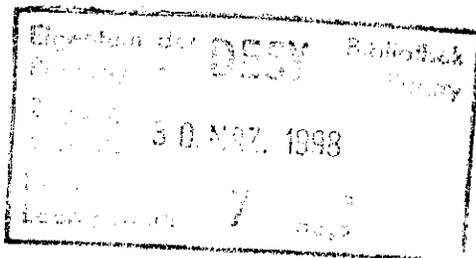
Interner Bericht
DESY FDET-98/01
März 1998



X1998-00557

Materialuntersuchungen an supraleitenden Niob-Proben mit Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen

Marko Bahte



DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.

**"Die Verantwortung für den Inhalt dieses
Internen Berichtes liegt ausschließlich beim Verfasser"**

**Materialuntersuchungen an
supraleitenden Niob-Proben mit
Magnetisierungs- und
Suszeptibilitätsmessungen**

Diplomarbeit

von

Marko Bahte

✓

II. Institut für Experimentalphysik
der
Universität Hamburg

Hamburg, den 16. Januar 1998

Gutachter der Diplomarbeit:

Prof. Dr. P. Schmüser
Dr. habil. J. Halbritter

Datum der Diplomarbeit:

16. Januar 1998

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:

Prof. Dr. G. Zimmerer

Zusammenfassung

Die vorliegende Diplomarbeit wurde am Deutschen Elektronensynchrotron (DE-SY) im Rahmen des TTF-Projektes (TESLA Test Facility) angefertigt.

Für die Untersuchung des für Hohlraumresonatoren benötigten Niobs wurde eine vollautomatische, computergesteuerte Apparatur aufgebaut, mit der Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen möglich sind. Dabei sollten die Auswirkungen der bei TTF üblichen Resonatorpräparationen — chemisches Ätzen, Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C — auf die Eigenschaften des Niobs untersucht werden. Insbesondere wurde der erste Oberflächenabtrag mit chemischer Behandlung, Schleifen und Elektropolieren betrachtet.

Ein umfassender theoretischer Einblick von Supraleitern in Magnetfeldern wird gegeben.

Durch die Volumensensitivität der Magnetisierungsmessung und der Oberflächensensitivität der Suszeptibilitätsmessung kann ein guter Überblick über die Materialeigenschaften des Niobs gewonnen werden.

In der Magnetisierungsmessung wird das untere kritische Magnetfeld mit $B_{c1}(4.2\text{ K}) = 130 \pm 10\text{ mT}$ bestimmt, wobei ein theoretischer Entmagnetisierungsfaktor berücksichtigt wird. Das obere kritische Magnetfeld liegt bei $B_{c2}(4.2\text{ K}) = 248 \pm 10\text{ mT}$. In der Suszeptibilitätsmessung wird dieses Magnetfeld mit $B_{c2}(4.2\text{ K}) = 236 \pm 10\text{ mT}$ angegeben, das Oberflächenmagnetfeld mit $B_{c3}(4.2\text{ K}) = 455 \pm 15\text{ mT}$. Die verallgemeinerten Ginsburg-Landau-Parameter berechnen sich zu $\kappa_1(4.2\text{ K}) = 1.11 \pm 0.05$ und $\kappa_2(4.2\text{ K}) = 1.07 \pm 0.10$. Das Verhältnis von B_{c3} zu B_{c2} wird mit $R(4.2\text{ K}) = 2.27 \pm 0.14$ bestimmt.

In Abhängigkeit vom Restwiderstandsverhältnisses RRR wird eine Berechnung der Übergangshöhe von der Supra- zur Normalleitung in der Suszeptibilitätsmessung auf der Basis des normalen Skin-Effektes vorgestellt.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Theoretische Grundlagen der Supraleitung in Magnetfeldern | 5 |
| 2.1 | Supraleiter 1. Art | 8 |
| 2.2 | Supraleiter 2. Art | 10 |
| 2.3 | Harte Supraleiter | 14 |
| 2.4 | Restwiderstandsverhältnis RRR | 18 |
| 2.5 | Wirbelströme | 20 |
| 3 | Supraleitende Hohlraumresonatoren | 21 |
| 4 | Meßmethoden und Meßapparatur | 25 |
| 4.1 | Meßmethoden | 25 |
| 4.1.1 | Magnetisierungsmessung | 25 |
| 4.1.2 | Suszeptibilitätsmessung | 29 |
| 4.2 | Meßaufbau | 35 |
| 4.3 | Kryostat und Kryostateinsatz | 38 |
| 4.4 | Software | 39 |
| 4.4.1 | Meßprogramm | 39 |
| 4.4.2 | Datenauswertungsprogramm | 43 |
| 4.4.3 | Datenkontrollprogramm | 44 |
| 5 | Probenpräparation | 47 |
| 5.1 | Herstellung von Nioblechen | 47 |
| 5.2 | Chemisches Ätzen | 49 |
| 5.3 | Wärmebehandlung bei 800°C und 1400°C | 50 |
| 5.4 | Schleifen | 52 |
| 6 | Meßergebnisse und Diskussion | 55 |
| 6.1 | Eichungen | 55 |
| 6.1.1 | Eichung der Magnetisierungsmessung | 55 |
| 6.1.2 | Eichung der Suszeptibilitätsmessung | 57 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 6.2 | Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen nach verschiedenen Behandlungen | 60 |
| 6.2.1 | Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen an Proben nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von $70 \mu\text{m}$ | 61 |
| 6.2.1.1 | Unbehandeltes Material | 61 |
| 6.2.1.2 | Chemisches Ätzen | 67 |
| 6.2.1.3 | Wärmebehandlung bei 800°C | 68 |
| 6.2.1.4 | Wärmebehandlung bei 1400°C | 69 |
| 6.2.2 | Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen an Proben nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von $170 \mu\text{m}$ | 71 |
| 6.2.2.1 | Chemisches Ätzen | 71 |
| 6.2.2.2 | Wärmebehandlung bei 800°C | 76 |
| 6.2.2.3 | Wärmebehandlung bei 1400°C | 76 |
| 6.2.3 | Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen an Proben nach Schleifen mit einem Abtrag von $100 \mu\text{m}$ | 76 |
| 6.2.3.1 | Schleifbehandlung | 76 |
| 6.2.3.2 | Wärmebehandlung bei 800°C | 77 |
| 6.2.3.3 | Wärmebehandlung bei 1400°C | 82 |
| 6.2.4 | Alternative Bearbeitungsverfahren | 82 |
| 6.2.4.1 | Ausschneiden der Proben | 82 |
| 6.2.4.2 | Oberflächenabtragsverfahren | 82 |
| 6.2.4.3 | Wärmebehandlung bei 1400°C ohne vorhergehende Behandlung bei 800°C | 83 |
| 6.3 | Entwicklung der Materialparameter nach den Behandlungsschritten | 83 |
| 6.4 | Entmagnetisierungsfaktor | 83 |
| 6.5 | „Normaler“ und verallgemeinerte Ginsburg-Landau-Parameter | 87 |
| 6.5.1 | Verallgemeinerter Ginsburg-Landau-Parameter κ_1 | 89 |
| 6.5.2 | Verallgemeinerter Ginsburg-Landau-Parameter κ_2 | 90 |
| 6.6 | Abhängigkeit des Überganges der Suszeptibilitätsmessung von dem Erregermagnetfeld und der Erregerfrequenz | 92 |
| 6.7 | Abhängigkeit des Amplituden- und Phasensprunges der Suszeptibilitätsmessung von dem Restwiderstandsverhältnis RRR und der Dicke der Probe | 95 |
| 6.8 | Abhängigkeit der Magnetisierungsfläche vom Restwiderstandsverhältnis RRR | 95 |
| 6.9 | Die kritischen Magnetfelder B_{c1} und B_{c2} | 97 |
| 6.10 | Oberflächensupraleitung mit dem Magnetfeld B_{c3} | 100 |
| 6.11 | Chemisches Ätzen | 101 |
| 6.12 | Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop | 103 |
| 6.12.1 | Unbehandeltes Material | 103 |
| 6.12.2 | Geätztes Material | 103 |
| 6.12.3 | Geschliffenes Material | 105 |
| 6.12.4 | 1400°C -geglühtes Material | 105 |

| | |
|--|------------|
| 7 Zusammenfassung | 111 |
| A Kenndaten der Proben aus der Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessung nach den einzelnen Behandlungsschritten | 115 |
| B Modell für die Magnetisierung eines harten Supraleiters | 121 |
| C Funktionsweise von Integrator und Lock-in-Verstärker | 123 |
| C.1 Integrator | 123 |
| C.2 Lock-in-Verstärker | 125 |

Abbildungsverzeichnis

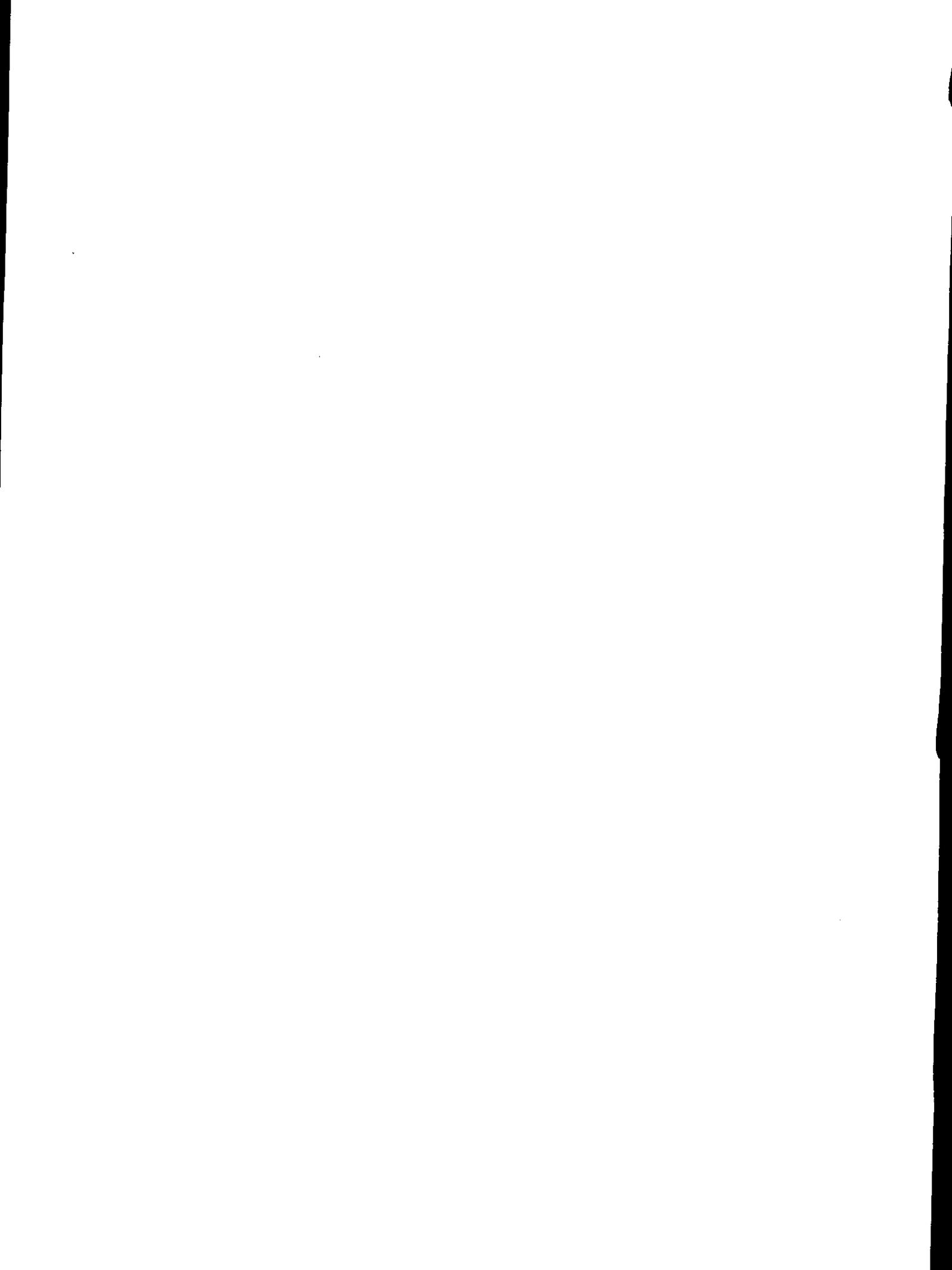
| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Neunzelliger 1.3 GHz-TESLA-Resonator aus Niob | 2 |
| 2.1 | Verdrängung eines äußeren Magnetfeldes B einer stabförmigen Probe unterhalb der kritischen Temperatur T_c unter Ausbildung von Oberflächenströmen (<i>Meissner-Ochsenfeld-Effekt</i>) | 5 |
| 2.2 | Phasendiagramm eines Supraleiters: Abhängigkeit des kritischen Magnetfeldes B_c von der kritischen Temperatur T_c | 6 |
| 2.3 | Örtliche Variation des eindringenden Magnetfeldes B und der Cooperpaardichte n_c in einer Grenzschicht eines Supraleiters über die Londonsche Eindringtiefe λ_L bzw. Kohärenzlänge ξ_{GL} | 8 |
| 2.4 | Magnetisierung einer stabförmigen Probe eines Supraleiters 1. Art | 9 |
| 2.5 | Magnetfeld im Inneren einer stabförmigen Probe eines Supraleiters 1. Art | 9 |
| 2.6 | Magnetisierung einer stabförmigen Probe eines Supraleiters 2. Art | 10 |
| 2.7 | Magnetfeld im Inneren einer stabförmigen Probe eines Supraleiters 2. Art | 10 |
| 2.8 | Phasendiagramm eines Supraleiters 2. Art: Abhängigkeiten der kritischen Magnetfelder B_{c1} , B_{c2} und B_{cth} von der Temperatur mit der Aufteilung in Meissner- und Shubnikov-Phase | 11 |
| 2.9 | Ausbildung von Flußschläuchen in einem Supraleiter 2. Art in einem äußeren Magnetfeld $B_a > B_{c1}$ | 12 |
| 2.10 | Verlauf des Magnetfeldes B und der Cooperpaardichte n_c in einem Flußschlauchquerschnitt eines Supraleiters über die Eindringtiefe λ und die Kohärenzlänge ξ_{GL} | 13 |
| 2.11 | Anordnung der Flußschläuche in Form gleichseitiger Dreiecke nach H. Eßmann und U. Träuble [ET 67] | 13 |
| 2.12 | Wanderung von Flußschläuchen mit einer Geschwindigkeit v in einem Supraleiter, der einem äußeren Magnetfeld B_a und einem aufgeprägten Strom j ausgesetzt ist | 14 |
| 2.13 | Unterschiedliche Magnetisierungskurven eines harten Supraleiters mit unterschiedlichen Verunreinigungen | 15 |
| 2.14 | Magnetisierungskurve eines Supraleiters 2. Art mit idealem Flußpinning | 16 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.15 | Beansches Modell für die Magnetisierung eines harten Supraleiters mit dem Magnetfeld B und der kritischen Stromdichte j_c , angewandt auf eine Platte mit der Dicke d | 17 |
| 2.16 | Verlauf des Magnetfeldes B und der Stromdichte j in einer zylinderförmigen Probe mit dem Radius r nach einer Verfeinerung des Beanschen Modells für die Magnetisierung eines harten Supraleiters unter Berücksichtigung der Feldabhängigkeit der kritischen Stromdichte j_c | 18 |
| 2.17 | Hysteresekurve eines harten Supraleiters nach einer Verfeinerung des Beanschen Modells unter Berücksichtigung der Feldabhängigkeit der kritischen Stromdichte j_c | 19 |
| 3.1 | Güte Q in Abhängigkeit der mittleren Beschleunigungsfeldstärke E_{acc} des TESLA-Resonators C21 nach verschiedenen Präparationschritten | 24 |
| 4.1 | Aufbau der Magnetisierungsmessung | 26 |
| 4.2 | Prinzipielles Meßsignal der Magnetisierungsmessung | 28 |
| 4.3 | Wickelkörper der supraleitenden Gleichstromspulen | 28 |
| 4.4 | Wickelkörper der Induktionsspulen der Magnetisierungsmessung | 29 |
| 4.5 | Aufbau der Suszeptibilitätsmessung mit dem Verlauf des Erregermagnetfeldes ober- und unterhalb der kritischen Temperatur T_c | 30 |
| 4.6 | Prinzipielles Meßsignal der Suszeptibilitätsmessung | 31 |
| 4.7 | CAD-Zeichnung der Wickelkörper der Erregerspule und der Nachweisspule aus der Suszeptibilitätsmessung | 32 |
| 4.8 | CAD-Zeichnung des Aufnahmekörpers, in dem die Erreger- und Nachweisspule der Suszeptibilitätsmessung eingebaut sind | 33 |
| 4.9 | Induzierte Spannung und Phase der Suszeptibilitätsmessung in Abhängigkeit von der Erregerfrequenz bei einer Temperatur von $T = 4.3$ K und einem Erregermagnetfeld von $B_e = 9.6 \mu\text{T}$ | 34 |
| 4.10 | Induzierte Spannung in der Nachweisspule der Suszeptibilitätsmessung ohne Probe in Abhängigkeit vom äußeren Gleichstrommagnetfeld und von verschiedenen Erregermagnetfeldern bei einer Temperatur von $T = 4.3$ K und einer Erregerfrequenz von $f_e = 158$ Hz | 35 |
| 4.11 | Meßaufbau | 36 |
| 4.12 | Kryostat mit Kryostateinsatz | 40 |
| 4.13 | Vereinfachtes Flußdiagramm des Meßprogramms | 41 |
| 4.14 | HP VEE-Auswertungsprogramm der Magnetisierungskurven | 44 |
| 4.15 | HP VEE-Auswertungsprogramm der Suszeptibilitätskurven | 45 |
| 5.1 | Herstellung von Nioblechen | 48 |
| 5.2 | Probenhalter für das chemische Ätzen | 51 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.3 | Probenhalter für den Ofen | 52 |
| 5.4 | Probenhalter für die Schleifmaschine | 53 |
| 6.1 | Steigung der Neukurve aus der Magnetisierungsmessung unterhalb des unteren kritischen Magnetfeldes B_{c1} in Abhängigkeit von der Probenmasse | 56 |
| 6.2 | Zusammenhang zwischen der Dicke des Oberflächenabtrages und der Masse der Probe | 58 |
| 6.3 | Induzierte Spannung in der Nachweisspule der Suszeptibilitätsmessung ohne ein äußeres Gleichstrommagnetfeld in Abhängigkeit vom Probengewicht bei einer Erregermagnetfeldstärke von $B_e = 9.6 \mu\text{T}$ und einer Erregerfrequenz von $f_e = 175 \text{ Hz}$ vor und nach der Eichung | 59 |
| 6.4 | Hysteres- und Neukurve der Magnetisierungsmessung von Probe 1 (Heraeus-Blech) nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von $77 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$ | 62 |
| 6.5 | Hysteres- und Neukurve der Magnetisierungsmessung von Probe 2 (Wah Chang-Blech) nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von $74 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$ | 63 |
| 6.6 | Amplitude und Phase der Suszeptibilitätsmessung von Probe 1 (Heraeus-Blech) nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von $77 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$ | 64 |
| 6.7 | Amplitude und Phase der Suszeptibilitätsmessung von Probe 2 (Wah Chang-Blech) nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von $74 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$ | 65 |
| 6.8 | Hysteres- und Neukurve der Magnetisierungsmessung von Probe 3 (Heraeus-Blech) nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von $170 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$ | 72 |
| 6.9 | Hysteres- und Neukurve der Magnetisierungsmessung von Probe 4 (Wah Chang-Blech) nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von $170 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$ | 73 |
| 6.10 | Amplitude und Phase der Suszeptibilitätsmessung von Probe 3 (Heraeus-Blech) nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von $170 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$ | 74 |

| | | |
|------|---|----|
| 6.11 | Amplitude und Phase der Suszeptibilitätsmessung von Probe 4 (Wah Chang-Blech) nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von $170 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$ | 75 |
| 6.12 | Hysterese- und Neukurve der Magnetisierungsmessung von Probe 5 (Heraeus-Blech) nach Schleifen mit einem Abtrag von $113 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$ | 78 |
| 6.13 | Hysterese- und Neukurve der Magnetisierungsmessung von Probe 6 (Wah Chang-Blech) nach Schleifen mit einem Abtrag von $95 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$ | 79 |
| 6.14 | Amplitude und Phase der Suszeptibilitätsmessung von Probe 5 (Heraeus-Blech) nach Schleifen mit einem Abtrag von $113 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$ | 80 |
| 6.15 | Amplitude und Phase der Suszeptibilitätsmessung von Probe 6 (Wah Chang-Blech) nach Schleifen mit einem Abtrag von $95 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$ | 81 |
| 6.16 | Entwicklung des unteren kritischen Magnetfelder B_{c1}^* und der Hysterese Stromdichte j_{hyst} nach den verschiedenen Behandlungsschritten | 84 |
| 6.17 | Entwicklung des Restwiderstandsverhältnisses RRR nach den verschiedenen Behandlungsschritten | 85 |
| 6.18 | Entmagnetisierung: Magnetisierungskurve einer ellipsoiden und kugelförmigen Probe eines Supraleiters 2. Art | 86 |
| 6.19 | Abhängigkeit des Ginsburg-Landau-Parameters κ eines Supraleiters von der reduzierten Temperatur T/T_c ; Verschiebung der Unterteilung in Supraleiter vom Typ I und Typ II in Abhängigkeit von κ für $T < T_c$ mit $\kappa(T_c) = \frac{1}{\sqrt{2}}$ | 88 |
| 6.20 | Ausschnitt aus der Magnetisierungskurve von Probe 1 nach der Wärmebehandlung bei 1400°C . Aus dem linearen Fit durch die 10 Meßpunkte kurz unterhalb des oberen kritischen Magnetfeldes B_{c2} kann gemäß Gleichung 6.17 der verallgemeinerte Ginsburg-Landau-Parameter κ_2 bestimmt werden. | 91 |
| 6.21 | Abhängigkeit des Überganges von der Supra- zur Normalleitung in der Suszeptibilitätsmessung vom Erregermagnetfeld an (Heraeus-Probe 1 nach dem chemischen Ätzen mit einem Abtrag von $77 \mu\text{m}$ und einer Wärmebehandlung bei 800°C) | 93 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.22 | Abhängigkeit des Überganges von der Supra- zur Normalleitung in der Suszeptibilitätsmessung vom Erregermagnetfeld an (Heraeus-Probe 1 nach dem chemischen Ätzen mit einem Abtrag von $77 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C) | 94 |
| 6.23 | Amplituden- und Phasensprung von der Supra- zur Normalleitung der Suszeptibilitätsmessung in Abhängigkeit vom Produkt aus Restwiderstandsverhältnis RRR und der Dicke der Probe . . . | 96 |
| 6.24 | Fläche der Magnetisierungskurve nach verschiedenen Präparationen in Abhängigkeit vom Restwiderstandsverhältnis RRR | 97 |
| 6.25 | Oberflächenabtrag beim chemischen Ätzen in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen bei einem Mischungsverhältnis von $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ von 1:1:2 | 102 |
| 6.26 | Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von unbehandelten Heraeus- und Wah Chang-Blechen | 104 |
| 6.27 | Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von ungeätzten Heraeus- und Wah Chang-Blechen | 106 |
| 6.28 | Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von geätzten Heraeus- und Wah Chang-Blechen nach einer chemischen Behandlung mit einem Abtrag von $40 \mu\text{m}$ | 107 |
| 6.29 | Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von geätzten Heraeus- und Wah Chang-Blechen nach einer chemischen Behandlung mit einem Abtrag von $80 \mu\text{m}$ | 108 |
| 6.30 | Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von geschliffenen Heraeus-Blechen mit leichtem Anpreßdruck 2.5 mN/cm^2 mit und starkem Anpreßdruck mit 4 N/cm^2 | 109 |
| 6.31 | Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von 1400°C -geglühten Heraeus-Blechen mit Titanschicht und einer anschließenden chemischen Behandlung mit einem Abtrag von $130 \mu\text{m}$ | 110 |
| C.1 | Blockdiagramm eines Integrators | 124 |
| C.2 | Blockdiagramm eines Lock-in-Verstärkers | 126 |



Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|-----|
| 5.1 | Fremdatomkonzentration in dem untersuchten Niob | 49 |
| 6.1 | Kennzeichnung der einzelnen Proben | 60 |
| 6.2 | Ginsburg-Landau-Parameter $\kappa_1(4.2\text{ K})$ aus den eigenen Messungen | 89 |
| 6.3 | Ginsburg-Landau-Parameter $\kappa_1(4.2\text{ K})$ aus der Literatur | 90 |
| 6.4 | Berechnung des verallgemeinerten Ginsburg-Landau-Parameters κ_2 aus der Steigung der Magnetisierungskurve | 90 |
| 6.5 | Ginsburg-Landau-Parameter $\kappa_2(4.2\text{ K})$ aus der Literatur | 91 |
| 6.6 | Literaturdaten von verschiedenen Autoren für die kritischen Ma- gnetfelder, Eindringtiefen und verallgemeinerten Ginsburg-Landau- Parameter | 99 |
| 6.7 | Oberes kritisches Magnetfeld $B_{c2}(4.2\text{ K})$ aus der Literatur | 100 |
| 6.8 | Verhältnis $R(4.2\text{ K})$ von dem oberen kritischen Magnetfeld B_{c2} zu dem Magnetfeld der Oberflächensupraleitung B_{c3} aus den eigenen Messungen | 101 |
| A.1 | Kenndaten der unbehandelten Proben | 117 |
| A.2 | Kenndaten der geätzten und geschliffenen Proben | 118 |
| A.3 | Kenndaten der bei 800°C geglähten Proben | 119 |
| A.4 | Kenndaten der bei 1400°C mit Titanbedampfung geglähten Proben | 120 |



Kapitel 1

Einleitung

Zur Erforschung der Grundbausteine der Materie und deren Wechselwirkungen untereinander werden Teilchenbeschleuniger eingesetzt. Im wesentlichen gibt es zwei bauliche Grundkonzepte: Kreis- und Linearbeschleuniger. Bei einem Kreisbeschleuniger, bzw. einem Speicherring, emittieren Elektronen und Positronen auf ihren gekrümmten Bahnen elektromagnetische Strahlung, die sogenannte *Synchrotronstrahlung*. Die abgestrahlte Energie ist proportional zur vierten Potenz des γ -Faktors, dem Quotienten aus Energie und Masse der beschleunigten Teilchen. In den Elektron-Positron-Beschleunigern werden bei den Streuprozessen aufgrund der fehlenden Substruktur der aufeinandertreffenden Teilchen im Unterschied zu Protonen sehr wenige Untergrundereignisse erwartet. Für Schwerpunktsenergien oberhalb von 200 GeV wird aus wirtschaftlichen Gründen die gerade Bauweise vorgezogen.

Weltweit wird in verschiedenen Kollaborationen an der Entwicklung eines neuen Elektron-Positron-Beschleunigers mit einer Schwerpunktsenergie von 500 GeV bis einigen TeV¹ gearbeitet. Für die Beschleunigung der Elektronen und Positronen werden Hochfrequenzfelder in Hohlraumresonatoren, sogenannten Kavitäten, genutzt. In der Praxis verwendet man supra- und normaleitende Resonatoren. Ein Hauptkriterium ist der mittlere Beschleunigungsgradient, mit der die Teilchen beschleunigt werden. Die bauliche Länge und — damit verbunden — die Kosten eines solchen Linearbeschleunigers können dadurch reduziert werden.

Das Projekt TESLA (TeV Energy Superconducting Linear Accelerator) basiert auf supraleitenden 1.3 GHz-Resonatoren aus Niob als Beschleunigungsstrukturen. Supraleitende Resonatoren bieten gegenüber den normaleitenden Konkurrenten eine ganze Reihe von Vorteilen. Z.B. steht die eingekoppelte Hochfrequenzleistung aufgrund des fast verschwindenden Hochfrequenzoberflächenwiderstandes überwiegend der Beschleunigung der Elektronen und Positronen zur Verfügung. Angestrebt wird eine mittlere Beschleunigungsfeldstärke von mindestens 25 MV/m.

¹GeV, TeV: Giga und Tera Elektronen Volt

Die technische Machbarkeit wird zur Zeit mit dem TTF-Projekt (TESLA Test Facility) geprüft. Die Elektronen sollen auf 500 MeV bei einer mittleren Beschleunigungsfeldstärke von mindestens 15 MV/m beschleunigt werden. Die verwendeten Resonatoren (Abb. 1.1) sind aus dem supraleitenden Metall Niob

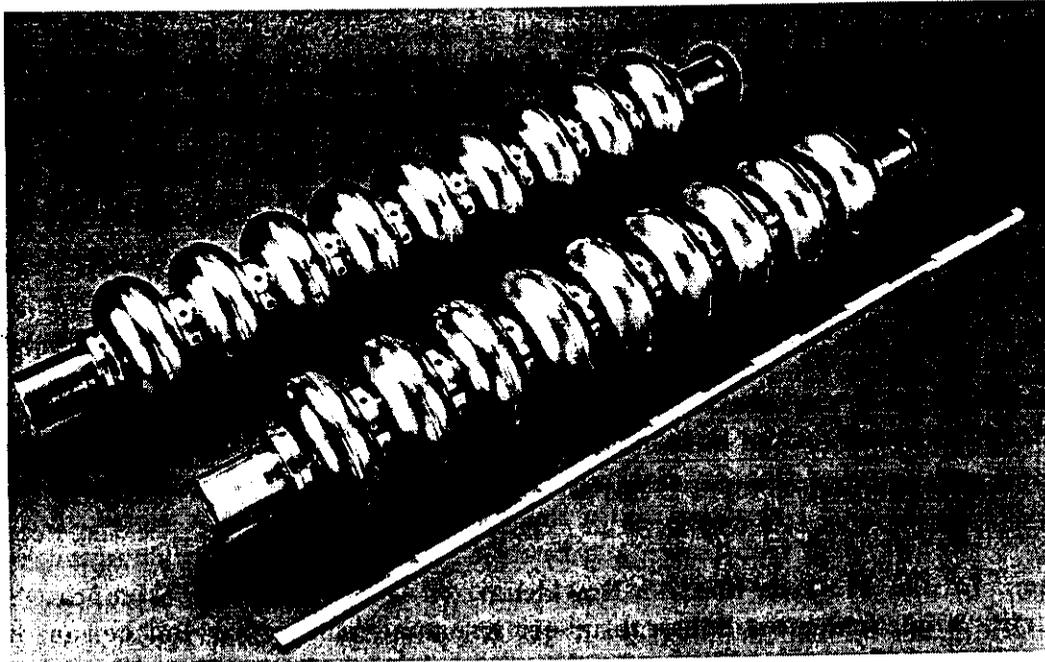


Abbildung 1.1: Neunzelliger 1.3 GHz- TESLA-Resonator aus Niob

gefertigt, das eine Sprungtemperatur von $T_c = 9.25$ K und ein kritisches Magnetfeld $B_c(T = 0 \text{ K}) \approx 200$ mT besitzt. Diese Strukturen werden bei einer Temperatur von 1.8 K betrieben.

Die maximal erreichbare Beschleunigungsfeldstärke ist begrenzt durch das an der Resonatoroberfläche anliegende Magnetfeld (bei $T = 2$ K etwa $B = 200$ mT [Hal 97]) und beträgt 50 MV/m. In der Praxis liegt die Begrenzung teilweise deutlich niedriger. Feldemission von Elektronen, die von den elektrischen Feldern der eingekoppelten Hochfrequenzfelder an verunreinigten und inhomogenen Oberflächen verursacht wird, oder ein durch Defekte oder Fremdkörper erhöhter Oberflächenwiderstand führen zu einer lokalen Erwärmung. Falls die Kühlung mit flüssigem Helium diese zusätzliche Wärmeenergie nicht abführen kann, wird dieser Bereich normalleitend und breitet sich aus, wodurch es zu einem thermischen Zusammenbruch kommen kann. Zur Unterdrückung solcher Effekte benutzt man für die Herstellung der Resonatoren hochreines Niob mit einer sehr guten Wärmeleitfähigkeit. Durch verschiedene Behandlungen, wie z.B. Ofenglühungen im Ultrahochvakuum nach vorhergehendem Reinigen mit chemischem Atzen oder Schleifen, kann eine Erhöhung der Reinheit und der Homogenität des Niobs erreicht werden.

In der vorliegenden Diplomarbeit sollen die Einflüsse dieser Behandlungen auf das verwendete Niob untersucht werden. Die Abfolge und Parameter wurden durch die üblichen Behandlungsprozeduren der TTF-Resonatoren vorgegeben. Dazu wurde eine vollautomatische Meßapparatur aufgebaut, mit der Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen möglich sind. Mit ihnen können die kritischen Magnetfelder B_{c1} , B_{c2} und B_{c3} bestimmt, die Hystereseeigenschaften einer Magnetisierungskurve untersucht und das Übergangsverhalten von der Supra- zur Normalleitung studiert werden. Die Arbeit gliedert sich in folgende Kapitel:

Kapitel 2 beschäftigt sich mit den Grundlagen der Supraleitung in Magnetfeldern, wobei Supraleiter vom Typ II und sogenannte harte Supraleiter in einem Magnetfeld genauer betrachtet werden. Insbesondere wird auf die kritischen Magnetfelder B_{c1} , B_{c2} , B_{c3} und den Ginsburg-Landau-Parameter κ eingegangen. In Abhängigkeit des Restwiderstandsverhältnisses RRR werden die Wirbelströme in einem Normalleiter auf der Basis des normalen Skin-Effektes berechnet.

In Kapitel 3 wird ein kurzer Einblick in bestimmte Eigenschaften von supraleitenden Hohlraumresonatoren gegeben.

In Kapitel 4 werden die Methoden der Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessung vorgestellt. Der gesamte Meßaufbau mit den Meßinstrumenten und den Geräten für die Automatisierung wird erklärt. Das dazugehörige Softwarepaket zur Steuerung des Meßablaufs und Auswertung der Daten wird erläutert.

Kapitel 5 gibt eine Übersicht über die Herstellung von Nioblechen und die Präparationsmethoden (chemisches Ätzen, Schleifen, Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C) mit ihren Auswirkungen auf das Niob. Die wichtigsten Geräte zur Probenpräparation werden beschrieben.

In Kapitel 6 werden die Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen an insgesamt 6 Proben von zwei verschiedenen Herstellern vorgestellt, die mit chemischem Ätzen, Schleifen und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C präpariert worden sind. Dabei werden die Veränderungen von zwei Proben der Hersteller Heraeus und Wah Chang, die einem chemischen Ätzen mit einem Abtrag von $70\ \mu\text{m}$ unterzogen worden, exemplarisch vorgestellt. Für die anderen 4 Proben wird nur auf die Unterschiede eingegangen. Das Phänomen der Entmagnetisierung wird näher erläutert und die Abhängigkeit der beiden Messungen von den Meßparametern (Erregermagnetfeld, Dicke der Probe) gezeigt. Die Ermittlung des Ginsburg-Landau-Parameters aus den Meßdaten gibt einen Hinweis auf die Materialparameter des Niobs, die mit Werten aus der Literatur verglichen werden. Am Ende werden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von den Proben nach den verschiedenen Behandlungsprozeduren gezeigt.

Im Anhang sind alle Materialparameter und kritischen Magnetfelder der Proben nach den jeweiligen Behandlungsschritten aufgelistet. Die Berechnung für die Magnetisierung eines harten Supraleiters wird vorgestellt, bei der die Stromdichte als magnetfeldabhängig angenommen wird. Anschließend werden die grundlegenden Eigenschaften der wichtigsten Meßgeräte — digitaler Integrator und Lock-in-Verstärker — erläutert.

In der vorliegenden Arbeit wird das B -Feld als Magnetfeld und nicht als magnetische Induktion bezeichnet. Desweiteren wird die Magnetisierung M stets mit dem Vorfaktor μ_0 angegeben und erscheint so in der Einheit Tesla.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen der Supraleitung in Magnetfeldern

Das Verschwinden des elektrischen Widerstands unterhalb einer kritischen Sprungtemperatur T_c war lange das einzige Charakteristikum eines Supraleiters. 1933 entdeckten W. Meissner und R. Ochsenfeld [MO 33], daß ein äußeres Magnetfeld, das im normalleitenden Zustand das Material vollständig durchdringt, beim Eintritt in die Supraleitung aus dem Probeninneren herausgedrängt wird (*Meissner-Ochsenfeld-Effekt*) (Abb. 2.1). Dieses Herausdrängen ist unabhängig davon, ob

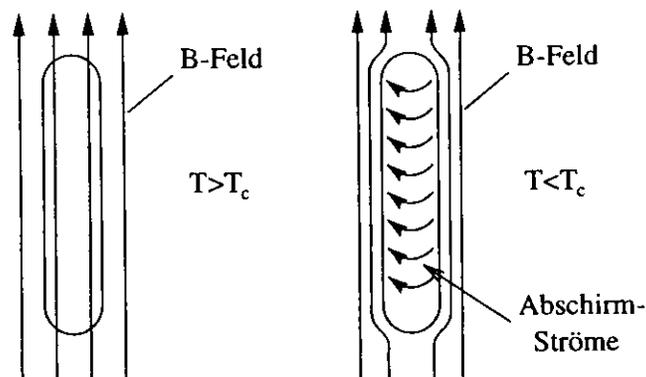


Abbildung 2.1: Verdrängung eines äußeren Magnetfeldes B einer stabförmigen Probe unterhalb der kritischen Temperatur T_c unter Ausbildung von Oberflächenströmen (*Meissner-Ochsenfeld-Effekt*)

das Magnetfeld schon vor dem Abkühlen im normalleitenden Zustand anlag, wobei das Material durchdrungen wird, oder erst im supraleitenden Zustand eingeschaltet wird. Dieser Versuch zeigte, daß die Supraleitung bezüglich der Temperatur und des Magnetfeldes ein thermodynamischer Zustand und somit unabhängig vom Weg ist. Die Supraleitung wird beschrieben durch die kritische Temperatur T_c und das kritische Magnetfeld $B_c(T)$, das folgendermaßen mit der Temperatur

zusammenhängt:

$$B_c(T) = B_c(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right) . \quad (2.1)$$

Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2.2 dargestellt. Außerhalb des schraffierten Bereichs ist die Supraleitung nicht mehr stabil und bricht zusammen.

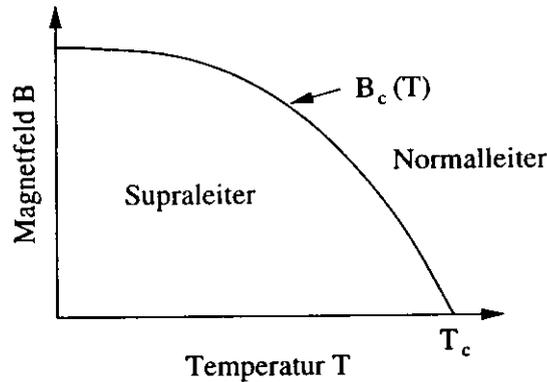


Abbildung 2.2: Phasendiagramm eines Supraleiters: Abhängigkeit des kritischen Magnetfeldes B_c von der kritischen Temperatur T_c

Die thermodynamische Definition des kritischen Magnetfeldes, das mit B_{cth} bezeichnet wird, ergibt sich aus der Differenz der *freien Enthalpien* $G_n(T, B)$ und $G_s(T, B)$ im normal- und supraleitenden Zustand mit dem Molvolumen V :

$$G_n(0, T) - G_s(0, T) = \frac{1}{2\mu_0} V B_{cth}^2 . \quad (2.2)$$

Eine qualitative Beschreibung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes wurde mit den *Londonschen Gleichungen* gegeben, die 1935 von H. und F. London aufgestellt wurden [LL 35]. Sie gingen von dem *Zweiflüssigkeitsmodell* aus, das 1934 von K. Gorter und H. Casimir vorgeschlagen wurde [GC 34]. Unterhalb der kritischen Temperatur T_c existieren supraleitende Elektronen mit der Konzentration n_s und normalleitende Elektronen mit der Konzentration $n_n = n_e - n_s$, wobei n_e die Konzentration der gesamten Elektronen ist. Die Verteilungen sind über das gesamte Volumen konstant und verhalten sich beide wie ideale inkompressible Flüssigkeiten.

Beim Meissner-Ochsenfeld-Effekt zeigt ein zur Oberfläche paralleles Magnetfeld B einen exponentiellen Abfall im Inneren des Supraleiters:

$$B(x) = B(0) e^{-\frac{x}{\lambda_L}} . \quad (2.3)$$

Die charakteristische Größe ist dabei die *Londonsche Eindringtiefe* λ_L :

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (2.4)$$

mit der Elektronenladung e und der Masse m . Die Eindringtiefe liegt im Bereich von 30 bis 200 nm und besitzt eine Temperaturabhängigkeit der Form:

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.5)$$

Eine mikroskopische Beschreibung der Supraleitung stellten 1957 Bardeen, Cooper und Schrieffer [BCS 57] auf. Die Elektronen wechselwirken über quantisierte Gitterschwingungen (*Phononen*) miteinander. Zwei Elektronen mit entgegengesetzten Impulsen und Spins ($\mathbf{p}_\uparrow, -\mathbf{p}_\uparrow$) bilden einen gebundenen, energetisch günstigen Zustand (*Cooper-Paar*). Da der Gesamtspin Null ist, existieren sie in einem kohärenten Zustand und sind über einen mittleren Abstand von 100 bis 1000 nm miteinander korreliert [Buc 94], was durch die *BCS-Kohärenzlänge* ξ_{BCS} beschrieben wird. Die Zustandsdichte der ungepaarten, normalleitenden Elektronen zeigt eine Energielücke von 2Δ um die Fermieenergie ϵ_F , die in der Größenordnung von 10^{-3} eV liegt. Die BCS-Kohärenzlänge ξ_{BCS} :

$$\xi_{\text{BCS}} = \frac{\hbar v_F}{\Delta} \quad (2.6)$$

hängt von der Fermi-Geschwindigkeit v_F und der Energielücke Δ ab.

In der Ginsburg-Landau-Theorie beschreibt die Kohärenzlänge ξ_{GL} die kürzeste Entfernung, über die die Cooperpaardichte n_s variieren kann (Abb. 2.3).

Für die Abschätzung der Grenzflächenenergie in der Oberflächenschicht eines Supraleiters wird ein konstantes Magnetfeld B_{cth} bis in eine Tiefe von λ_L und eine konstante Cooperpaardichte ab ξ_{GL} angenommen. Die aufzuwendende positive Verdrängungsenergie pro Fläche wird bei vollständiger Verdrängung an der Oberfläche um den Betrag $\Delta\epsilon_{\text{mag}}$ erniedrigt, während die freigewordene negative Kondensationsenergie der Cooper-Paare um den Betrag $\Delta\epsilon_{\text{kond}}$ angehoben wird:

$$\Delta\epsilon_{\text{mag}} = -\lambda_L \frac{B_{cth}^2}{2\mu_0} \quad \Delta\epsilon_{\text{kond}} = \xi_{GL} \frac{B_{cth}^2}{2\mu_0}. \quad (2.7)$$

In der Gesamtenergiebilanz mit

$$\epsilon = \Delta\epsilon_{\text{mag}} + \Delta\epsilon_{\text{kond}} = (\xi_{GL} - \lambda_L) \frac{B_{cth}^2}{2\mu_0} \quad (2.8)$$

ist für $\xi_{GL} > \lambda_L$ beim Aufbau einer Grenzschicht Energie nötig, so daß im Supraleiter keine normalleitenden Bereiche entstehen. Für $\xi_{GL} < \lambda_L$ ist es energetisch

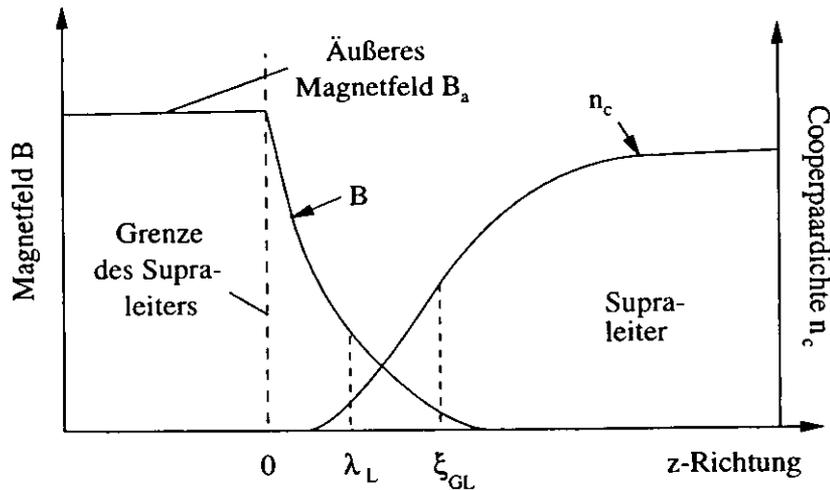


Abbildung 2.3: Örtliche Variation des eindringenden Magnetfeldes B und der Cooperpaardichte n_c in einer Grenzschicht eines Supraleiters über die Londonsche Eindringtiefe λ_L bzw. Kohärenzlänge ξ_{GL}

günstig, daß sich der Supraleiter in supra- und normalleitende Bereiche aufteilt. Das Magnetfeld dringt in den Supraleiter ein und bildet einen *gemischten Zustand*.

In ihrer makroskopischen Theorie gingen V.L. Ginsburg und L.D. Landau 1950 [GL 50] von einer ortsabhängigen Dichte der supraleitenden Elektronen $n_s(\mathbf{r})$ aus, wobei der supraleitende Zustand unter der Annahme eines Ordnungsparameters $\psi(\mathbf{r}) \sim \sqrt{n_s}$ charakterisiert wird. Die Supraleiter werden unter Benutzung des Ginsburg-Landau-Parameters κ

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_{GL}} \quad (2.9)$$

klassifiziert:

$$\text{Supraleiter Typ I} \quad : \quad \kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\text{Supraleiter Typ II} \quad : \quad \kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Zu den Supraleitern von Typ I zählen nahezu alle reinen Metalle, bis auf Niob und Vanadium, die zum Typ II gehören.

2.1 Supraleiter 1. Art

Supraleiter 1. Art, bzw. Typ I, verdrängen unterhalb des kritischen Magnetfeldes B_c ein magnetisches Feld aus ihrem Materialinneren (*Meissner-Phase*). Dieses wird durch Abschirmströme beschrieben, die in Abb. 2.1 dargestellt sind. Sie

kompensieren das Außenfeld im Inneren der stabförmigen Probe vollständig. Der Stab erhält dadurch ein magnetisches Moment m und damit — bezogen auf das Probenvolumen V — eine *Magnetisierung* M :

$$M = \frac{m}{V}. \quad (2.10)$$

Oberhalb des kritischen Magnetfeldes B_c ist die Supraleitung energetisch ungünstig und geht über einen Phasenübergang 1. Ordnung in die Normalleitung über [BCS 57].

Das Magnetfeld B_c entspricht für einen Supraleiter 1. Art dem thermodynamischen kritischen Magnetfeld B_{cth} , das in Gleichung 2.1 als Differenz der *freien Enthalpien* $G_n(T, B)$ und $G_s(T, B)$ im normal- und supraleitenden Zustand definiert worden war. Diese Differenz kann durch die Integration der Magnetisierungskurve berechnet werden (Volumen V):

$$G_n(0, T) - G_s(0, T) = -V \int_0^{B_c} M dB. \quad (2.11)$$

Bei einer vollständigen Verdrängung des magnetischen Feldes aus dem Probeninneren, also idealem Diamagnetismus, gilt:

$$M = -\frac{B}{\mu_0} \quad (2.12)$$

und es folgt Gleichung 2.2.

Abb. 2.4 zeigt die Magnetisierungskurve einer stabförmigen Probe, Abb. 2.5 das entsprechende Innenfeld.

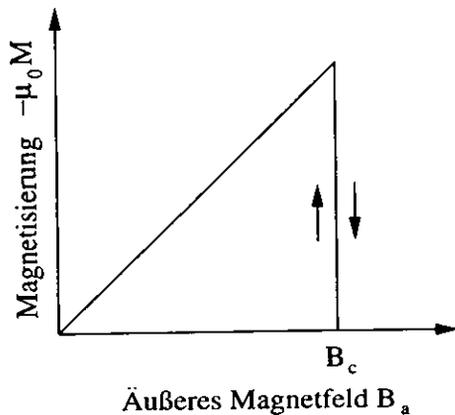


Abbildung 2.4: Magnetisierung einer stabförmigen Probe eines Supraleiters 1. Art

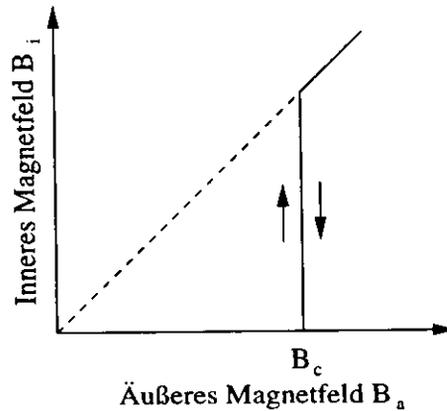


Abbildung 2.5: Magnetfeld im Inneren einer stabförmigen Probe eines Supraleiters 1. Art

2.2 Supraleiter 2. Art

Supraleiter vom Typ II werden quantitativ von der sogenannten GLAG-Theorie beschrieben. Ausgehend von der phänomenologischen Ginsburg-Landau-Theorie war von Abrikosov 1957 eine entsprechende Erweiterung [Abr 57] gegeben worden. Gorkov zeigte schließlich 1959 die Verbindung zur mikroskopischen BCS-Theorie [Gor 59].

Supraleiter 2. Art, bzw. Typ II, besitzen zwei stabile supraleitende Phasen, die jeweils durch kritische Magnetfelder begrenzt werden. Die entsprechende Magnetisierungskurve ist in Abb. 2.6 zu sehen, das dazugehörige Innenfeld im Supraleiter in Abb. 2.7. Unterhalb des unteren kritischen Magnetfeldes B_{c1} entspricht der

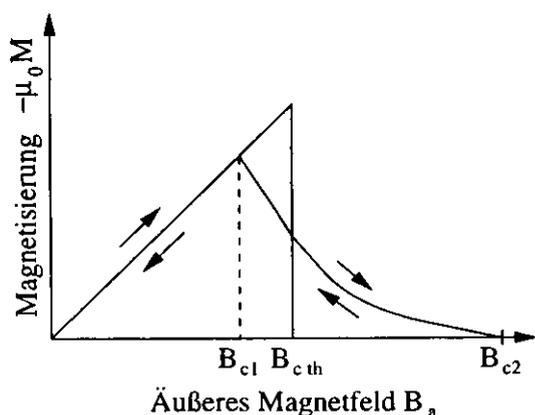


Abbildung 2.6: Magnetisierung einer stabförmigen Probe eines Supraleiters 2. Art

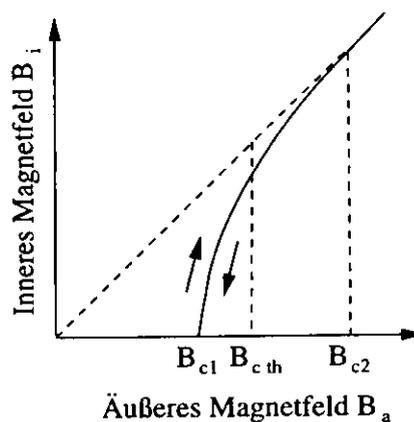


Abbildung 2.7: Magnetfeld im Inneren einer stabförmigen Probe eines Supraleiters 2. Art

Verlauf der Magnetisierungskurve der eines Supraleiters 1. Art, und es liegt eine Meissner-Phase mit idealer Magnetfeldverdrängung vor. Zwischen B_{c1} und dem oberen kritischen Magnetfeld B_{c2} bildet sich die sogenannte *Shubnikov-Phase* oder *Mischphase*. Oberhalb von B_{c2} geht der Supraleiter über einen Phasenübergang 2. Ordnung in die Normalleitung über. Das thermodynamische kritische Magnetfeld B_{cth} ist so definiert, daß die beiden schraffierten Flächen in Abb. 2.6 gleich groß sind. Dieses entspricht nach Gleichung 2.2 und 2.11 einer Integration der Magnetisierung M über das äußere Magnetfeld B und ergibt den Flächeninhalt A_{mag} :

$$A_{mag} = -\mu_0 \int_0^{B_{c2}} M dB = \frac{1}{2} B_{cth}^2(T) \quad . \quad (2.13)$$

Die kritischen Magnetfelder B_{c1} und B_{c2} zeigen ebenso wie B_{cth} (Abb. 2.2) eine Abhängigkeit von der Temperatur. In Abb. 2.8 wird die entsprechende Aufteilung

in Meissner- und Shubnikov-Phase gezeigt. Die Supraleitung existiert in den hell und dunkel schraffierten Bereichen.

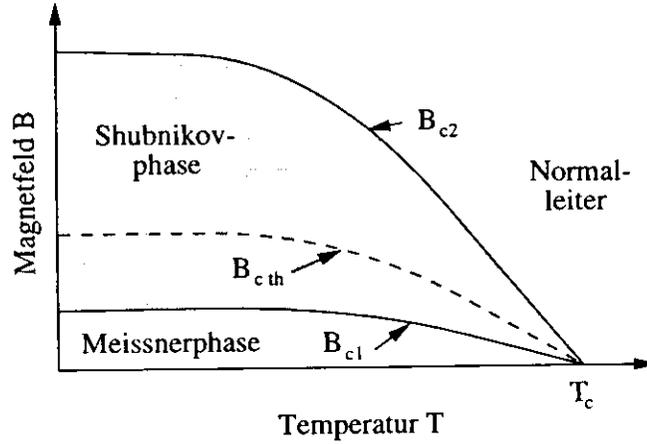


Abbildung 2.8: Phasendiagramm eines Supraleiters 2. Art: Abhängigkeiten der kritischen Magnetfelder B_{c1} , B_{c2} und $B_{c th}$ von der Temperatur mit der Aufteilung in Meissner- und Shubnikov-Phase

A.A. Abrikosov schlug 1957 [Abr 57] als Erklärung für die Shubnikov-Phase vor, daß der magnetische Fluß in Form von *Flußschläuchen* in das Material eindringt (Abb. 2.9), die ein elementares *Flußquant* Φ enthalten:

$$\Phi = \frac{h}{2e} \quad . \quad (2.14)$$

Die Flußquantisierung konnte 1961 von R. Doll und M. Näbauer [DN 61] in München und B.S. Deaver und W.M. Fairbank [DF 61] in Stanford nachgewiesen werden.

K. Maki führte 1965 zusätzlich zum „normalen“ Ginsburg-Landau-Parameter κ die verallgemeinerten Ginsburg-Landau-Parameter κ_1 , κ_2 und κ_3 ein [Mak 65] und stellte dabei folgende Zusammenhänge mit den kritischen Magnetfeldern fest:

$$B_{c2}(T) = \sqrt{2} \kappa_1 B_{c th}(T) \quad (2.15)$$

$$\mu_0 \left. \frac{dM}{dB} \right|_{B_{c2}} = \frac{1}{4\pi \cdot 1.16 (2 \kappa_2^2 - 1)} \quad (2.16)$$

$$B_{c1}(T) = \frac{1}{2 \kappa_3} (\ln \kappa_3 + 0.08) B_{c th}(T) \quad \text{für } \kappa \gg 1 \quad . \quad (2.17)$$

Alle drei Parameter zeigen im Temperaturintervall von 0 K bis T_c ein unterschiedliches Temperaturverhalten, das von T. McConville und B. Serin nachgewiesen wurde [MS 65]:

$$\kappa_2 > \kappa_1 > \kappa_3 > \kappa \quad \text{für } T < T_c \quad . \quad (2.18)$$

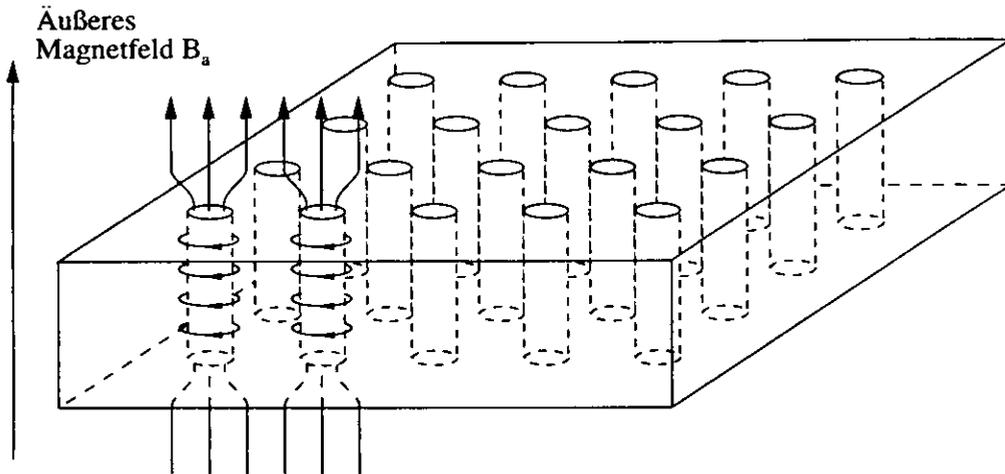


Abbildung 2.9: Ausbildung von Flußschläuchen in einem Supraleiter 2. Art in einem äußeren Magnetfeld $B_a > B_{c1}$

Bei der kritischen Temperatur T_c gehen alle Parameter in den Ginsburg-Landau-Parameter κ über:

$$\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa_3 = \kappa \quad \text{für } T = T_c \quad . \quad (2.19)$$

Ausgehend von der Ginsburg-Landau-Theorie wiesen D. Saint-James und P.G. Gennes 1963 nach [SJG 65], daß selbst oberhalb des thermodynamischen kritischen Magnetfeldes B_{cth} eine Oberflächensupraleitung bis zum kritischen Magnetfeld B_{c3} existieren kann:

$$B_{c3} = \frac{1}{0.59} \sqrt{2} \kappa B_{cth} \quad . \quad (2.20)$$

Für einen Supraleiter Typ II gilt mit den Gleichungen 2.15 und 2.19:

$$B_{c3}(T_c) = 1.695 B_{c2}(T_c) \quad . \quad (2.21)$$

Einen weiteren Zusammenhang zwischen den kritischen Magnetfeldern B_{c2} , B_{c1} , der Eindringtiefe λ und dem Flußquant Φ lieferte M. Tinkham [Tin 63]:

$$B_{c2}(T) = \frac{4\pi}{\Phi} \lambda^2(T) B_c^2(T) \quad . \quad (2.22)$$

Mit den Gleichungen 2.1 und 2.5 ergibt sich:

$$B_{c2}(T) = \frac{4\pi}{\Phi} \lambda^2(0) B_c^2(0) \frac{(1 - (T/T_c)^2)}{(1 + (T/T_c)^2)} \quad . \quad (2.23)$$

Ein Flußschlauch wird von einem Supraström umgeben, der das Magnetfeld des Kerns exponentiell abschwächt. Ein Querschnitt mit dem Verlauf des Magnetfeldes B und der Cooperpaardichte n_c ist in Abb. 2.10 zu sehen. Der Radius des normalleitenden Kerns, in dem die Cooperpaardichte verschwindet, liegt in der Größenordnung der Kohärenzlänge ξ_{GL} . Das durch die Supraströme erzeugte Magnetfeld fällt über die Londonsche Eindringtiefe λ_L ab.

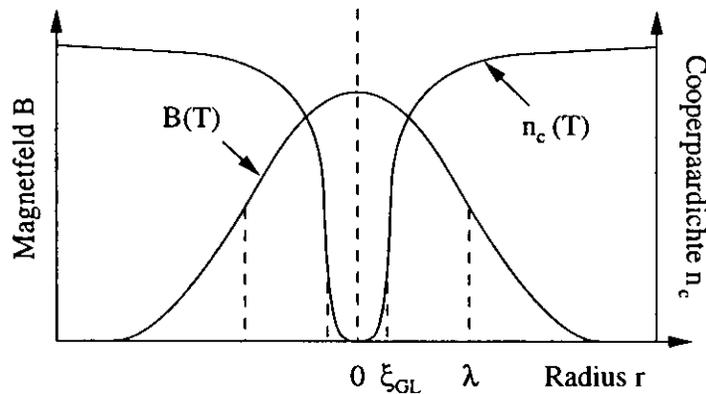


Abbildung 2.10: Verlauf des Magnetfeldes B und der Cooperpaardichte n_c in einem Flußschlauchquerschnitt eines Supraleiters über die Eindringtiefe λ und die Kohärenzlänge ξ_{GL}

Die von A.A. Abrikosov [Abr 57] vorhergesagte Anordnung der Flußschläuche in Form gleichseitiger Dreiecke konnten H. Eßmann und U. Träuble 1967 durch die Dekoration mit magnetischen Teilchen nachweisen [ET 67] (Abb. 2.11).

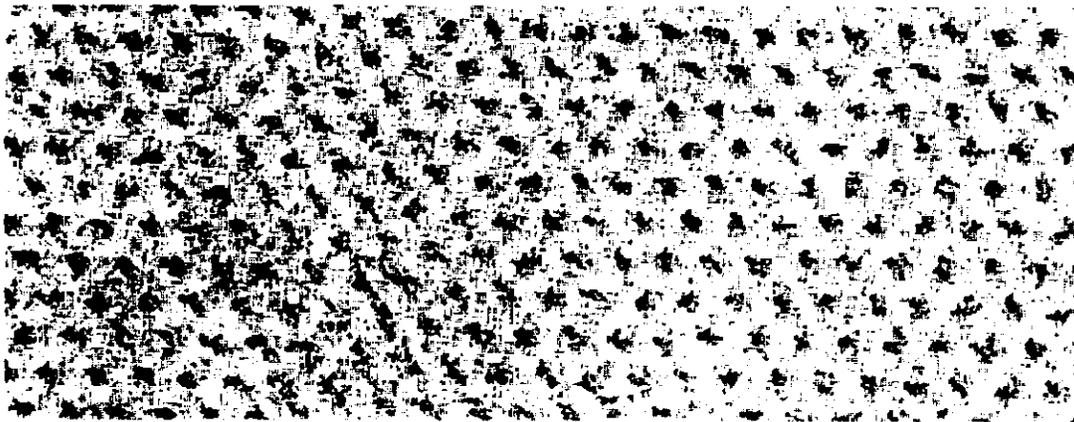


Abbildung 2.11: Anordnung der Flußschläuche in Form gleichseitiger Dreiecke nach H. Eßmann und U. Träuble [ET 67]

Flußschläuche können sich in einem aufgeprägten Strom j im Idealfall aufgrund der Lorentz-Kraft durch den Supraleiter frei bewegen (Abb. 2.12). Diese

Bewegung dissipiert Energie, die in Wärme umgewandelt wird und damit einem elektrischen Widerstand entspricht. Der maximal zulässige aufgeprägte Strom j , der durch den Supraleiter fließen kann, wird durch die kritische Stromdichte j_c begrenzt, die eine Funktion des äußeren Magnetfeldes B_a und der Temperatur T ist.

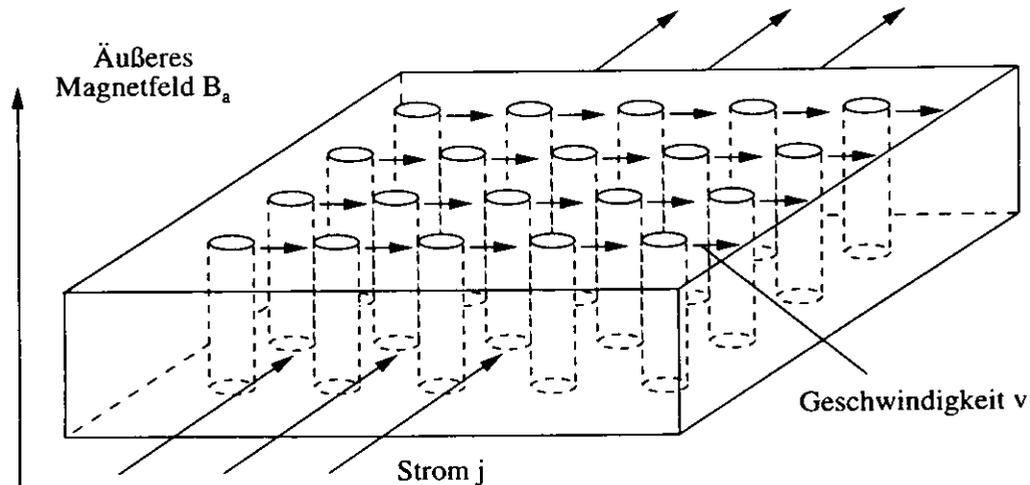


Abbildung 2.12: Wanderung von Flußschläuchen mit einer Geschwindigkeit v in einem Supraleiter, der einem äußeren Magnetfeld B_a und einem aufgeprägten Strom j ausgesetzt ist

2.3 Harte Supraleiter

Bis jetzt ist von idealen homogenen und reinen Supraleitern ausgegangen worden, in dem sich die Flußschläuche frei bewegen können. Es sollen jetzt die Eigenschaften von inhomogenen Materialien betrachtet werden. Reale Supraleiter enthalten selbst in ihrer reinsten Form sogenannte *Fehlstellen* (z.B. Fremdmaterialien) und werden z.B. bei Legierungen *harte* Supraleiter genannt. Mögliche Fehlstellen können zum einen Defekte in der Größe der Kohärenzlänge ξ_{GL} , z.B. Korngrenzen mit ihren Ausscheidungen, zum anderen Gitterversetzungen sein, die z.B. in der Herstellung (Kapitel 5.1) beim Walzen der Bleche bei höheren Temperaturen entstehen können. Die Beweglichkeit der Flußschläuche ist damit stark eingeschränkt und die durch die Flußschlauchwanderung entstehenden Verluste verschwinden. Aus diesem Grund werden harte Supraleiter bevorzugt in supraleitenden Magneten verwendet.

Der Einfluß von Verunreinigungen auf eine Magnetisierungskurve ist Abb. 2.13 zu entnehmen. Von Kurve a, die einen idealen Supraleiter 2. Art darstellt und reversibel durchfahren wird, bis zur Kurve d nehmen die Verunreinigungen zu.

Auffällig dabei ist das diamagnetische Verhalten selbst bei Magnetfeldern oberhalb von B_{c1} mit einer sehr viel höheren absoluten Magnetisierung. Dieses impliziert eine sehr viel höhere Oberflächenstromdichte j als sie für die Magnetfeldverdrängung (*Meissner-Ochenfeld-Effekt*) notwendig wäre. Zudem kann die Kurve nicht mehr reversibel durchfahren werden und zeigt bei $B_a = 0$ eingefrorenen magnetischen Fluß, der mit der Fixierung der Flußschläuche an die Haftstellen erklärt wird („*Flußpinning*“).

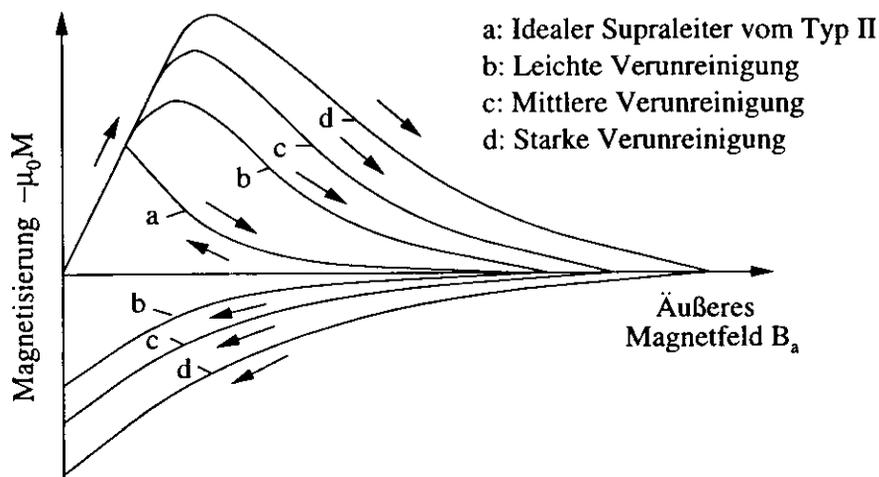


Abbildung 2.13: Unterschiedliche Magnetisierungskurven eines harten Supraleiters mit unterschiedlichen Verunreinigungen

In Abb. 2.14 ist ein Supraleiter 2. Art mit idealem Flußpinning im Vergleich mit einem idealen Supraleiter gezeigt. Die Kurvenform entspricht dem eines Supraleiters vom Typ I, der bis zum oberen kritischen Magnetfeld B_{c2} das äußere kritische Magnetfeld vollständig verdrängt und eine Meissner-Phase zeigt. Beim Herunterfahren des Magnetfeldes zeigt die Magnetisierungskurve dieselbe Steigung wie beim Herauffahren des Feldes, und es bleibt eine Nullmagnetisierung M_0 in der Größe des oberen kritischen Magnetfeldes B_{c2} bestehen:

$$M_0 = -\frac{1}{\mu_0} B_{c2} \quad (2.24)$$

Nach R.H. Kernohan und S.T. Sekula [KS 67] ist die Nullmagnetisierung abhängig von den Probengeometrien und wird für Niob im „*dirty limit*“ mit maximal $\mu_0 M_0 = 300$ mT angegeben.

Ein anschauliches Modell für die Magnetisierung eines harten Supraleiters hat 1962 Bean gegeben (*Modell des kritischen Zustands*) [Bea 62]. Er geht davon aus, daß ein aufgeprägter Strom nur mit der konstanten kritischen Stromdichte $\pm j_c$ fließen kann, wobei die Meissner-Phase ignoriert wird. Abb. 2.15 zeigt den Abfall eines äußeren Magnetfeldes B und die Stromdichteverteilung in einer

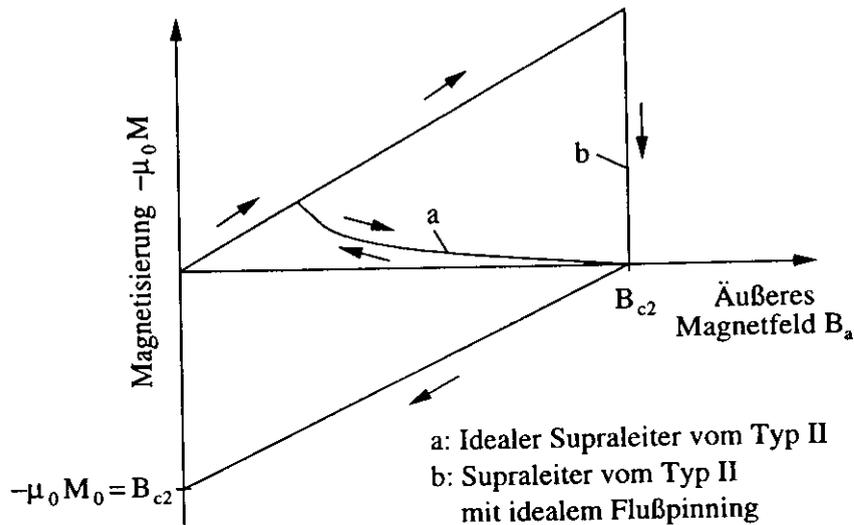


Abbildung 2.14: Magnetisierungskurve eines Supraleiters 2. Art mit idealem Flußpinning

supraleitenden Platte unter Berücksichtigung der Stromrichtung. In den schraffierten Flächen fließen die Ströme aus der Papierebene heraus, in den punktierten hinein. Bei a dringt magnetischer Fluß in das Material teilweise ein, wobei das Probeninnere noch feldfrei ist. Bei einem äußeren Magnetfeld B^* ist die gesamte Platte vollständig mit der kritischen Stromdichte j_c durchsetzt:

$$B^* = \frac{1}{2\mu_0} d j_c \quad (2.25)$$

mit der Dicke d der Probe. Das Magnetfeld fällt erst direkt im Inneren auf Null ab. Es steigt bei einem äußeren Magnetfeld von $2B^*$ auf $B = B^*$ an. Bei einer anschließenden Felderniedrigung werden Abschirmströme mit einem umgekehrten Vorzeichen induziert und wachsen von außen nach innen, so daß sich im Querschnitt mehrere Bereiche mit Stromdichten unterschiedlicher Polarität nebeneinander zeigen (d). Bei e ist das Außenfeld auf Null abgesunken, während im Inneren noch magnetischer Fluß mit umgekehrter Polarität gespeichert ist.

Y.B. Kim et al. [KHS 63] sind bei ihrer Betrachtung von einer magnetfeldabhängigen kritischen Stromdichte j_c ausgegangen:

$$j_c(B) = \frac{\alpha}{B_0 + B} \quad , \quad (2.26)$$

wobei α und B_0 Materialkonstanten sind. Sie konnten für die vier Teilabschnitte einer Magnetisierungskurve — ansteigendes, abfallendes, umgepoltes Magnetfeld und Neukurve — eine gute Beschreibung in Abhängigkeit von den beiden Parametern α und B_0 erreichen.

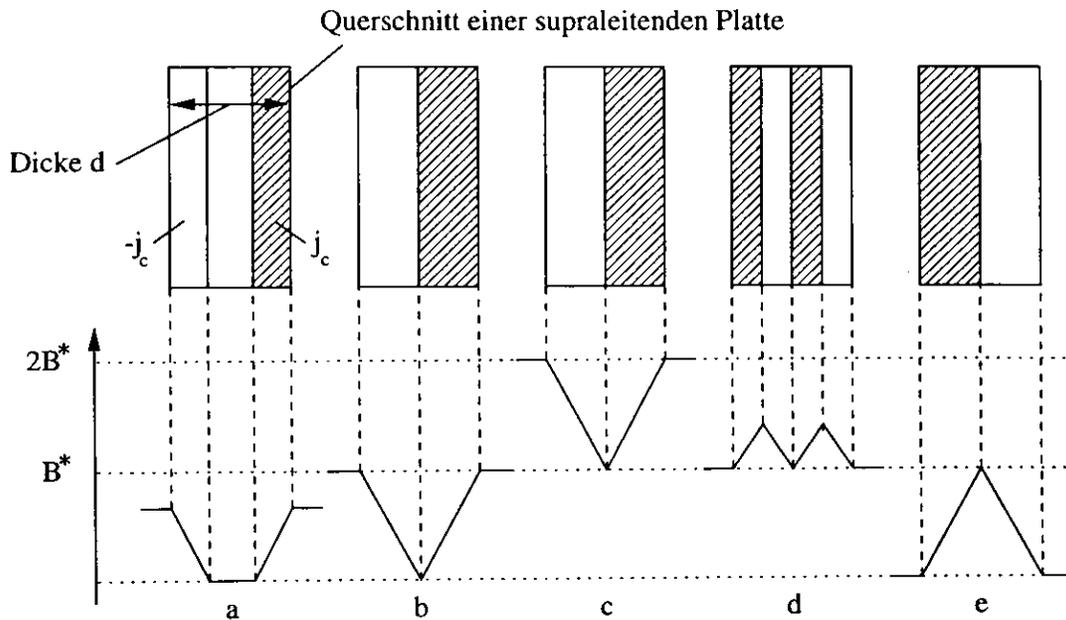


Abbildung 2.15: Beansches Modell für die Magnetisierung eines harten Supraleiters mit dem Magnetfeld B und der kritischen Stromdichte j_c , angewandt auf eine Platte mit der Dicke d (Abbildung nach [MSW 96])

Eine Verfeinerung des Beanschen Modells besteht darin, die Feldabhängigkeit der Stromdichte j zu berücksichtigen, die von Y.B. Kim et al. [KHS 63] (Gleichung 2.26) vorgeschlagen wurde [Sch 97]. Das Modell beruht auf einer rekursiven Berechnung von Magnetfeld B und Stromdichte j in dünnen Schichten, in welche das Probenvolumen aufgeteilt wird und soll am Beispiel eines Zylinders mit dem Radius r erläutert werden. Eine detaillierte Herleitung des Modells wird im Anhang B gegeben:

Zunächst wird ein Rohr mit dem Außenradius r mit der Wandstärke Δx betrachtet. Das äußere Magnetfeld B_a wird von den induzierten Abschirmströmen, die nach Gleichung 2.26 als magnetfeldabhängig angenommen werden, abgeschwächt, so daß am Innenradius des Rohres das innere Magnetfeld B_i auftritt. Dieses wird im nächsten Schritt als Außenfeld eines Rohres mit dem Innenradius $r - \Delta x$ definiert u.s.w., bis das gesamte Volumen berechnet ist. Die Magnetisierung setzt sich jeweils aus den Abschirmströmen in den einzelnen Schichten zusammen. Abb. 2.16 zeigt den Verlauf des Magnetfeldes B und der Stromdichte j in einer zylinderförmigen Probe mit dem Radius r . Im Gegensatz zum Beanschen Modell (Abb. 2.15 c) zeigt das Magnetfeld keinen linearen Verlauf, und auch die Stromdichte ist ortsabhängig. Abb. 2.17 zeigt die nach diesem Modell berechnete Hysteresekurve.

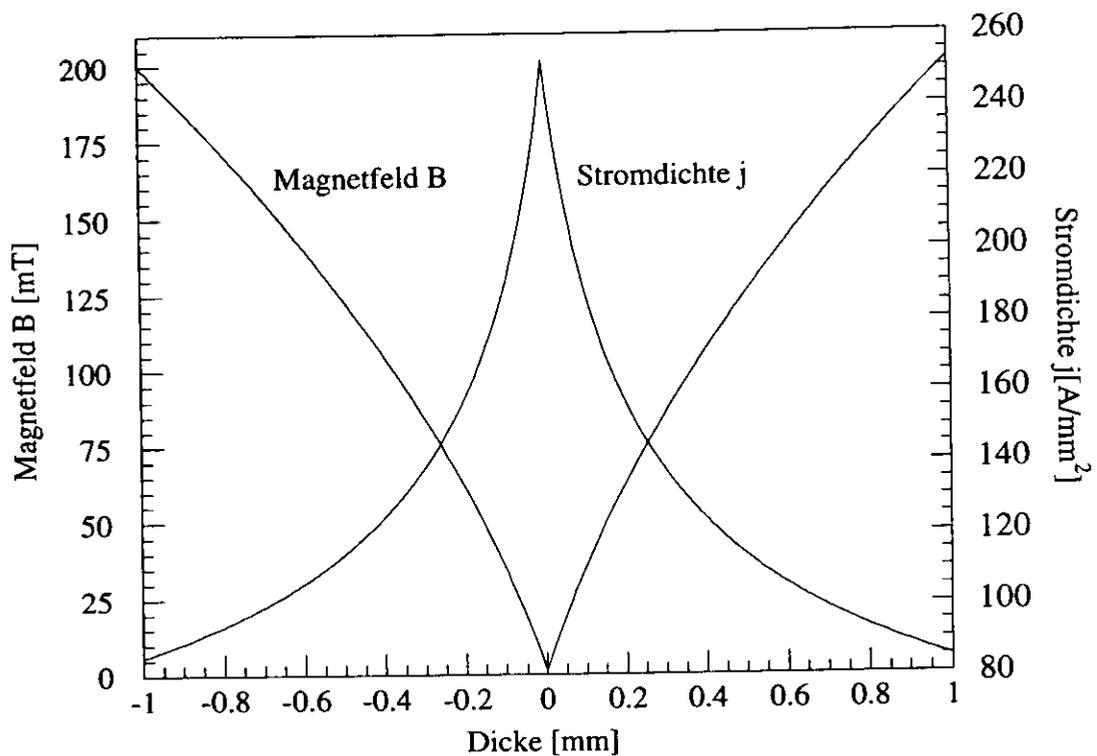


Abbildung 2.16: Verlauf des Magnetfeldes B und der Stromdichte j in einer zylinderförmigen Probe mit dem Radius r nach einer Verfeinerung des Beanschen Modells für die Magnetisierung eines harten Supraleiters unter Berücksichtigung der Feldabhängigkeit der kritischen Stromdichte j_c .

2.4 Restwiderstandsverhältnis RRR

Ein Maß für die Reinheit von Metallen ist das Restwiderstandsverhältnis RRR (residual resistivity ratio), bei dem der spezifische elektrische Gleichstromwiderstand ρ bei Raumtemperatur mit dem Widerstand bei 4.2 K in der Normalleitung verglichen wird:

$$RRR = \frac{\rho(293 \text{ K})}{\rho(4.2 \text{ K})} \quad (2.27)$$

Bei Niob ist eine direkte Messung des elektrischen Widerstandes aufgrund des Überganges in die Supraleitung bei 9.25 K nicht möglich. Zur Bestimmung von $\rho(4.2 \text{ K})$ muß mit einem hinreichend hohen Magnetfeld die Supraleitung zerstört oder aus Messungen oberhalb der Sprungtemperatur extrapoliert werden.

Nach den Matthiessen-Regeln setzt sich der spezifische elektrische Widerstand ρ aus einem temperaturunabhängigen Restwiderstand ρ_{Rest} und einem Wi-

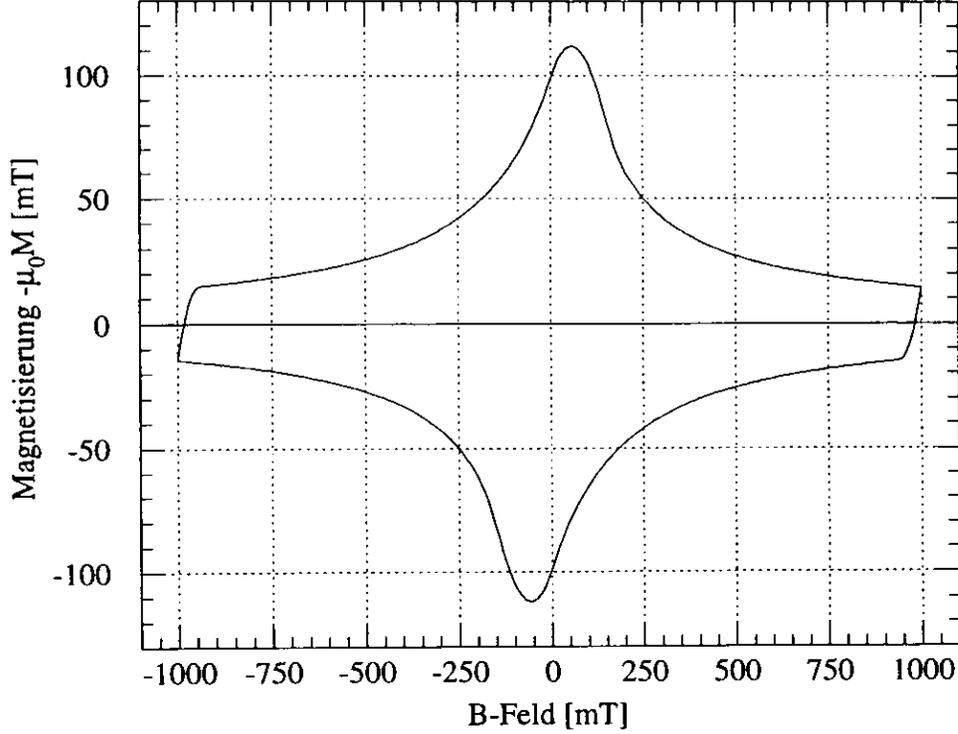


Abbildung 2.17: Hysteresekurve eines harten Supraleiters nach einer Verfeinerung des Beanschen Modells unter Berücksichtigung der Feldabhängigkeit der kritischen Stromdichte j_c

derstand ρ_{Phonon} , der von der Streuung an Phononen verursacht wird, zusammen:

$$\rho(T) = \rho_{\text{Phonon}}(T) + \rho_{\text{Rest}} \quad (2.28)$$

Der Restwiderstand wird hauptsächlich durch die Streuung an Fremdatomen verursacht:

$$\rho_{\text{Rest}} = \sum_i \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta C} \right)_i C_i \quad (2.29)$$

C_i ist die Konzentration der Fremdatome und $\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta C} \right)_i$ ein materialabhängiger Koeffizient. Den größten atomaren Beitrag zum Restwiderstand von Niob liefern Sauerstoff (O), Stickstoff (N) und Kohlenstoff (C). Somit ergibt sich näherungsweise:

$$RRR = \frac{\rho_{\text{Phonon}}(293 \text{ K})}{\rho_{\text{Phonon}}(4.2 \text{ K}) + \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta C} \right)_O C_O + \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta C} \right)_N C_N + \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta C} \right)_C C_C} \quad (2.30)$$

Zum Messen der RRR -Werte wird eine Wirbelstrom-Methode angewendet [SP 95], die sensitiv auf die Oberflächenschicht ist.

2.5 Wirbelströme

In diesem Abschnitt werden magnetische Wechselfelder betrachtet, die parallel zu einem normalleitenden Metallblech stehen und in diesem Wirbelströme induzieren. Kaden [Kad 59] leitete für niederfrequente Felder folgende Wellengleichung für das Magnetfeld B auf der Basis des *normalen Skin-Effektes* her:

$$\nabla^2 \mathbf{B} + k^2 \mathbf{B} = 0 \quad k = \frac{1+i}{\delta} \quad \delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0 \sigma}} \quad (2.31)$$

Hierbei ist k die *Wirbelstromkonstante*, δ die *Skintiefe* und σ die *Leitfähigkeit*. Die Lösung dieser Gleichung lautet:

$$B(x, t) = B_0 e^{-\frac{x}{\delta}} e^{i(\omega t - \frac{x}{\delta})} \quad (2.32)$$

Neben einer exponentiellen Abschwächung des absoluten Magnetfeldes kommt es auch zu einer Phasendrehung.

Nach Gleichung (2.31) geht die Leitfähigkeit σ in die Skintiefe ein. Mit dem Kehrwert der Leitfähigkeit, dem spezifischen Widerstand $\rho = 1/\sigma$, ergibt sich:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0}} \quad (2.33)$$

Mit Hilfe von Gleichung 2.30 kann für die Temperatur von $T = 4.2$ K für die Skintiefe ein Zusammenhang mit dem Restwiderstandsverhältnis RRR gegeben werden:

$$\delta(4.2 \text{ K}) = \sqrt{\frac{2\rho(293 \text{ K})}{\mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0 RRR}} \quad (2.34)$$

Man erwartet gemäß Gleichung 2.32 eine exponentielle Abschwächung der Magnetfeldamplitude B_0 in Abhängigkeit des RRR -Wertes und der Dicke d der Probe bei einer Temperatur von $T = 4.2$ K:

$$B(d, t) = B_0 e^{-x\sqrt{\frac{\mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0 RRR}{2\rho(293 \text{ K})}}} e^{i(\omega t - \frac{x}{\delta})} \sim B_0 e^{-d\sqrt{RRR}} \quad (2.35)$$

Kapitel 3

Supraleitende Hohlraumresonatoren

Zur Beschleunigung von Teilchen werden Hohlraumresonatoren benutzt, in die elektromagnetische Hochfrequenzfelder resonant eingekoppelt werden. In zylindersymmetrischen Strukturen benutzt man die transversal magnetische TM_{010} -Mode, die in der Verteilung innerhalb des Resonators das maximale elektrische Feld¹ E_{peak} auf der Achse und das maximale magnetische Feld B_{peak} am Äquator zeigt.

Die mittlere, effektive Beschleunigungsfeldstärke² E_{acc} , mit der die Teilchen beschleunigt werden, ist gegeben durch:

$$E_{\text{acc}} = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} E(z) \cos\left(\frac{\omega z}{v}\right) dz \quad . \quad (3.1)$$

Dabei ist L die Länge des Resonators, $E(z)$ das elektrische Feld entlang der Strahlachse z , ω die Kreisfrequenz des elektromagnetischen Feldes und $v \approx c$ die Geschwindigkeit der Teilchen.

Eine Limitierung der maximalen Beschleunigungsfeldstärke E_{acc} ist durch das erreichbare maximale magnetische Feld im Resonator gegeben. Der Supraleiter 1. Art (Kapitel 2.1) bleibt in einem *metastabilen* oder *überhitzten* Zustand der Meissner-Phase bis zu dem kritischen Überhitzungsmagnetfeld³ B_{sh} stabil. Bei einem Supraleiter 2. Art (Kapitel 2.2) dringt oberhalb des unteren kritischen Magnetfeldes B_{c1} magnetischer Fluß in Form von Flußschläuchen ein. Die Zeit für deren Bildung beträgt 10^{-6} s [Fli 65] und ist somit groß, verglichen mit der Hochfrequenzperiode von ungefähr 10^{-9} s. Außerdem existiert für solche Flußschläuche eine Oberflächenbarriere.

¹peak (engl.): Spitze

²acc: acceleration; engl.: Beschleunigung

³sh: superheating; engl.: überhitzt

Die Überhitzungsfeldstärke B_{sh} wird in Abhängigkeit des Ginsburg-Landau-Parameters κ beschrieben (Kapitel 2) und kann die jeweiligen kritischen Magnetfelder B_c überschreiten [Pie 88]:

$$B_{sh} \approx 0.75 B_c \quad \text{für } \kappa \gg 1 \quad (3.2)$$

$$B_{sh} \approx 1.2 B_c \quad \text{für } \kappa \approx 1 \quad (3.3)$$

$$B_{sh} \approx \frac{1}{\sqrt{\kappa}} B_c \quad \text{für } \kappa \ll 1 \quad (3.4)$$

Für Niob ist mit einem Ginsburg-Landau-Parameter von $\kappa = 0.78$ [FSS 66] die mittlere Gleichung 3.3 interessant. Die TTF-Resonatoren besitzen ein Verhältnis des maximalen Magnetfeldes B_{peak} zur mittleren elektrischen Feldstärke von $B_{peak}/E_{acc} = 4.2 \frac{\text{mT}}{\text{MV/m}}$ [TC 96]. Bei einem kritischen Magnetfeld von $B_c(T = 0 \text{ K}) \approx 200 \text{ mT}$ ist das maximale Beschleunigungsfeld auf $E_{acc} \approx 50 \text{ MV/m}$ begrenzt. Bei dieser Feldstärke sind die hochfrequenten magnetischen Wechselfelder so hoch, daß die Supraleitung zusammenbricht und der Resonator in den normalleitenden Zustand übergeht. In einzelligen Strukturen sind bisher ca. 40 MV/m erreicht worden, bei neunzelligen ca. 28 MV/m.

Die Begrenzung der maximalen Feldstärke E_{acc} wird in der Praxis wesentlich von drei Phänomenen verursacht [Pie 88]:

- Beim Herunterkühlen von Resonatoren kann magnetischer Fluß (z.B. das Erdmagnetfeld) „eingefroren“ werden, der normalleitende Bereiche hervorruft und dadurch zu einem erhöhten Widerstand und zusätzlichen Verlusten führt. Dieser Effekt kann durch magnetische Abschirmung reduziert werden.
- Im Niob eingeschlossene Fremdkörper oder größere Gebiete mit einem erhöhtem temperaturabhängigen Oberflächenwiderstand $R_S(T)$ verursachen eine lokale Erwärmung, die in einen thermischen Zusammenbruch, einen sogenannten „Quench“, führen kann.
- Aus der inneren Resonatoroberfläche werden durch die hohen elektrischen Felder Elektronen emittiert (*Feldemission*), im Resonator beschleunigt und treffen auf die Innenoberfläche. Die deponierte kinetische Energie führt über den Oberflächenwiderstand $R_S(T)$ zu einer lokalen Erwärmung, wodurch wiederum ein Quench verursacht werden kann. Beim Auftreffen werden Sekundärelektronen und γ -Strahlung emittiert, wobei es zu einer lawinenartigen Vervielfachung (*resonante Sekundäremission* oder „*multipacting*“) und damit zu einem weiteren Energieverlust im Resonator kommen kann [OS 95].

Ein Maß für die Qualität eines Resonators ist die Güte Q_0 :

$$Q_0 = \frac{\omega U}{P_{\text{diss}}} \quad (3.5)$$

Hierbei ist U die gespeicherte Energie, ω die Kreisfrequenz und P_{diss} die dissipierte Leistung, die proportional zum gemittelten Oberflächenwiderstand R_S ist:

$$P_{\text{diss}} = \frac{R_S}{2\mu_0^2} \int_A B_{\parallel}^2 dA \quad . \quad (3.6)$$

B_{\parallel} ist die Tangentialkomponente des magnetischen Feldes B an der Oberfläche A . Der Oberflächenwiderstand R_S setzt sich aus zwei Anteilen zusammen :

$$R_S(T) = R_{\text{BCS}}(T) + R_{\text{res}} \quad . \quad (3.7)$$

Der Anteil R_{BCS} ergibt sich aus der BCS-Theorie. Der ortsabhängige Restwiderstand R_{res} ist unterhalb der Temperatur von $T = \frac{1}{2}T_c$ [Hal 97] nahezu temperaturunabhängig und kann durch normalleitende Defekte oder eingefrorenen magnetischen Fluß entstehen.

Abb. 3.1 zeigt die Güte Q in Abhängigkeit der mittleren elektrischen Feldstärke E_{acc} des bisher besten supraleitenden neunzelligen Resonators C21. Die maximale Beschleunigungsspannung für den ungeglühten Zustand beträgt $E_{\text{acc}} = 17$ MV/m und konnte nach der Wärmebehandlung bei 800°C auf $E_{\text{acc}} = 22$ MV/m gesteigert werden. Nach der 1400°C -Wärmebehandlung ist die Güte zunächst unabhängig von der Beschleunigungsfeldstärke und zeigt bei $E_{\text{acc}} = 22$ MV/m einen exponentiellen Abfall, der durch Feldemission verursacht wird. Die maximal erreichte Feldstärke beträgt $E_{\text{acc}} = 29$ MV/m, oberhalb derer die Supraleitung zusammenbricht.

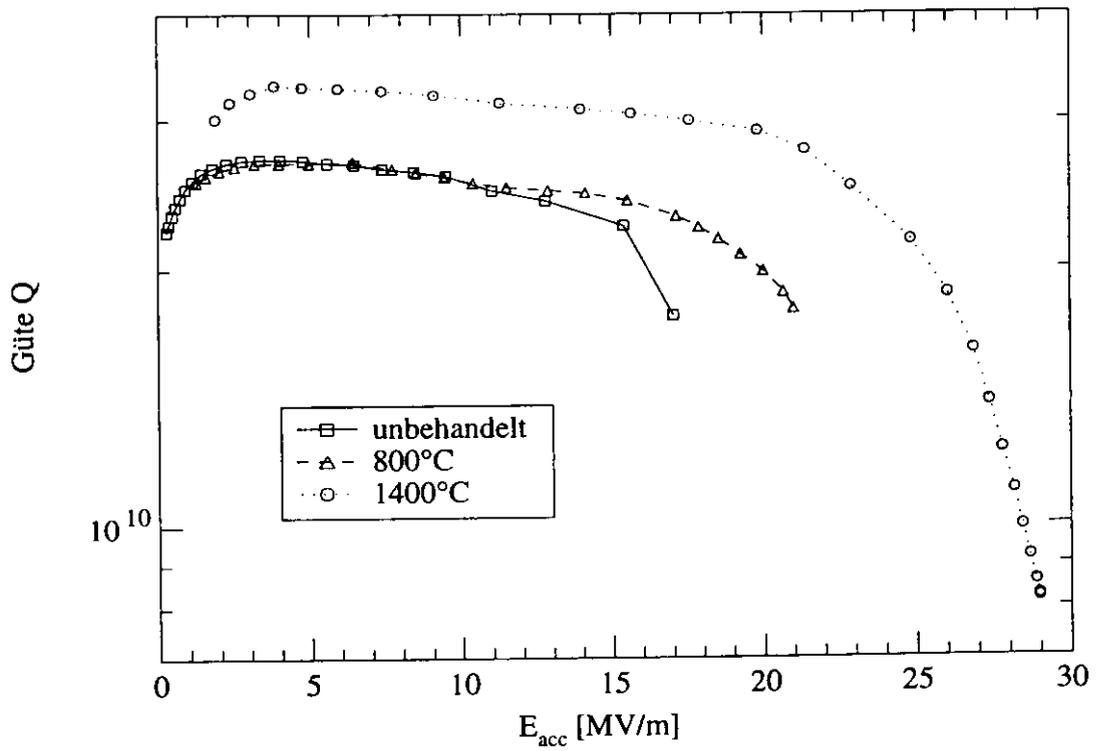


Abbildung 3.1: Güte Q in Abhängigkeit der mittleren Beschleunigungsfeldstärke E_{acc} des TESLA-Resonators C21 nach verschiedenen Präparationsschritten

Kapitel 4

Meßmethoden und Meßapparatur

In diesem Kapitel werden zunächst die Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen vorgestellt, mit denen Materialeigenschaften von Niobproben ermittelt werden können.

Des weiteren werden wichtige Prinzipien der benutzten Geräte erläutert, die für die Messung relevant sind. Es folgt eine Skizzierung des gesamten Meßaufbaus mit dem eingebauten automatischen Ablauf und der Beschreibung des Kryostaten. Zum Schluß wird das Softwarepaket vorgestellt, mit dem die Steuerung und Auswertung der Messung erfolgt.

4.1 Meßmethoden

4.1.1 Magnetisierungsmessung

Mit Magnetisierungsmessungen können die kritischen Magnetfelder B_{cth} , B_{c1} und B_{c2} , die verallgemeinerten Ginsburg-Landau-Parameter κ_1 und κ_2 und Hystereseeigenschaften des supraleitenden Niobs unterhalb der kritischen Temperatur $T_c = 9.25$ K bestimmt werden.

Das verwendete Meßprinzip ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die Niobprobe wird in einem äußeren Gleichstrommagnetfeld magnetisiert und durch die zwei gegenläufig gewickelten Induktionsspulen bewegt. Aufgrund der Änderung des magnetischen Flusses werden Spannungen in den Spulen induziert, die mit einem Integrator gemessen werden.

Zur Messung einer Magnetisierungskurve wird das äußere Gleichstrommagnetfeld von Null bis über das obere kritische Magnetfeld B_{c2} hoch- und wieder heruntergefahren. Der Zyklus wird bei umgepoltem Feld wiederholt, so daß man eine Magnetisierungskurve erhält, die für einen idealen Supraleiter vom Typ II in Abb. 2.6 und für verunreinigte oder harte Supraleiter in Abb. 2.13 gezeigt ist.

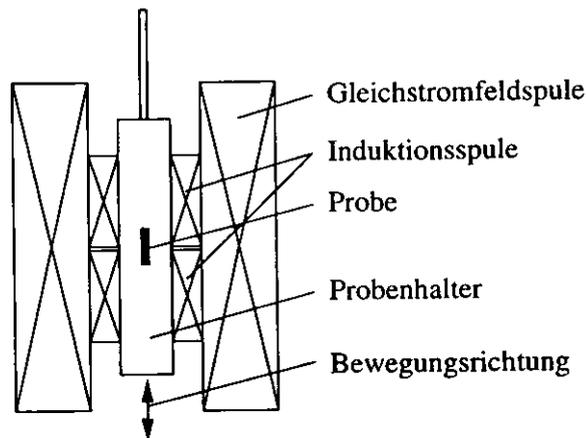


Abbildung 4.1: Aufbau der Magnetisierungsmessung

Der Zusammenhang zwischen der in einer Spule induzierten Spannung und der Magnetisierung des Niobs wird im folgenden erklärt.

Nach dem Induktionsgesetz

$$U_{ind} = -n \frac{d\Phi}{dt} \quad (4.1)$$

wird in einer Spule mit der Windungszahl n die Spannung U_{ind} induziert, die proportional zur Änderung des magnetischen Flusses Φ ist. Dieser ist definiert als

$$\Phi = \int \mathbf{B} dA \quad (4.2)$$

mit dem Magnetfeld B und der von diesem durchsetzten Fläche A . Das äußere Gleichstrommagnetfeld wird während der Messung konstant gehalten und trägt somit nicht zur induzierten Spannung bei. In der Supraleitung zeigt Niob in einem äußeren Magnetfeld ein diamagnetisches Verhalten mit der Magnetisierung M und erzeugt ein zum Außenfeld gegenpoliges Magnetfeld B mit

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{M} \quad (4.3)$$

Die Spule wird somit mit dem magnetischen Fluß der Niob-Probe

$$\Phi = \mu_0 A_{Probe} M \quad (4.4)$$

durchsetzt. A_{Probe} ist der Probenquerschnitt, der senkrecht zur Spulenachse steht. Die in den Spulen induzierte Spannung wird durch die Flußänderung bewirkt, die einzig durch die Bewegung der Niobprobe durch die Induktionsspulen verursacht wird. Eine zeitliche Integration der induzierten Spannung U_{ind} über das gesamte

Meßintervall t_{mess} mit Hilfe eines Integrators liefert die Magnetisierung M des Niobs:

$$M = -\frac{1}{\mu_0 n A_{\text{Probe}}} \int_0^{t_{\text{mess}}} U_{\text{ind}}(t) dt \quad .w \quad (4.5)$$

Ein prinzipielles Meßsignal des hier gewählten Aufbaus mit zwei Induktionsspulen ist in Abb. 4.2 zu sehen. Die magnetisierte Probe wird durch die erste Induktionsspule bewegt und induziert eine zeitabhängige Spannung. Dasselbe geschieht zeitlich versetzt in der zweiten Spule. Die induzierte Spannung ist aufgrund der Gegenläufigkeit der Wicklungen entgegengesetzt gepolt und im Idealfall gleich groß. Mit einem digitalen Integrator wird das gesamte Meßintervall von $t_{\text{mess}} = 300$ ms in $N = 300$ Abschnitte mit einer Länge von $\Delta t = 1$ ms unterteilt, die jeweils einzeln integriert und anschließend summiert werden. Nach Gleichung 4.1 gilt für den magnetischen Fluß Φ in einem dieser Intervalle nach der Zeit $t = n \cdot \Delta t$:

$$\Phi(n \cdot \Delta t) = \sum_{i=1}^n \int_{(i-1)\Delta t}^{i\Delta t} U(t) dt \quad n = 1, \dots, N = 300 \quad . \quad (4.6)$$

Der nicht normierte Magnetisierungswert wird als der Mittelwert der beiden Absolutwerte von Minimum und Maximum des magnetischen Flusses ermittelt.

Der gesamte Meßaufbau besteht aus einer Feldspule, zwei in Reihe geschalteten Induktionsspulen, deren Wicklungen gegenläufig sind, und einem Preßluftzylinder, der die Probe in einem Probenhalter durch die Induktionsspulen bewegt.

Die Feldspule mit einer Gesamtlänge von 200 mm hat 1200 Windungen aus Niob-Titan-Drähten, die in 6 Lagen auf ein GFK¹-Rohr mit einem Außendurchmesser von 40 mm und 2 mm Wandstärke gewickelt sind. Die einzelnen Lagen sind durch ein Glasfaserband gegeneinander isoliert und mit Epoxidharz verklebt. Abb. 4.3 veranschaulicht den Aufbau.

Die Induktionsspulen mit jeweils 10000 Windungen sind auf einem gemeinsamen 50 mm langen Spulenkörper (Abb. 4.4) mit einem Innendurchmesser von 10 mm gegenläufig gewickelt. Der Spulendraht ist 60 μm dick. Durch die Gegenläufigkeit der Spulenwindungen werden äußere Einflüsse, wie z.B. Instabilität des äußeren Gleichstromfeldes, äußere Störwechselfelder oder mechanische Schwingung der Spulen und der Probe, kompensiert, da diese Störungen in beiden Spulen Spannungen mit gleicher Amplitude und unterschiedlicher Polarität induzieren.

Der Probenhalter ist aus Polypropylen mit einer Länge von 100 mm und einem Durchmesser von 10 mm gefertigt. Über einen angestifteten GFK-Stab wird er mit einer Madenschraube an die Aluminiumstange geschraubt, die mit dem Preßluftzylinder verbunden ist.

¹GFK: Glasfaserverstärkter Kunststoff

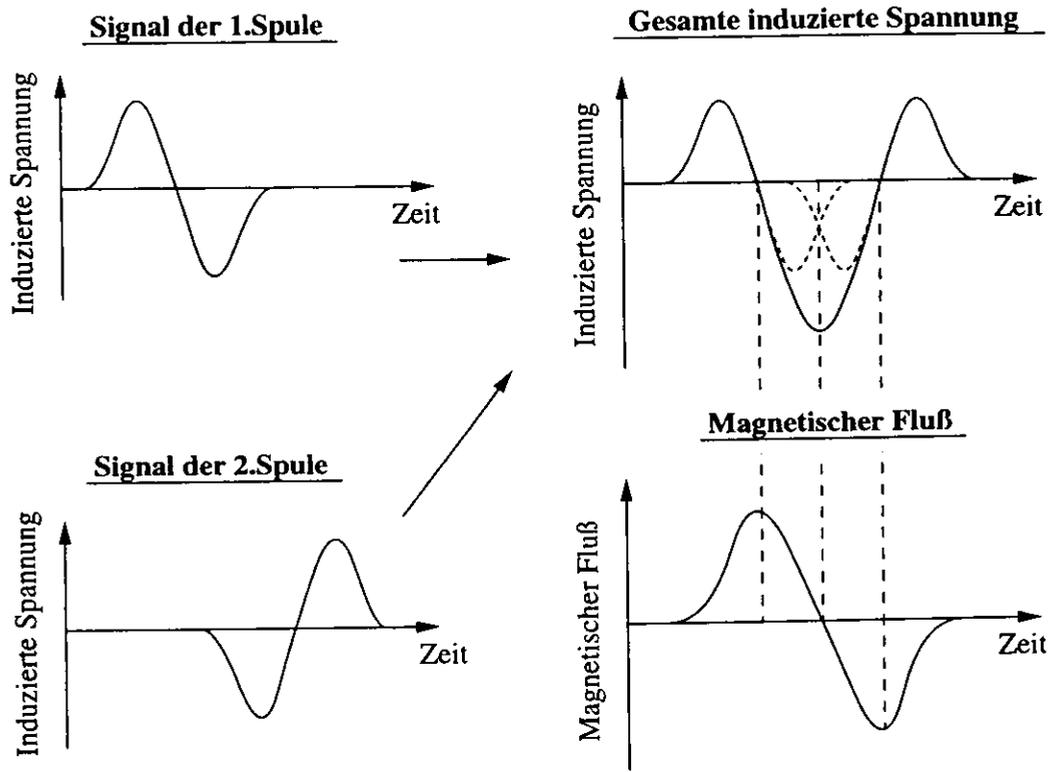


Abbildung 4.2: Prinzipielles Meßsignal der Magnetisierungsmessung

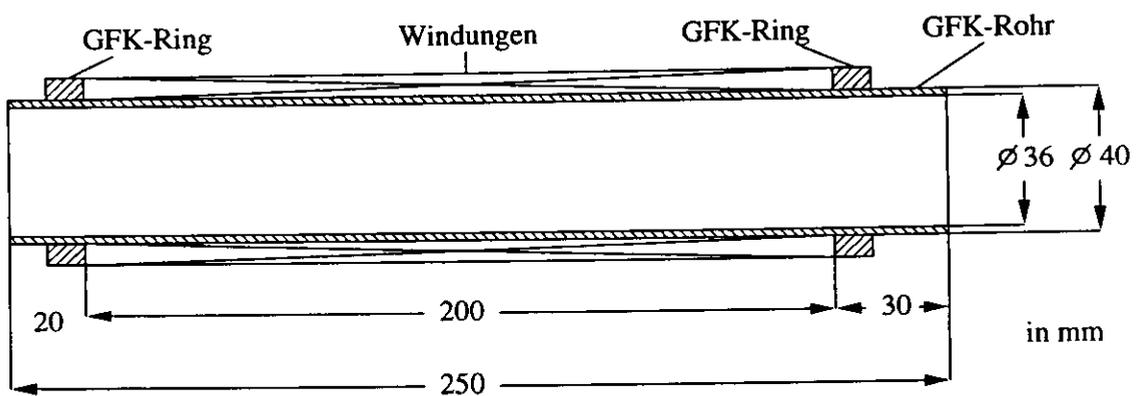


Abbildung 4.3: Wickelkörper der supraleitenden Gleichstromspulen

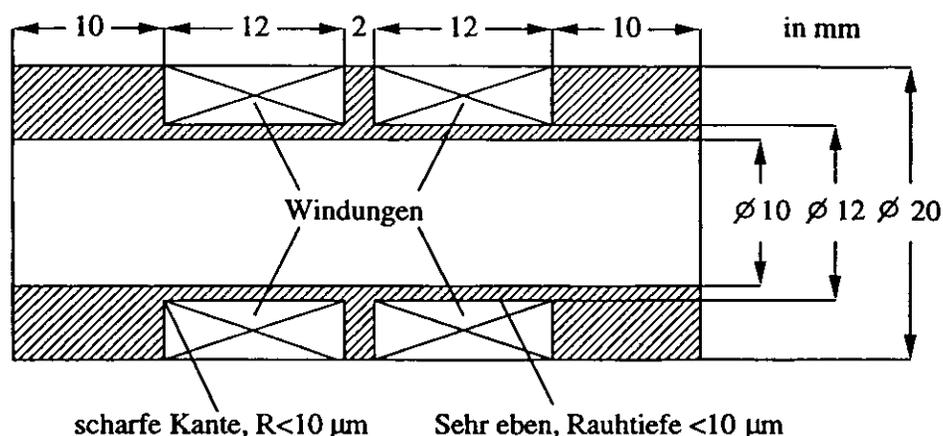


Abbildung 4.4: Wickelkörper der Induktionsspulen der Magnetisierungsmessung

Zum Bewegen der Probe wird ein Preßluftzylinder der Firma FESTO (Typ: DSN-25-50PPV) benutzt, der bis zu einem Betriebsdruck von maximal 10 bar ausgelegt ist und mit ca. 8 bar Preßluft betrieben wird. Der gesamte Bewegungsweg ist auf 50 mm festgelegt. In der bisherigen Meßzeit von $1\frac{1}{2}$ Jahren mit insgesamt ca. 15000 Bewegungen gab es keine Fehlfunktionen.

Für die supraleitende Feldspule wurde mit einer Hallsonde bei Raumtemperatur eine Feldstärke in Abhängigkeit vom Strom von 7.33 ± 0.07 mT/A gemessen und stimmt mit dem berechneten Wert von 7.69 ± 0.07 mT/A auf 4.9 % überein. Der Widerstand bei Raumtemperatur beträgt $R = 9.2 \Omega$.

Durch den Meßbereich des Integrators ist die maximal meßbare induzierte Spannung auf 5 V begrenzt. Die Geschwindigkeit, mit der die Probe durch die Induktionsspulen bewegt wurde, wurde mit dem Preßluftzylinder so eingestellt, daß die induzierte Spannung 5 V nicht überschritt.

In einer Leermessung ohne Probe wurde die induzierte Spannung gemessen, um so den Einfluß der Bewegung des Probenhalters zu untersuchen. Es zeigte sich bis zu einem äußeren Magnetfeld von $B_a = 700$ mT im Rahmen der Meßgenauigkeit kein signifikantes Signal. Es kann also davon ausgegangen werden, daß alle Bauteile, wie z.B. der Probenhalter, unmagnetisch sind und das Meßsignal nicht verfälschen.

4.1.2 Suszeptibilitätsmessung

Mit der Suszeptibilitätsmessung können die kritischen Magnetfeld B_{c2} und B_{c3} bestimmt werden. Zudem kann bei einer entsprechenden Eichung das Restwiderstandsverhältnis RRR ermittelt werden.

E. Maxwell und M. Strongin [MM 63] konnten in ihrer Arbeit zeigen, daß sich die magnetische *Suszeptibilität* χ , die in der komplexen Schreibweise mit dem Realteil

χ_r und dem Imaginärteil χ_i als

$$\chi = \chi_r + i \chi_i = \frac{1}{2\pi} \left(1 - \frac{2 J_1(ak)}{a k J_0(ak)} \right) \quad k = (1 - i) \frac{1}{\delta} \quad (4.7)$$

mit den Besselfunktionen J_0 und J_1 , Zylinderradius a und Skintiefe δ (Gleichung 2.33) dargestellt wird.

Wenn ein Material einem Wechsellmagnetfeld ausgesetzt ist, kann mit der in einer Nachweisspule induzierten Spannung die beiden Anteile χ_r und χ_i der Suszeptibilität gemessen werden.

Der Suszeptibilitätsmeßaufbau ist in Abb. 4.5 dargestellt. Er besteht aus einer Erreger- und einer Nachweisspule, die sich in einer äußeren Gleichstromfeldspule (nicht eingezeichnet) befindet. Erreger- und Gleichstrommagnetfeld stehen senkrecht zueinander.

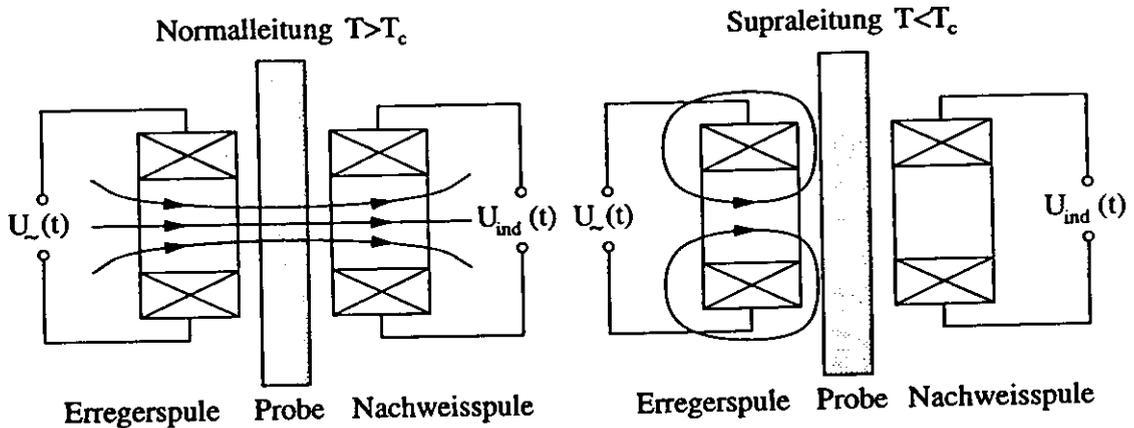


Abbildung 4.5: Aufbau der Suszeptibilitätsmessung mit dem Verlauf des Erregermagnetfeldes ober- und unterhalb der kritischen Temperatur T_c (Abbildung nach [Mah 89])

Durch die Erregerpule fließt ein Wechselstrom, wodurch ein Magnetfeld senkrecht zur Probenoberfläche erzeugt wird. Die Nachweisspule befindet sich auf der gegenüberliegenden Seite der Probe. Die induzierte Spannung wird mit einem Lock-in-Verstärker (Anhang C.2) gemessen. Im supraleitenden Zustand sollte bei einer unendlich großen Probe kein Signal in der Nachweisspule meßbar sein. Die äußeren Magnetfelder werden durch die induzierten Abschirmströme, die bis zum oberen kritischen Magnetfeld B_{c2} und in einer dünnen Oberschicht bis zum kritischen Magnetfeld B_{c3} existieren, aus dem Magnetfeldinneren verdrängt (*Meissner-Ochsenfeld-Effekt*). Das Erregermagnetfeld wird durch die Probe idealerweise vollständig abgeschirmt (Abb. 4.5). Bei hohen äußeren Feldern, die mit der Gleichstromspule erzeugt werden, geht das Niob in den normalleitenden Zustand über, in dem die Magnetfelder nicht mehr vollständig abgeschirmt werden

und das Probeninnere durchdringen, so daß in der Nachweisspule ein induziertes Signal meßbar ist. Aufgrund der endlichen Ausdehnung der Probe ergibt sich durch den Streufluß auch in der Supraleitung ein Meßsignal. Eine prinzipielle Meßkurve zeigt Abb. 4.6.

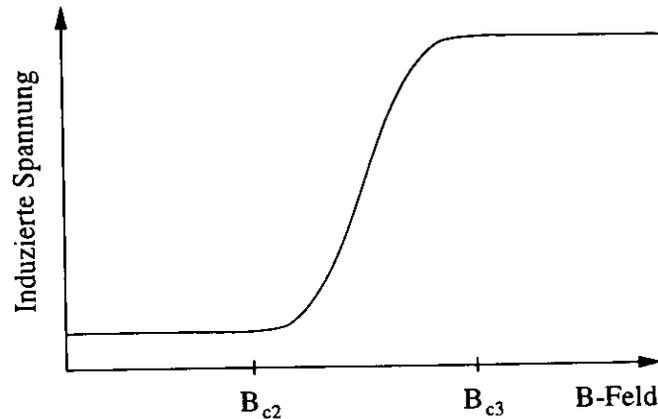


Abbildung 4.6: Prinzipielles Meßsignal der Suszeptibilitätsmessung

Der Spulenkörper der Feldspule hat denselben Aufbau wie derjenige aus der Magnetisierungsmessung. Die insgesamt 3600 Windungen sind in 18 Lagen aufgebracht. Die Erreger- und Nachweisspule haben bei einem Innendurchmesser von 5 mm jeweils 800 Windungen und sind aus einem $60 \mu\text{m}$ dicken Kupferlackdraht hergestellt worden. Eine CAD²-Zeichnung der Spulenkörper ist als Abb. 4.7 zu sehen. Links ist die Nachweisspule mit einer Länge von 5 mm abgebildet, rechts die Erregerspule mit einer Länge von 8 mm. Durch die größere Länge der Erregerspule wird gewährleistet, daß wenig Streufluß um die Probe herumgeht, da der Spulendurchmesser kleiner als die Probe ist. Durch die kürzere Länge der Nachweisspule wird der Einfluß des Streuflusses minimiert, wodurch im Idealfall nur das Magnetfeld direkt auf der Rückseite der Probe gemessen wird.

Die Erreger- und die Nachweisspule sind in einem gemeinsamen Zylinderkörper mit einem Durchmesser von 36 mm und einer Höhe von 30 mm eingebaut (Abb. 4.8), wodurch ein mechanisches Schwingen relativ zueinander verhindert wird. Die Probe befindet sich in einem Schlitz zwischen den beiden Spulen und wird durch eine Schraube seitlich gehalten. Der ganze Aufbau wird in die Mitte der Feldspule geschoben, so daß das Gleichstrommagnetfeld senkrecht zum Erregerfeld steht.

Zur Überprüfung der Meßapparatur wurde eine Leermessung ohne Probe bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$ in einem äußeren Magnetfeld bis $B_a = 2 \text{ T}$ durchgeführt, um mögliche Störeffekte, wie z.B. Resonanzschwingungen der Erreger- und der Nachweisspule in dem äußeren Gleichstrommagnetfeld, auszuschließen. In Abb. 4.9 werden die induzierte Spannung und Phase in Abhängigkeit

²CAD: Computer aided design; engl.: Computerunterstütztes Zeichnen

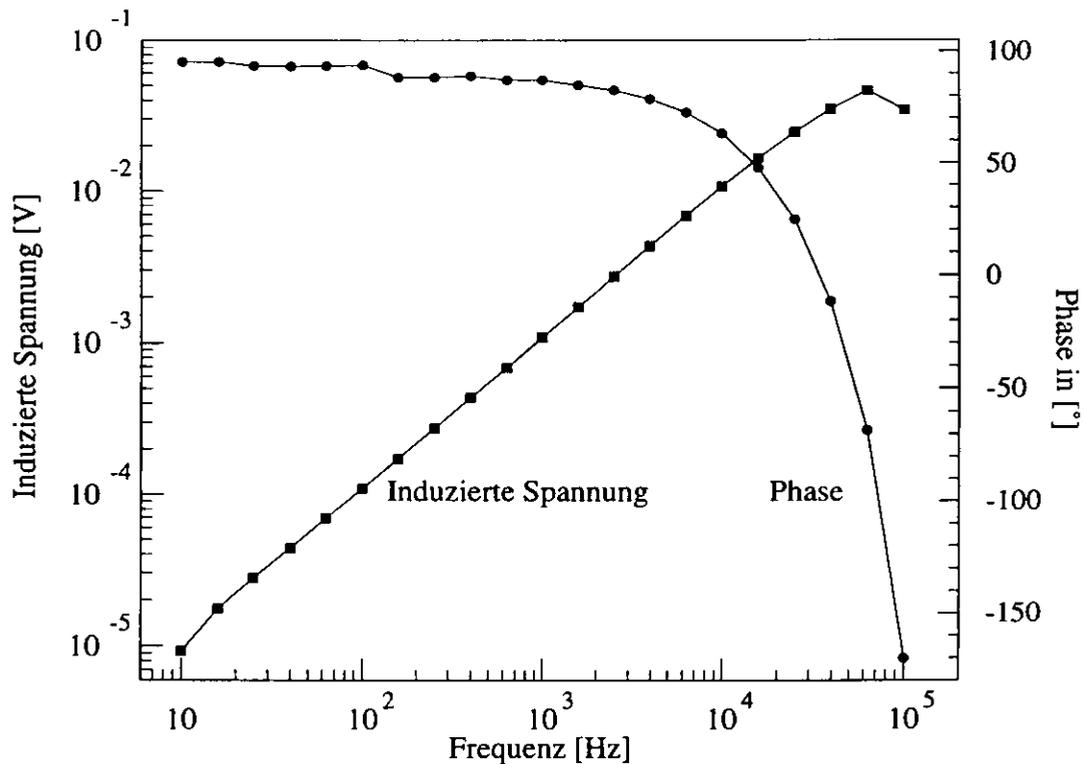


Abbildung 4.9: Induzierte Spannung und Phase der Suszeptibilitätsmessung in Abhängigkeit von der Erregerfrequenz bei einer Temperatur von $T = 4.3 \text{ K}$ und einem Erregermagnetfeld von $B_e = 9.6 \mu\text{T}$

des Lock-in-Verstärkers. In beiden Kreisen sind Spannung und Strom annähernd phasengleich.

Die Phase von 90° bei kleinen Frequenzen kann man dadurch erklären, daß das in der Erregerspule erzeugte Magnetfeld phasengleich mit der angelegten Wechselspannung ist. Das induzierte Signal zeigt dazu — durch das Induktionsgesetz — eine Phasenverschiebung von 90° . Der kleine Phasensprung bei 200 Hz wurde durch einen anderen Meßbereich des Lock-in-Verstärkers verursacht. In der Phasendrehung bei hohen Frequenzen kommt der vorherrschende komplexe Widerstand zum Vorschein.

In Abb. 4.10 ist die induzierte Spannung ohne Probe in Abhängigkeit von dem äußeren Gleichstrommagnetfeld aufgetragen. Für die unterschiedlichen Erregungsmagnetfelder zeigt sich keine Abhängigkeit von dem äußeren Gleichstrommagnetfeld bis $B_a = 2 \text{ T}$. Relative Schwingungen zwischen der Erreger- und der Nachweisspule können ausgeschlossen werden. Für die supraleitende Feldspule des äußeren Gleichstrommagnetfeldes wurde eine Feldstärke in Abhängigkeit vom Strom von $20.16 \pm 0.20 \text{ mT/A}$ gemessen und stimmt mit dem berechne-

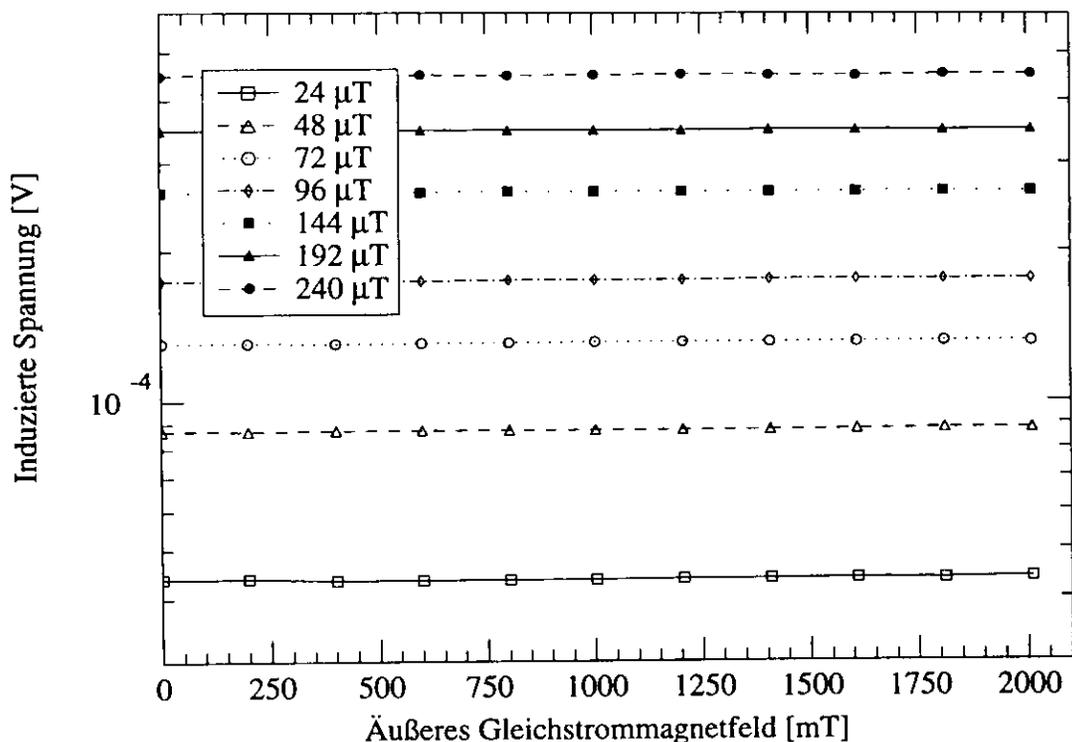


Abbildung 4.10: Induzierte Spannung in der Nachweisspule der Suszeptibilitätsmessung ohne Probe in Abhängigkeit vom äußeren Gleichstrommagnetfeld und von verschiedenen Erregermagnetfeldern bei einer Temperatur von $T = 4.3$ K und einer Erregerfrequenz von $f_e = 158$ Hz

ten Wert von 21.13 ± 0.20 mT/A bis auf 4.8 % überein. Der Widerstand bei Raumtemperatur beträgt $R = 29.2 \Omega$.

4.2 Meßaufbau

Für die Datenaufnahme, Kontrolle und Steuerung der Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessung stehen verschiedene Geräte zur Verfügung. Dabei wurde großer Wert auf die Automatisierung des Meßablaufes gelegt. Einen schematischen Überblick vermittelt Abb. 4.11.

Computer

Als zentrale Steuereinheit wird ein Personal-Computer (PC) mit einem 486-Prozessor und einem Hauptspeicher von 16 MByte benutzt, der über die GPIB-

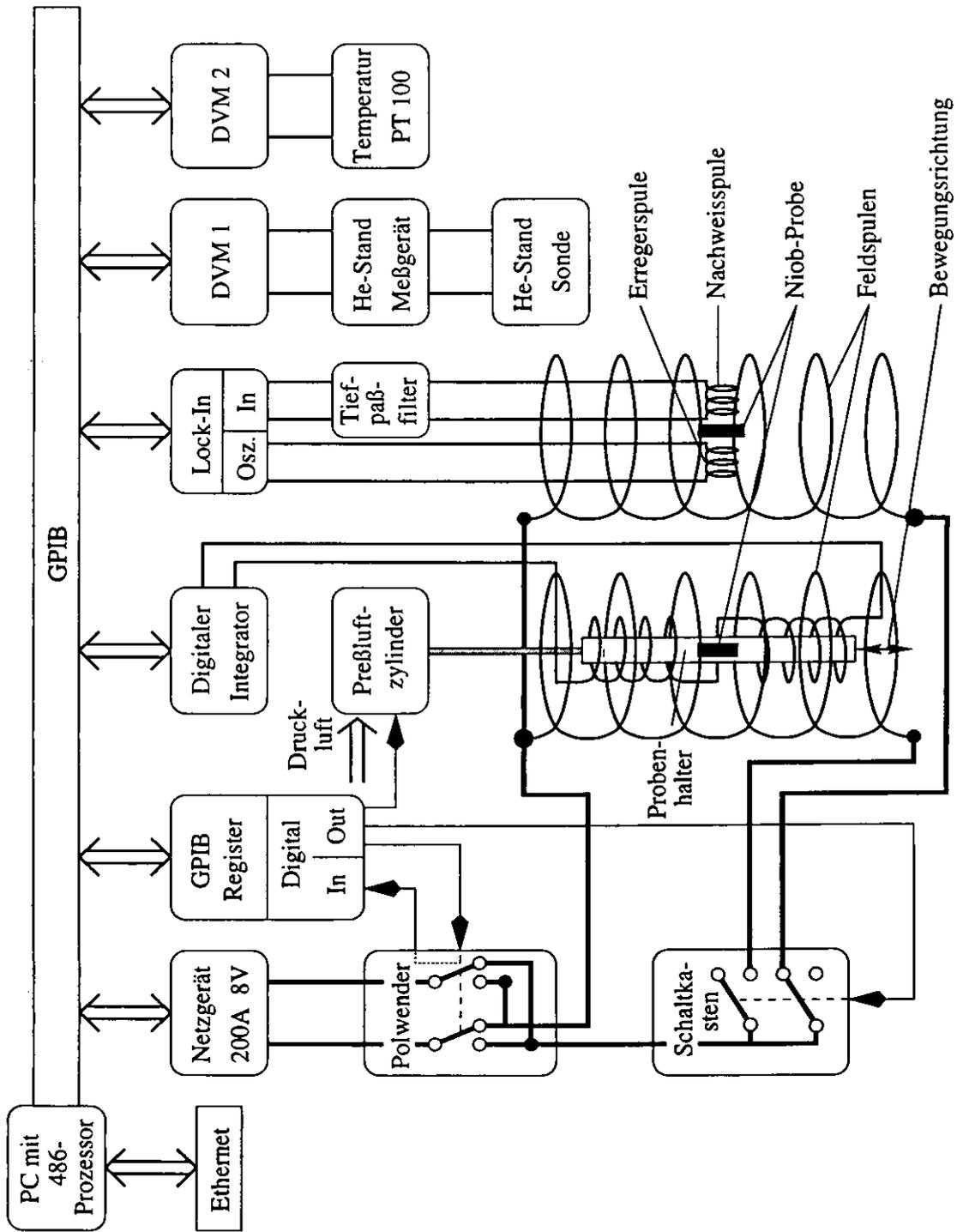


Abbildung 4.11: Meßaufbau

Schnittstelle mit allen Meßgeräten verbunden ist. Als Betriebssystem wird Windows NT 3.51 von der Firma Microsoft und als Anwendersoftware HP VEE 3.21 von der Firma Hewlett Packard verwendet.

Lock-in-Verstärker

Bei der Suszeptibilitätsmessung werden mit dem Lock-in-Verstärker die induzierten Wechsellspannungen der Nachweisspule gemessen. Es wurde ein Zwei-Phasen Lock-in-Verstärker 5610 der Firma NF Electronic Instruments eingesetzt.

Integrator

Die induzierten Spannungen der Magnetisierungsmessungen wurden mit dem digitalen Integrator PDI 5025 der Firma Metrolab Instruments SA gemessen.

Stromversorgung der supraleitenden Gleichstromspulen

Für das äußere Gleichstrommagnetfeld wird für beide Meßaufbauten jeweils eine supraleitende Spule benutzt. Diese sind über einen Schaltkasten und einen Polwender mit dem Netzgerät verbunden.

Als Netzgerät wurde das Modell TNSUs 8-200 der Firma Heinzinger verwendet. Es liefert einen Strom von maximal 200 A und ist auf eine Spannung von 8 V begrenzt. Um eine Zerstörung der Spulen zu verhindern, wird die Spannung auf 2 V begrenzt, womit maximal ein Strom von 100 mA durch die normalleitenden Spulen fließen kann. Im Falle eines thermischen Zusammenbruchs (Quench) wird der Strom über einen 10 Ω -Widerstand abgeführt, der parallel zu den Spulen geschaltet ist.

Da das Netzgerät nicht umgepolt werden kann, wird ein Polwender eingesetzt, der für einen Strom bis 200 A ausgelegt ist. Durch eine eingebaute Elektronik ist sichergestellt, daß ein Polwechsel erst ausgeführt wird, wenn kein Strom fließt. Über einen Impuls des GPIB-Output-Registers wird ein Motor gestartet, der den Polwendemechanismus antreibt.

Für den computergesteuerten vollautomatischen Betrieb der beiden Messungen ist ein Schaltkasten gebaut worden, der die Stromversorgung der beiden supraleitenden Spulen regelt. Der Schaltkasten enthält zwei 3-polige Drehstromschütze, die jeweils bis zu einem Strom von 50 A belastet werden können. Durch eine Parallelschaltung der 3 Anschlüsse können Ströme bis 150 A verteilt werden, wobei jeweils nur ein Schütz durchgeschaltet wird. Die Ansteuerung erfolgt über das GPIB-Output-Register.

Kontrollen für die Kryogenik

Für die Kontrolle des Heliumstandes im Kryostaten (siehe Kapitel 4.3) steht eine Heliumstandsonde zur Verfügung. Diese besteht aus einem 1.4 m langen

und ca. 2 mm dicken Nb₃Sn-Draht, der bei der Temperatur des Heliums von 4.2 K supraleitend ist. Das Heliumstandmeßgerät liefert einen konstanten Strom $I_0 = 100$ mA, die entlang des Draht abfallende Spannung wird mit einem digitalen Voltmeter (DVM) gemessen. Da der Teil des Drahtes (Länge l), der ins Helium eintaucht, praktisch keinen Widerstand hat, ist die abgegriffene Spannung U umgekehrt proportional zum Heliumstand h :

$$U(h) = R_{\text{Nb}_3\text{Sn}} I_0 \left(1 - \frac{h}{l}\right) \quad . \quad (4.9)$$

Oberhalb der supraleitenden Spulen ist ein Temperatursensor angebracht. Bei Temperaturen oberhalb von 6 K, z.B. bei Heliumverlusten, wird die Messung abgebrochen, wodurch ein möglicher thermischer Zusammenbruch (Quench) der supraleitenden Spulen unterbunden werden soll. Entsprechend wird der Strom in den supraleitenden Spulen heruntergefahren, um eine Überhitzung und Zerstörung zu verhindern. Der Sensor wird mit einem weiteren DVM ausgelesen.

Störungsunterdrückungsmaßnahmen

Für die kleinen Spannungen der Suszeptibilitätsmessung sind Störungsunterdrückungsmaßnahmen erforderlich geworden. Die Störungen sind hauptsächlich von dem direkt neben dem Kryostaten stehenden TTF-Klystron verursacht worden, das eine Leistung bis 5 MW liefert.

Die zwei Anschlüsse der Nachweisspule sind über je ein einfach abgeschirmtes Koaxialkabel mit den zwei Eingängen A und B des Lock-in-Verstärkers verbunden, der im Differenzbetrieb arbeitet. Beide Kabelabschirmungen sind auf Masse gelegt, wodurch ein Großteil der über die Kabel eingefangenen Störungen unterdrückt wird. Ein zusätzlicher Tiefpaß filtert die starken hochfrequenten Störungen heraus.

4.3 Kryostat und Kryostateinsatz

Für die Untersuchungen der supraleitenden Eigenschaften von Niob werden Temperaturen unterhalb der Sprungtemperatur von $T_c = 9.25$ K benötigt. Zur Kühlung wird flüssiges Helium benutzt, das bei Atmosphärendruck eine Temperatur von 4.2 K hat. Die Messung erfolgt in einem Kryostaten.

Der verwendete Kryostat hat ein Fassungsvermögen von ca. 45 l (Abb. 4.12). Zur Vermeidung von Wärmeverlusten ist der innere Heliumtank von einem Isoliervakuum und einem Stickstoffschild mit einer Temperatur von ca. 70 K umgeben. Zum Kaltfahren wird der Kryostat an den 4 K-Heliumkreislauf angeschlossen und wird bis zur Höhe der Heliumrücklauföffnung von 870 mm gefüllt. Für die meisten Messungen bleibt der Kryostat am Kreislauf angeschlossen, so daß das rückfließende Helium direkt in die 4 K-Rückleitung eingespeist wird oder über

einen Wärmetauscher in den Kompressor-Saugkreis der Verflüssigeranlage geht. Zum Warmfahren wird vorgeheiztes Heliumgas von unten in den Kryostaten eingebracht. Das flüssige Helium wird von der TTF-Kryoanlage geliefert, die neben dem Linearbeschleuniger auch die Resonatorenteststände versorgt.

Für die Messungen im Kryostaten stehen spezielle Einsätze zur Verfügung, wie z.B. für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen von T. Schilcher [Sch 95a]. Der in dieser Arbeit verwendete Kryostateinsatz ist in Abb. 4.12 ersichtlich.

Die supraleitenden Spulen aus den Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen wurden so tief wie möglich im Kryostaten eingebaut. Sie sind oben an einer Edelstahl-Scheibe befestigt, die über ein Rohr mit dem Kryostatdeckel verbunden ist. Zur Stabilisierung des Aufbaus werden beide Spulen unten mit einer GFK-Platte gehalten, auf der auch alle elektrischen Anschlüsse aufgelötet sind.

Der für die Probenbewegung der Magnetisierungsmessung verwendete Preßluftzylinder befindet sich in einem vakuumdicht abgeschlossenen Edelstahl-Zylinder außerhalb des Kryostaten, der auf dem Hauptrohr angeflanscht ist und somit eine Verbindung zum Kryostatinneren hat. In ihm herrscht Raumtemperatur, so daß ein Einfrieren des Preßluftzylinders nicht zu befürchten ist. Die Preßluftsteuerung wird durch vakuumdichte Durchführungen nach außen geführt.

Bei der Suszeptibilitätsmessung wird der gesamte Meßaufbau von unten in die supraleitende Spule geschoben. Die Meßkabel für die Erreger- und Nachweisspule sind so weit wie möglich entfernt voneinander verlegt worden und führen jeweils über getrennte Leitungsdurchführungen im Kryostatdeckel nach außen, um so ein Übersprechen der Signale zu verhindern.

Zur Verhinderung von Wärmeverlusten am Kryostatdeckel ist der obere Teil des Einsatzes mit Isolierschaumstoff ausgefüllt.

4.4 Software

Für die Steuerung, Kontrolle und Auswertung der Messungen ist ein Softwarepaket entwickelt worden. Dazu wurde die graphische Programmiersprache HP VEE von Hewlett Packard benutzt. Die einzelnen Programme werden im folgenden näher erläutert. Die Software für die Magnetisierungsmessung ist von Dr. H. Brück und Dipl. Ing. M. Stolper von der Gruppe MKS 4 entwickelt worden.

4.4.1 Meßprogramm

Für den Meßablauf steht ein PC zur Verfügung, der die gesamte Steuerung und Kontrolle der Messungen übernimmt. Das vereinfachte Flußdiagramm des vollautomatischen Meßprogramms ist in Abb. 4.13 dargestellt.

Pro Messung werden zwei Dateien erstellt. In der ersten werden neben den Meßparametern (Einstellungen der Meßgeräte) die Meßdaten erfaßt. In der zwei-

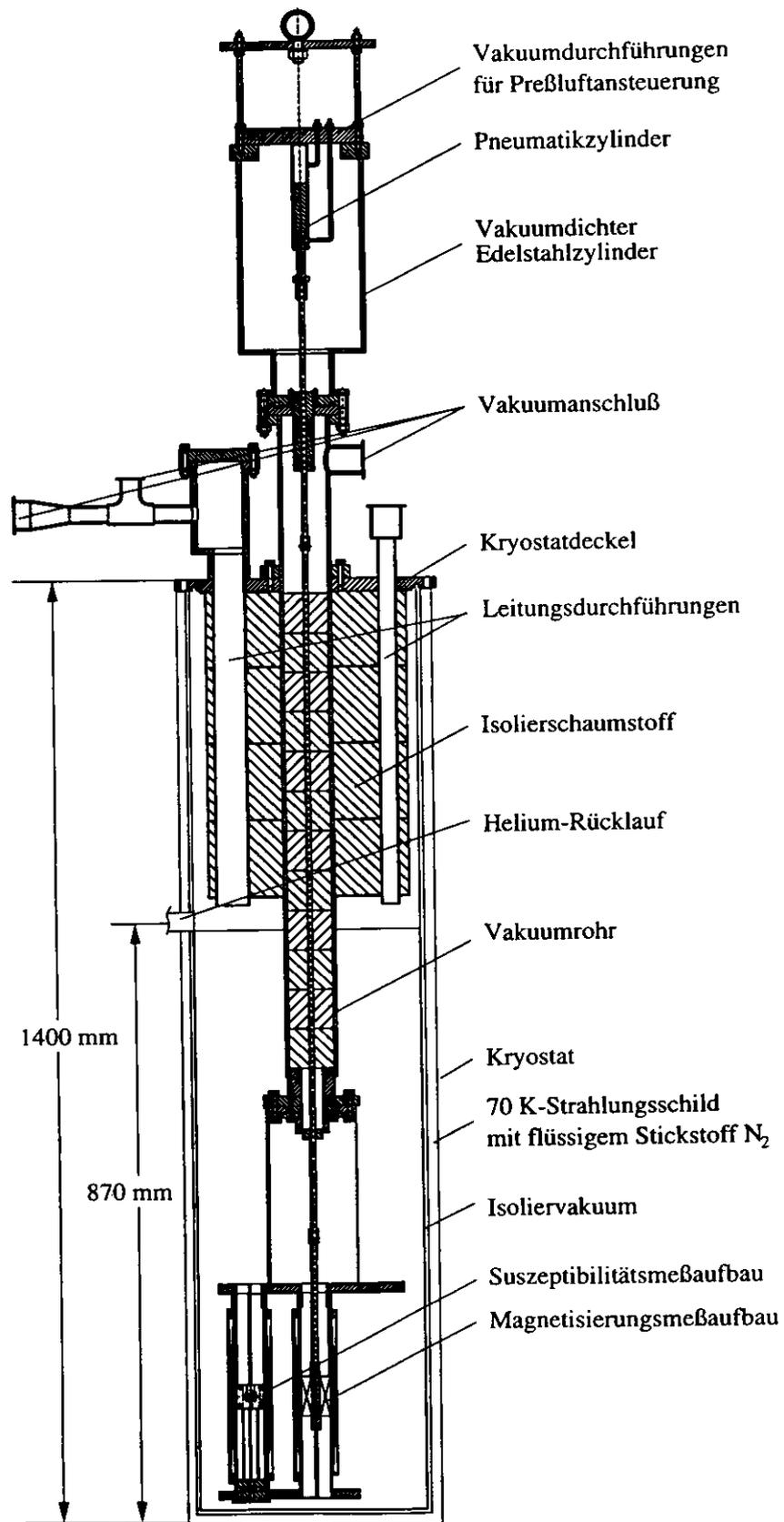


Abbildung 4.12: Kryostat mit Kryostateinsatz

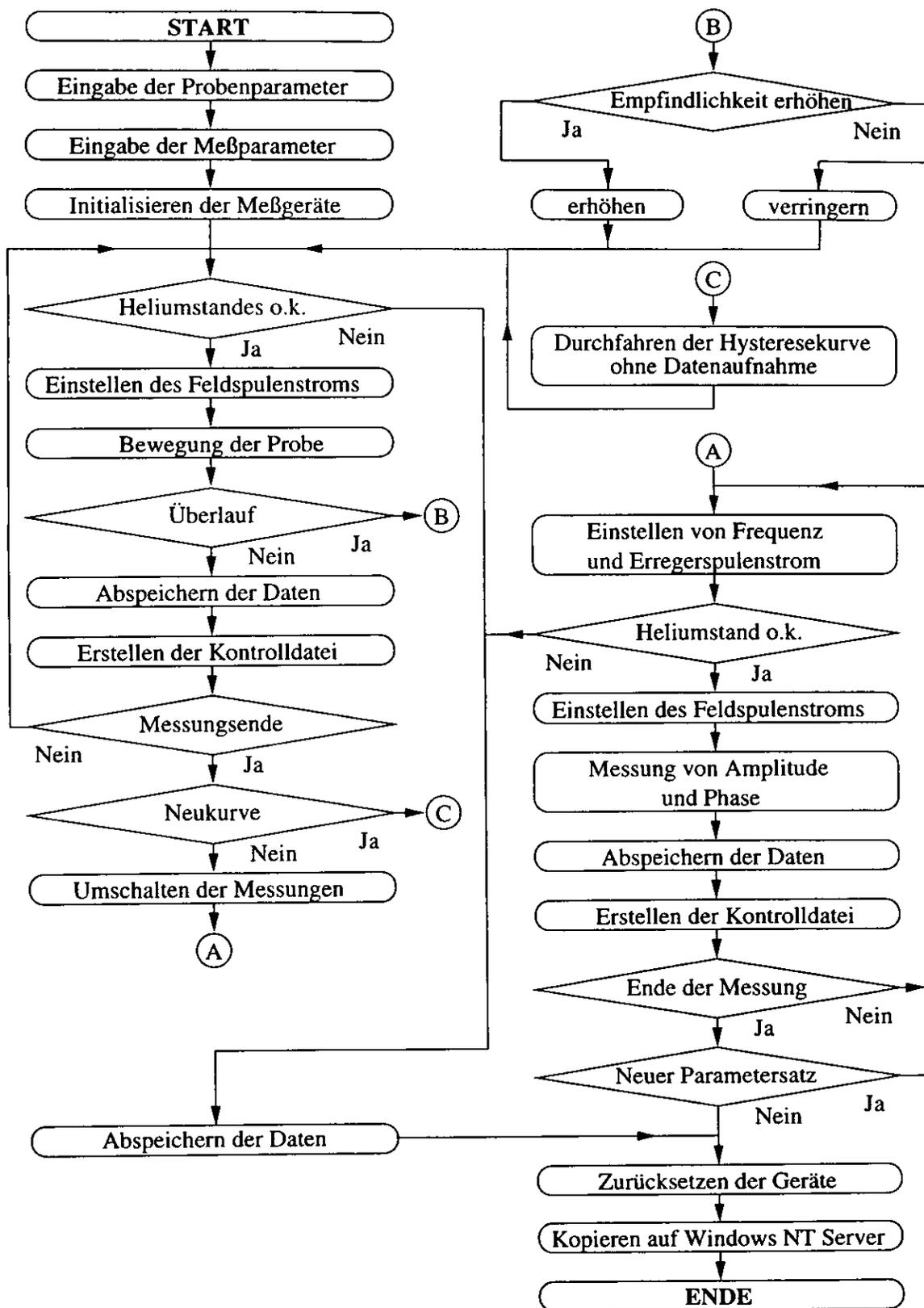


Abbildung 4.13: Vereinfachtes Flußdiagramm des Meßprogramms

ten werden die Probenbehandlungsparameter des verwendeten Niobs gespeichert. Bei einer erneuten Messung der Probe, z.B. nach einer neuen Präparation, werden die neuen Parameter am Ende dieser Datei eingefügt und erlauben so einen vollständigen Überblick über alle Präparationen. Für den Meßablauf gibt es folgende Möglichkeiten:

1. Magnetisierungsmessungen mit und ohne Neukurve
2. Suszeptibilitätsmessung mit festen Parametern (Erregermagnetfeld und -frequenz) oder einer Serie von Parametern
3. Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessung nacheinander

Bei der Magnetisierungsmessung wird nach der Einstellung des Spulenstroms die Probe mit dem Preßluftzylinder durch die beiden Induktionsspulen bewegt. Die induzierte Spannung wird mit einem Integrator gemessen. Bei einem zu großen oder zu kleinem Signal wird der Meßpunkt mit entsprechend neuen Einstellungen des Integrators wiederholt. Der Computer summiert die jeweils gemessenen Einzelintegrale auf und ermittelt den Magnetisierungswert (Kapitel 4.1.1). Es werden Feldspulenstrom, Magnetisierung, Integratorparameter und alle Integralwerte abgespeichert. Die durchschnittliche Meßdauer für eine Neukurve mit ca. 160 Meßwerten und einer Hysteresekurve mit ca. 40 Meßwerten beträgt 40 Minuten. Nach der Messung einer Neukurve wird mit dem äußeren Gleichstrommagnetfeld der Hystereseyklus einmal ohne Datennahme durchfahren, um so eine definierte Anfangsmagnetisierung zu erreichen.

Bei der Suszeptibilitätsmessung wird die induzierte Spannung in der Nachweisspule mit einem Lock-in-Verstärker gemessen. Jeder Meßpunkt wird fünfmal in Zeitschritten gemessen, die von der Referenzfrequenz abhängen. Es werden Feldspulenstrom, Mittelwert und die 5 Meßwerte der induzierten Amplitude und Phase abgespeichert.

Bei der Hintereinanderausführung beider Messungen werden nach der Magnetisierungsmessung alle Daten abgespeichert, die Meßdatenkontrolldatei erzeugt, alle unnötigen Parameter aus dem Computer-Speicher entfernt und die Feldspulenstromversorgung mit dem Schaltkasten auf die Suszeptibilitätsmessung umgestellt.

Für eine Serie von Parametern bei der Suszeptibilitätsmessung startet das Programm nach Beendigung eines Meßdurchganges automatisch die Messung mit neuen Parametern.

Am Ende einer Messung werden die lokal gespeicherten Daten auf den zentralen Windows-NT-Server der Gruppe MKS kopiert.

Durch die Temperatur- und Heliumstandskontrolle startet die Messung automatisch beim Erreichen des notwendigen Heliumstandes.

Zur Fernüberwachung der Messung ist der Computer als FTP³-Server aufgesetzt. Nach einer Messung werden die Daten mit dem Programm *gnuplot* graphisch in einer Datei abgelegt und können abgerufen werden. Die Innentemperatur des Kryostaten und Heliumfüllhöhe können über das TTF-Kontrollsystem eingesehen werden. Aufgrund dieser Fernkontrollen der Messungen bedarf es für die Überwachung des Ablaufes keinen Aufenthalt am Meßplatz.

Durch die ganze Automatisierung war es möglich, die gesamte Anwesenheit am Meßplatz nur auf den Ein- und Ausbau der Probe mit einem zeitlichen Aufwand von einer Stunde zu beschränken. Die Zeit für das Kalt- und Warmfahren des Kryostaten beträgt zusätzlich ungefähr eine Stunde.

4.4.2 Datenauswertungsprogramm

Magnetisierungsmessung

Zur Auswertung der Magnetisierungskurven ist von Dr. H. Brück ein vollautomatisches Auswertungsprogramm mit der Software HP VEE erstellt worden, dessen graphischer Aufbau in Abb. 4.14 zu sehen ist. Die Kurve links oben zeigt die induzierte Spannung, in der Mitte ist die integrierte Spannung dargestellt. Die gesamte Magnetisierungskurve ist in der rechten Kurve als Hysteresekurve mit Neukurve abgebildet. Das Programm liefert folgende Ergebnisse:

- Flächeninhalt der Magnetisierungskurve
- Magnetfeldstärke bei maximaler und verschwindender Magnetisierung der Neukurve
- Schnittpunkte der Hysteresekurve mit der Magnetfeld- und Magnetisierungsachse

Suszeptibilitätsmessung

Abb. 4.15 zeigt das HP VEE-Auswertungsprogramm der Suszeptibilitätsmessung. Die induzierte Spannung, die mit der Nachweisspule gemessen wird, und die Punkte, in denen der Übergang von der Supra- zur Normalleitung stattfindet, sind in der rechten Kurve graphisch angezeigt. Für die Berechnung der Übergangspunkte wird die Steigung der Meßkurve benötigt. Links oben ist die Steigung zwischen zwei Meßpunkten, darunter die über 5 Punkte gemittelte Steigung abgebildet.

Das Programm berechnet bei der Auswertung der Meßkurven folgende Daten:

- Bestimmung der Übergangshöhe und -breite von der Supra- zur Normalleitung

³FTP: File Transfer Protokoll; engl.: Ermöglicht den Austausch von Daten zwischen Computern

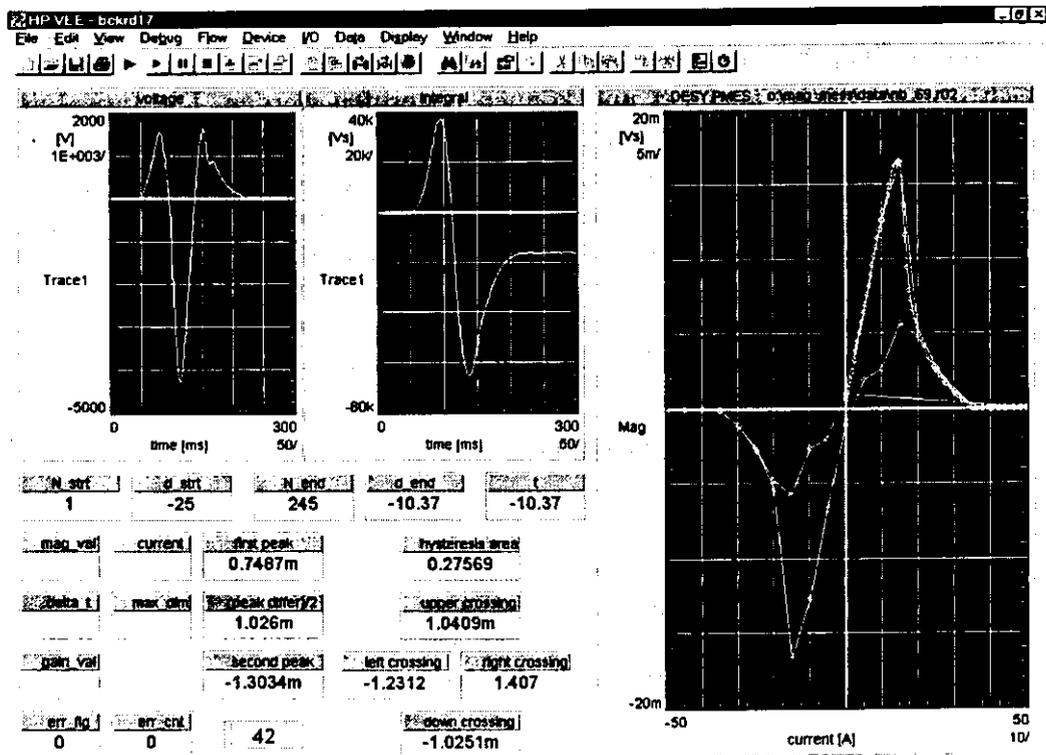


Abbildung 4.14: HP VEE-Auswertungsprogramm der Magnetisierungskurven

- Geradengleichungen der einzelnen Teilabschnitte
- Schnittpunkte der Geraden
- Eventueller Wendepunkt mit dazugehörigen Kenndaten

Die Auswertungsdaten aus beiden Messungen werden in eine Auswertungsdatei geschrieben, die von einem Ladeprogramm in die TTF-ORACLE⁴-Datenbank übertragen werden.

4.4.3 Datenkontrollprogramm

Zur Kontrolle der Datendateien gibt es folgende Programme :

Das HP VEE-Programm *excel* liest aus den Dateien die technischen Daten und schreibt sie automatisch in eine EXCEL⁵-Tabelle. Diese dient gleichzeitig als Übersicht der Messungen und ihrer Parameter.

⁴ORACLE ist eine Firma, die Datenbanksysteme vertreibt

⁵EXCEL ist ein Tabellenkalkulationprogramm der Firma Microsoft

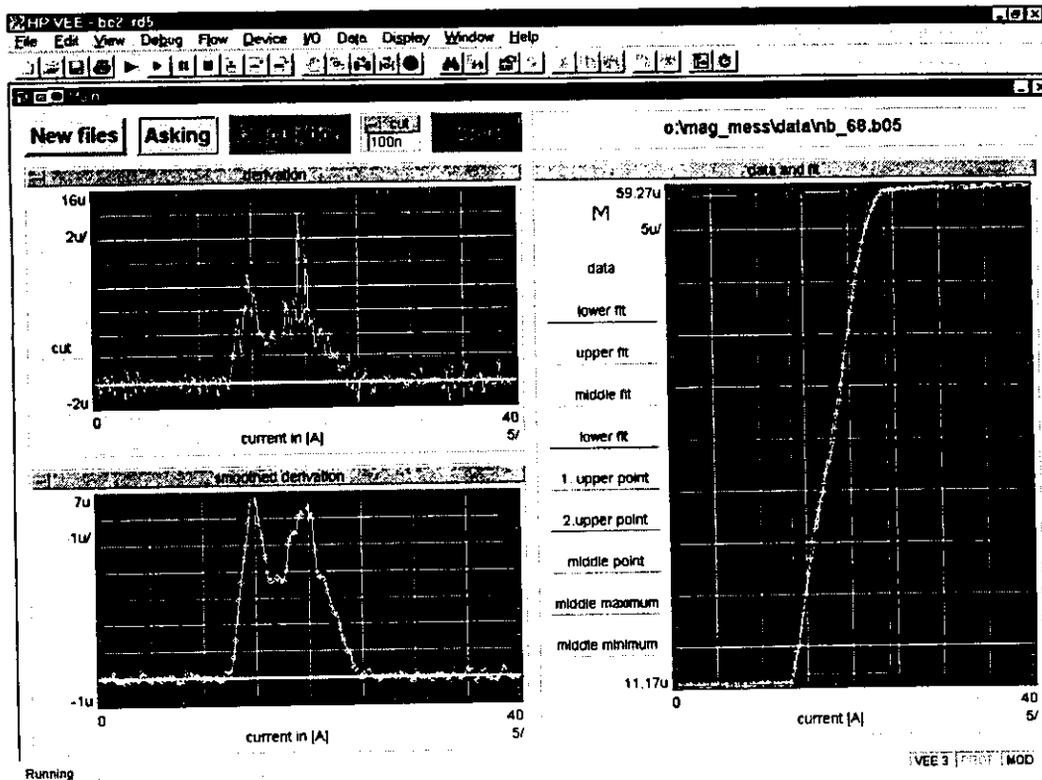


Abbildung 4.15: HP VEE-Auswertungsprogramm der Suszeptibilitätskurven

Die Meßdaten lassen sich mit einem HP VEE-Programm *magmes* graphisch darstellen, so daß die Meßkurven aus verschiedenen Messungen oder von unterschiedlichen Proben in einem gemeinsamen Graphen verglichen werden können. Bei den Magnetisierungskurven können die Neu- und die Hysteresekurve getrennt betrachtet werden. Bei der Suszeptibilitätsmessung kann zwischen der absoluten Amplitude, dem Real- und dem Imaginäranteil unterschieden werden.



Kapitel 5

Probenpräparation

Eine sehr wichtige Rolle hat die Probenpräparation gespielt. Die Reinheit des Niobs, die mit dem Restwiderstandverhältnis RRR (Kapitel 2.4) charakterisiert wird, kann nach der Reinigung der Oberfläche mittels chemischer Ätzung oder Schleifen durch verschiedene Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C noch gesteigert werden. Die jeweiligen Parameter sind aus der Resonatorpräparation übernommen worden.

In der vorliegenden Diplomarbeit sind insgesamt 6 Niob-Proben von den beiden Herstellern Heraeus und Wah Chang mit $RRR \approx 270$ bzw. $RRR \approx 350 - 370$ untersucht worden. Die Materialien stammen aus dem Resonatorbau der Firmen ACCEL und CERCA. Die interne Bezeichnungen der aus diesem Niob gebauten Resonatoren sind S7 – S12 und C21/S28.

Schwerpunkt in dieser Arbeit war die Untersuchung von unterschiedlichen Methoden für den ersten Oberflächenabtrag. Durch chemisches Ätzen wurde eine Oberflächenschicht von von etwa $70\ \mu\text{m}$ und $170\ \mu\text{m}$ Dicke entfernt. Als Alternative wurde Schleifen mit ca. $100\ \mu\text{m}$ Abtrag untersucht. Die nachfolgenden Wärmebehandlungen von 800°C und 1400°C waren für alle Proben identisch.

In diesem Kapitel wird zunächst eine Einführung in die Herstellung von Nioblechen gegeben. Des weiteren werden die Präparationsmethoden mit ihren Auswirkungen auf das Niob und die Probenhalter vorgestellt, die wegen der kleinen Probengeometrien entwickelt wurden.

5.1 Herstellung von Nioblechen

Der gesamte Herstellungsvorgang von Niob bis zu den fertigen Blechen ist in Abb. 5.1 dargestellt [Sch 95b].

Niob wird in Form von sogenannten *ingots* in speziellen Schmelzkammern mit Drücken bis 10^{-6} mbar im Elektronenschmelzverfahren bis zu 6 Mal umgeschmolzen, um so die Fremdatomkonzentration — insbesondere Sauerstoff und Stickstoff — zu verringern. Anschließend wird das Niob zu Blöcken mit einem

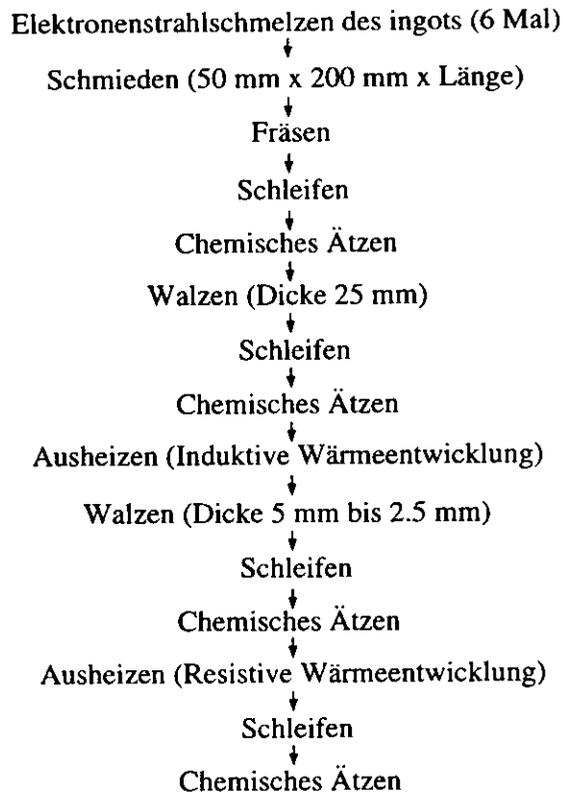


Abbildung 5.1: Herstellung von Nioblechen [Sch 95b]

Querschnitt von 50 mm × 200 mm geschmiedet. Nach Fräsen, Schleifen und Ätzen folgt ein Walzvorgang, bei dem die Dicke der Blöcke auf 25 mm verringert wird. Nach einer weiteren Schleif- und Ätzpräparation wird das Material in einem Induktionsofen ausgeheizt und anschließend gewalzt. Die ganze Prozedur wird nochmals wiederholt, bei der bis auf eine Dicke von 5 bis 2.5 mm gewalzt wird und die Wärmebehandlung resistiv erfolgt. Anschließend folgt als Endbehandlung nochmaliges Schleifen und Ätzen.

Die Firma Wah Chang führt im Gegensatz zu Heraeus zum Schluß noch eine Oberflächenhärtung („*skin rolling*“) mit einer Dickenverringern von ungefähr 1 % durch.

Die Reinheit des Materials ist durch das Restwiderstandsverhältnis *RRR* gekennzeichnet, in das nach Gleichung 2.30 die Konzentration der Fremdatome ein- geht. Die entsprechenden Angaben der Hersteller für das verwendete Niob sind in Tabelle 5.1 gezeigt.

| in ppm | Heraeus | Wah Chang |
|----------------|---------|-----------|
| O ₂ | 10 | <40 |
| H ₂ | 1 | <20 |
| N ₂ | 20 | <3 |
| C | 8 | |
| Ta | 0.031 | 0.02 |
| W | <0.010 | <0.003 |
| Ti | <0.002 | <0.004 |
| Fe | 0.051 | <0.003 |
| Si | 0.021 | <0.002 |
| Mo | <0.002 | <0.003 |
| Zr | <0.002 | |
| Ni | <0.002 | |
| Hf | <0.002 | |
| V | <0.002 | |

Tabelle 5.1: Fremdatomkonzentration in dem untersuchten Niob

5.2 Chemisches Ätzen

Beim Herstellungsprozeß des Niobs wird das Material mehrmals umgeschmolzen und gewalzt (Kapitel 5.1). Die Oberflächenschicht der auf diese Weise hergestellten Bleche wird z.B. während des Walzprozesses verunreinigt, mit Gitterstörungen durchsetzt und ist zwischen etwa 60 μm [GGHKY 76] und 100 μm [Res 95] dick („*damage layer*“). Zum Reinigen und Abtragen dieser Oberflächenschicht wird für Niob das chemische Polieren oder Ätzen verwendet. Als Alternativen gibt es noch das Elektropolieren und das Oxipolieren [Res 95], die hier aber nicht weiter betrachtet werden.

Beim chemischen Polieren verwendet man ein Säuregemisch aus Flußsäure HF (65 %), Salpetersäure HNO₃ (40 %) und Phosphorsäure H₃PO₄ (85 %). Das Ätzverhalten ist durch die Flußsäure, die das Niob-Oxid Nb₂O₅ löst, und der Salpetersäure bestimmt und würde ohne die Phosphorsäure, die als Puffer eingesetzt wird, stark exotherm verlaufen und schwer zu kontrollieren sein. Mit dem Mischungsverhältnis läßt sich die Abtragungsgeschwindigkeit steuern. Bei einem Volumenverhältnis HF:HNO₃:H₃PO₄ von 1:1:1 werden bei Raumtemperatur etwa 8 $\mu\text{m}/\text{min}$ abgetragen, beim Verhältnis 1:1:6 hingegen nur noch 1 $\mu\text{m}/\text{min}$, wobei die verschiedenen Kristalle des Niobs unterschiedlich angeätzt werden [Res 95]. Für das Ätzen der in dieser Arbeit untersuchten Proben wird das bei TTF benutzte Mischungsverhältnis von 1:1:2 verwendet mit einer Abtragsrate von etwa 4 $\mu\text{m}/\text{min}$ (Kapitel 6.11).

Die chemische Reaktion während des Ätzens führt zu einem Temperaturanstieg des Säuregemisches. Oberhalb von 15°C erwartet man eine starke Einla-

gerung von Wasserstoff, wodurch das Restwiderstandsverhältnis RRR verringert wird [BR 91]. Daher wird der Behälter mit der Säure unter fließendem Leitungswasser gekühlt.

Vor der chemischen Behandlung werden die Proben in einem Ultraschallgerät entfettet. Dazu wird entionisiertes Wasser (Reinstwasser) mit 10 % TECOPUR für eine Zeitdauer von 10 min benutzt. Nach der chemischen Behandlung werden die Proben in Reinstwasserbädern gespült.

Zwei Materialien haben sich in der Praxis als resistent gegenüber dem verwendeten Säuregemisch erwiesen: Polypropylen (PP) für den kurzzeitigen, aber kostengünstigen und Polyvinylidifluorid (PVDF) für den dauerhaften Gebrauch. Alle Bauteile, die mit dem Säuregemisch in einem direkten Kontakt stehen, sind aus PVDF gefertigt, bis auf die 1 l Flasche aus PP, in der die Säure aufbewahrt wird. Bei der Säureentsorgung in der TTF-Neutralisationsanlage wird sie gleichzeitig mitentsorgt, so daß die maximale Aufbewahrungszeit 3 Monate nicht übersteigt.

Zum Entfernen der 100 μm dicken verunreinigten Oberschicht würde bei einer durchschnittlichen Abtragsrate bei Raumtemperatur von 3 $\mu\text{m}/\text{min}$ die Abtragszeit beim chemischen Ätzen über eine halbe Stunde betragen. Um einen gleichmäßigen Abtrag aller Oberflächen der Probe zu gewährleisten, wurde ein spezieller Probenhalter entwickelt (Abb. 5.2). Die Proben werden jeweils in 4 mm dicken Löchern zwischen zwei Haltern gehalten, die durch Schrauben gesichert sind. Bei der verwendeten Menge von 800 ml Säuregemisch können 4 Proben zur gleichen Zeit behandelt werden. Die Halter sind an den Deckel angeschraubt, durch den ein Abgasschlauch und ein in einen PVDF-Schlauch eingeschweißter PT 100-Meßwiderstand in die Flasche mittels zweier PVDF-Durchführungen eingeführt werden. Ersterer führt die entstehenden braunen Stickoxide in einen Standzylinder ab, in dem sie in Reinstwasser gelöst werden. Letzterer dient der Kontrolle der Temperatur. Da der Ätzvorgang bei ruhender Säure schnell einen Sättigungszustand erreichen würde, wird zum Bewegen des Säuregemisches die Flasche auf einen Schüttler gestellt und mit einem Metallgestell gesichert. Zum Schutz vor möglicher auslaufender Säure steht die gesamte Apparatur in einer großen PVDF-Wanne.

5.3 Wärmebehandlung bei 800°C und 1400°C

Eine weitere übliche Präparationsmethode zur Erhöhung der Reinheit des Niobs ist das Ausheizen im Ultrahochvakuum bei Drücken bis 10^{-6} – 10^{-7} mbar. Dabei gibt es in der Resonatorpräparation zwei interessante Temperaturbereiche, die bei einer Wärmebehandlung von Niob eine zentrale Rolle spielen: 800°C und 1400°C.

Bei einer Wärmebehandlung von 800°C steht die Rekristallisation mit einer Ausheilung der beim Walzprozeß entstandenen Gitterspannungen und -versetzungen im Vordergrund. Zudem kommt es zu einem Ausgasen von Wasserstoff

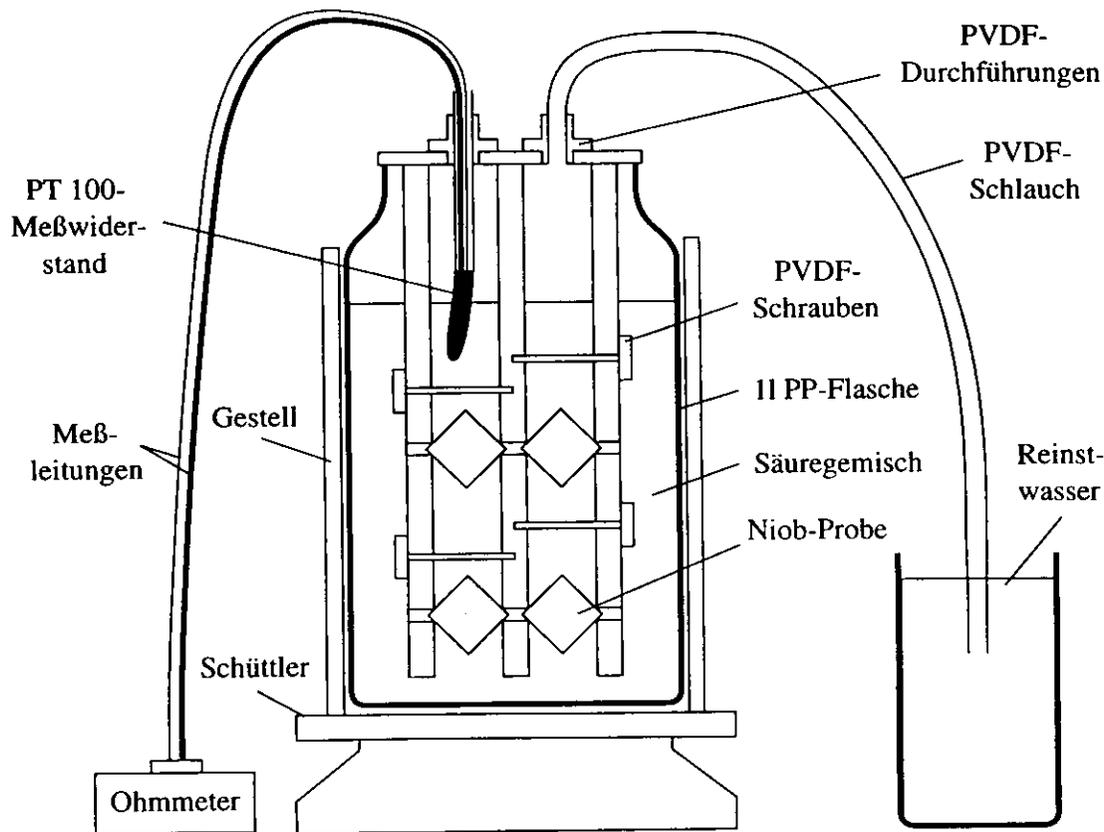


Abbildung 5.2: Probenhalter für das chemische Ätzen

und einer Zerstörung der natürlichen Oxidschichten Nb_2O_5 , NbO und NbO_2 , die sich an der Probenoberfläche bilden [Hal 89]. Gleichzeitig verteilt sich Sauerstoff aufgrund der deutlich höheren Diffusionslänge von 4 mm [Mü 87] gleichmäßig über die Probe, womit eine Sauerstoffhomogenisierung stattfindet.

Eine Wärmebehandlung von 1400°C würde normalerweise zu einer starken Aufnahme von Sauerstoff führen. Um dieses zu verhindern, wird zusätzlich Titan verdampft, das sich als Schicht auf der Nioboberfläche abscheidet (*Titanbedampfung* bzw. *Titanisierung*). Aufgrund der höheren Bindungsenthalpie zu Titan für Sauerstoff und Wasserstoff können diese bei der hohen Temperatur durch das Niob diffundieren und werden an der Oberfläche vom Titan gegettert. Die Titanschicht hat nach einer vierstündigen 1400°C -Wärmebehandlung eine Dicke von ungefähr $10\ \mu\text{m}$ [Kre 96]. In den Korngrenzen kann das Titan nach den Messungen der Firma Heraeus nach einer einstündigen Wärmebehandlung bis zu $36\ \mu\text{m}$, nach 4 Stunden bis zu $57\ \mu\text{m}$ tief in das Niob diffundieren [Sch 96]. Zum Abtragen der gesamten Schicht, die Titan enthält, verwendet man die in Kapitel 5.2 vorgestellte chemische Behandlung mit einem Abtrag von etwa $100\ \mu\text{m}$.

Zum Ausglühen der Proben wird der TTF-Ultrahochvakuumofen benutzt, mit dem Drücke bis 10^{-7} mbar erreicht werden können. Die Proben werden beim Ausheizen eines Resonators in einen Probenhalter an den Montagerahmen gehängt.

Als Probenhaltermaterial wurde Tantalblech aufgrund der sehr hohen Schmelztemperatur mit einer Dicke von 1 mm benutzt, das zu einem U geformt wurde (Abb. 5.3). Er ist ca. 100 mm lang und hat eine Breite von ca. 10 mm. In den $4 \times 4 \text{ mm}^2$ großen Löcher werden die Proben beweglich gehalten. Der Halter wird mit Niobdraht gesichert.

Für die *Titanisierung* wird bei 1400°C zusätzlich um den Probenhalter ein Titanblech gehängt.

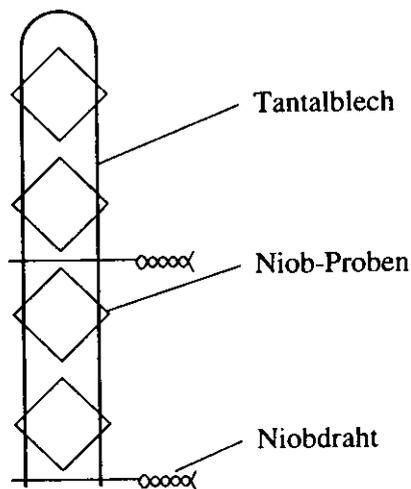


Abbildung 5.3: Probenhalter für den Ofen

5.4 Schleifen

Für den Oberflächenabtrag wurde als Alternative zum teilweise sehr starken chemischen Ätzen mit einem Abtrag bis $200 \mu\text{m}$ mechanisches Schleifen untersucht. Untersuchungen haben gezeigt, daß beim Trockenschleifen — im Gegensatz zum Naßschleifen — keine Aufnahme von Wasserstoff in das Niobkristallgitter zu erwarten ist [Sin 94].

Das Hauptproblem bestand darin, ein für die kleinen Probendimensionen geeigneten Probenhalter zu entwickeln. Das übliche Verfahren, Proben in Kunstharz einzubetten und als Stab mit einem Durchmesser von 30 mm zu schleifen, war aufgrund der zu erwartenden Verunreinigung der jeweils ungeschliffenen Seiten nicht sinnvoll. Zudem kann nur eine Seite bearbeitet werden. Die Anforderungen an den Probenhalter waren, daß die Proben mechanisch geklemmt und alle Seiten, also auch die Schnittkanten, geschliffen werden können. In Abb. 5.4 ist der

Probenhalters schematisch dargestellt.

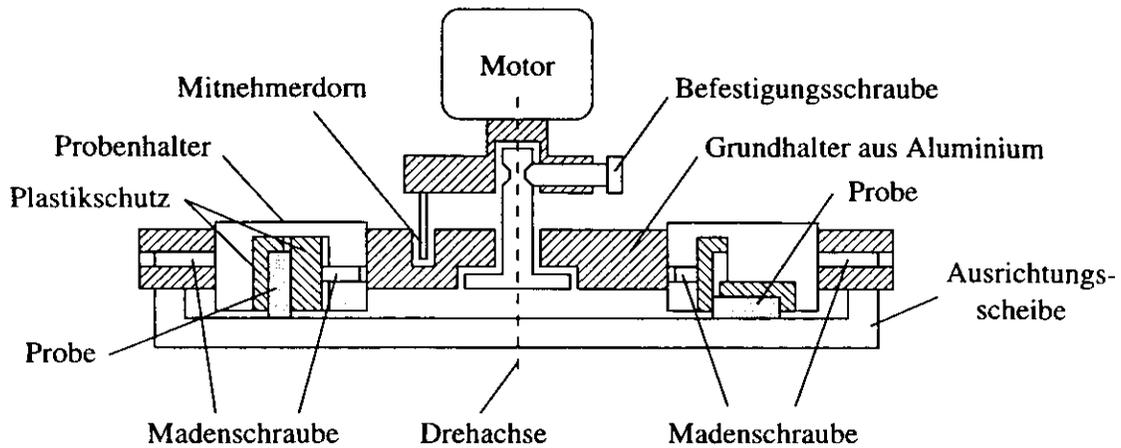


Abbildung 5.4: Probenhalter für die Schleifmaschine

Die Probe sitzt zwischen zwei Polyethylen-Plättchen, die mit einer Madenschraube in den Probenhalter geklemmt werden. Die insgesamt 6 Halter (2 für die großen Oberflächen und 4 für die Schnittkanten) werden mit einer Ausrichtungsscheibe auf dieselbe Höhe im Grundhalter eingestellt.

Zum Schleifen steht eine Schleifmaschine PLANOPOL II der Firma Struers und ein Probenhalterantrieb PEDEMAX II zur Verfügung. Letzterer hat eine feste Umdrehungszahl von 300 U/min. Die Schleifscheibe dreht sich mit 150 und 300 U/min, wobei die Umdrehungsrichtungen gleichgerichtet sind.

Als Schleifmaterial wird Naßschleifpapier aus Siliziumcarbid (SiC) in den Körnungen 280, 500, 1200 und 2400 Körner/cm² verwendet.



Kapitel 6

Meßergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen vorgestellt, die an Niob-Proben nach unterschiedlichen Präparationen vorgenommen worden sind. Zunächst werden aufgrund der unterschiedlichen Probengeometrien jeweils eine Eichung der Aufbauten diskutiert. Auf das Phänomen der Entmagnetisierung wird näher eingegangen, und die Unterschiede in der Suszeptibilitätsmessung mit unterschiedlichen Erregermagnetfelder werden aufgezeigt. Des weiteren werden die verallgemeinerten Ginsburg-Landau-Parameter κ_1 und κ_2 aus den Meßdaten berechnet. Ein Vergleich der kritischen Magnetfelder B_{c1} , B_{c2} und B_{c3} mit den Literaturdaten wird gezogen und die Ergebnisse der Chemiebehandlung vorgestellt. Zum Ende werden Rasterelektronenaufnahmen von Niob-Proben nach den jeweiligen Präparationsschritten gezeigt.

6.1 Eichungen

Die Proben hatten nach den verschiedenen Präparationen unterschiedliche Abmessungen, so daß die Ergebnisse nicht direkt miteinander vergleichbar waren. In den folgenden zwei Abschnitten soll für die Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessung jeweils eine Eichung vorgestellt werden.

6.1.1 Eichung der Magnetisierungsmessung

Die Magnetisierungsmessung liefert eine integrierte Spannung. Für die Berechnung der absoluten Magnetisierung wird die Tatsache genutzt, daß ein jungfräulicher Supraleiter in der Meissner-Phase in einem äußeren Magnetfeld B_a ein ideales diamagnetisches Verhalten mit einer Magnetisierung von $M = -\frac{1}{\mu_0} B_a$ zeigt. Da die Proben nach den jeweiligen Präparationen unterschiedliche Abmessungen und Massen hatten, zeigen sie unterschiedliche unnormierte Magnetisierungen.

In Abb. 6.1 ist die Steigung der Neukurve im linearen Anteil unterhalb des unteren kritischen Magnetfeldes B_{c1} in Abhängigkeit von dem Probengewicht aller

gemessenen Proben aufgetragen. Der Meßpunkt bei $m = 0.22$ g stammt von einer bei DESY gemessenen Probe, die M. Wake und K. Saito in ihrer Arbeit benutzt haben [WS 95]. Die Steigung der Neukurve wächst linear mit dem Probengewicht an. Die Proben, die mit den Abmessungen $9 \times 9 \times 2.8$ mm³ hergestellt worden sind und längs des äußeren Gleichstrommagnetfeldes bewegt werden, verlieren nach den Präparationen, wie z.B. chemisches Ätzen oder Schleifen, an Masse Δm . Unter Vernachlässigung der Länge der Probe, die parallel zum Gleichstrommagnetfeld liegt, ist die Massenänderung proportional zum Querschnitt der Probe und nach Gleichung 4.2 proportional zum magnetischen Fluß. Aus dem eingezeichneten linearen Fit ergibt sich ein Umrechnungsfaktor C_m für die absolute Magnetisierung $-\mu_0 M$ zu $C_m = 8.126 \pm 0.081$ T g/Vs mit:

$$-\mu_0 M = C_m \frac{1}{m} \int_0^{t_{\text{mess}}} U_{\text{ind}}(t) dt \quad (6.1)$$

U_{ind} ist die in der Nachweisspule induzierte Spannung in dem Meßintervall t_{mess} .

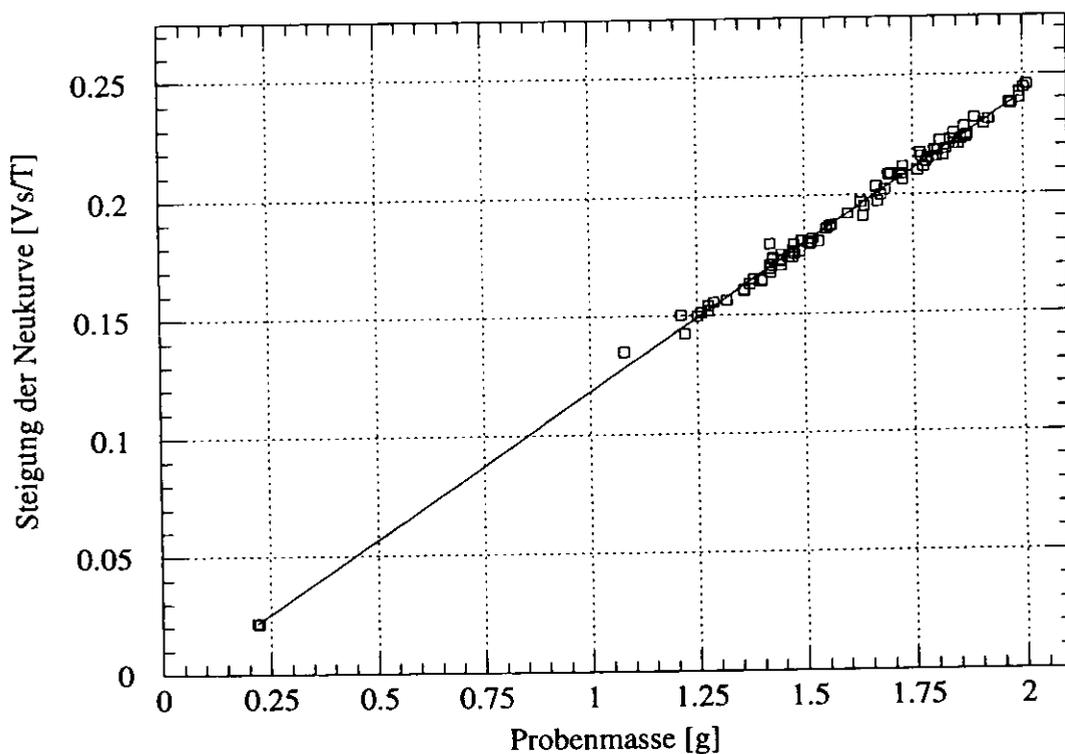


Abbildung 6.1: Steigung der Neukurve aus der Magnetisierungsmessung unterhalb des unteren kritischen Magnetfeldes B_{c1} in Abhängigkeit von der Probenmasse

6.1.2 Eichung der Suszeptibilitätsmessung

Das Grundprinzip der Suszeptibilitätsmessung beruht auf dem Abschirmeffekt eines magnetischen Feldes durch das supraleitende Metall. Bei der gewählten Spulenordnung wird selbst im supraleitenden Fall ein Induktionssignal gemessen, da die Nachweisspule vergleichbare Dimensionen wie die Probe hat und somit erheblicher Streufluß vorhanden ist. Die induzierte Spannung ist abhängig von den Abmessungen der Probe, welche sich aufgrund der unterschiedlichen Behandlungen der Proben (chemisches Ätzen oder Schleifen) ändern. Zur Charakterisierung wird die Masse der Proben herangezogen, welche bis auf 0.1 % bestimmt werden kann. Die geometrischen Messungen mit einer Mikrometerschraube erwiesen sich als zu ungenau, da die Dicke der verwendeten Bleche über kurze Längen von einigen Millimetern nicht konstant war. So ergab die Untersuchung von Proben, die alle aus einem Blech geschnitten worden waren, Dickenabweichungen von teilweise bis zu 100 μm . Zudem zeigten die einzelnen Niobkristalle einer Probe unterschiedliches Ätzverhalten, wobei zum Teil sehr rauhe Oberflächen entstanden.

Zum Vergleich der Meßergebnisse bedarf es einer Eichung. Für die Ermittlung der Abmessungen aus den Massedaten wird eine Eichprobe mit den Abmessungen $9 \times 9 \times 2.8 \text{ mm}^3$ und einer Masse von $m_{\text{eich}} = 2.004 \text{ g}$ definiert. Der Oberflächenabtrag bei den Probenbehandlungen (Ätzen und Schleifen) wird für alle sechs Oberflächen als gleich angenommen, so daß sich der in Abb. 6.2 gezeigte Oberflächenabtrag h (in mm) einer Proben in Bezug auf die Masse m_{mess} ergibt:

$$\frac{m_{\text{mess}}}{m_{\text{eich}}} = \frac{(9 - h)(9 - h)(2.8 - h)}{9 \times 9 \times 2.8} \quad (6.2)$$

In Abb. 6.3 (oben) wird die induzierte Spannung ohne äußeres Gleichstrommagnetfeld in Abhängigkeit vom Probengewicht gezeigt. Da sich die Probe in der supraleitenden Phase befindet und das Erregermagnetfeld, das sehr viel kleiner als das untere kritische Magnetfeld ist, vollständig abschirmt, bestimmt ausschließlich der Streufluß die induzierte Spannung. Diese fällt erwartungsgemäß bei größerer Masse und damit größeren Abmessungen der Probe ab. Die Annahme, daß die induzierte Spannung proportional zu dem Querschnitt der Probe ist, erweist sich als nicht richtig. Vielmehr geht auch die Dicke mit ein. Für die *Volumeneichung* wird ein Normierungsfaktor C_V in der Weise eingeführt, daß die induzierten Signale im supraleitenden Zustand für alle Proben gleich sind. Ausgangspunkt sind wieder die Abmessungen der Eichprobe $9 \times 9 \times 2.8 \text{ mm}^3$:

$$C_V = (9 - 2h) * (9 - 2h) * (2.8 - b * 2h) \quad (6.3)$$

h ist hierbei der Oberflächenabtrag in mm, der sich aus der Masse nach Abb. 6.2 berechnet. b ist ein Korrekturfaktor, der bei der Dicke der Probe eingeht und für den ein Wert von 1.13 ermittelt wurde. Die mit dem Faktor C_V korrigierten

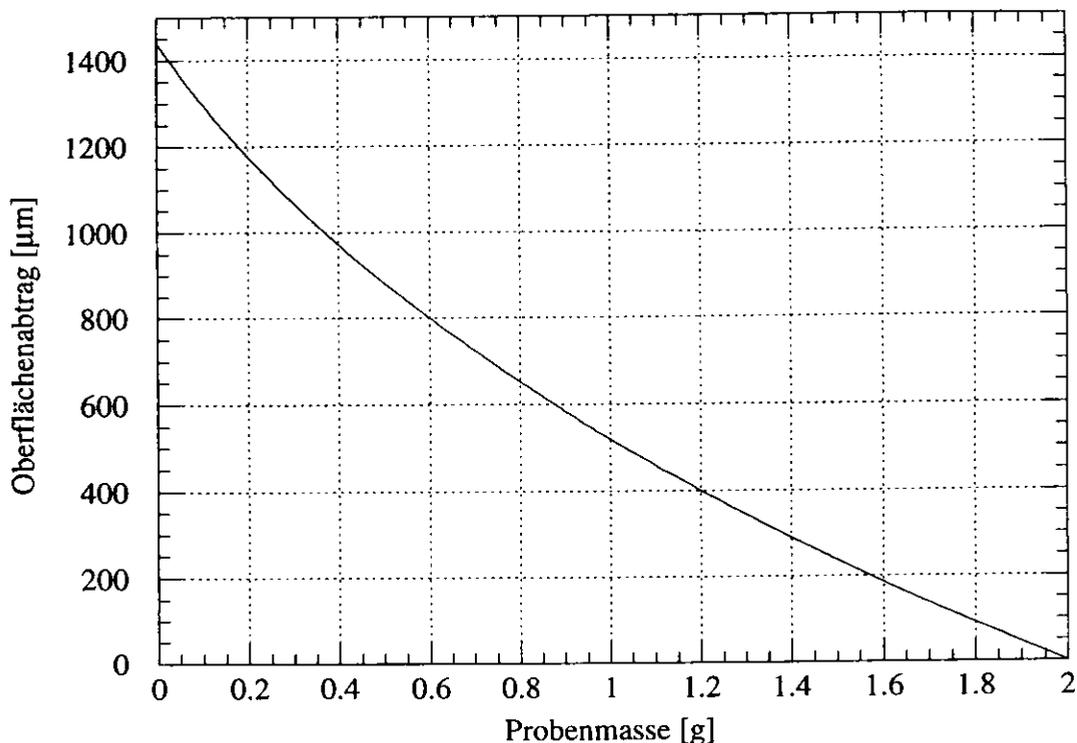


Abbildung 6.2: Zusammenhang zwischen der Dicke des Oberflächenabtrages und der Masse der Probe

Daten sind in Abb. 6.3 unten dargestellt und zeigen bis auf 10 % denselben Wert.

Nach Kapitel 2.5 ist das induzierte Signal in der Normalleitung proportional zum Faktor $e^{-d\sqrt{RRR}}$. Da die Probendicke d variiert, werden die Kurven der Suszeptibilitätsmessung in Kapitel 6.2 mit einer *Dickeneichung*, bezogen auf eine Probe mit Dicke $d = 2.8$ mm, angepaßt.

Nach der vorhergehenden *Volumeneichung* ist auch der Amplitudensprung ΔU von der Supra- zur Normalleitung in der Suszeptibilitätsmessung proportional zum Faktor $e^{-d\sqrt{RRR}}$ (Kapitel 6.6). Von einem aus den Meßkurven ermittelten Amplitudensprung kann nach Abb. 6.23 auf das Produkt $d\sqrt{RRR}$ geschlossen werden. Die Dicke der Probe wird aus ihrer Masse ermittelt, indem von der Eichdicke $d_{\text{eich}} = 2.8$ mm der Oberflächenabtrag $2h$ aus Abb. 6.2 abgezogen wird, womit letztendlich ein gemessener Restwiderstand RRR errechnet werden kann. Mit diesem Wert kann auf den Amplitudensprung einer 2.8 mm dicken Probe extrapoliert werden.

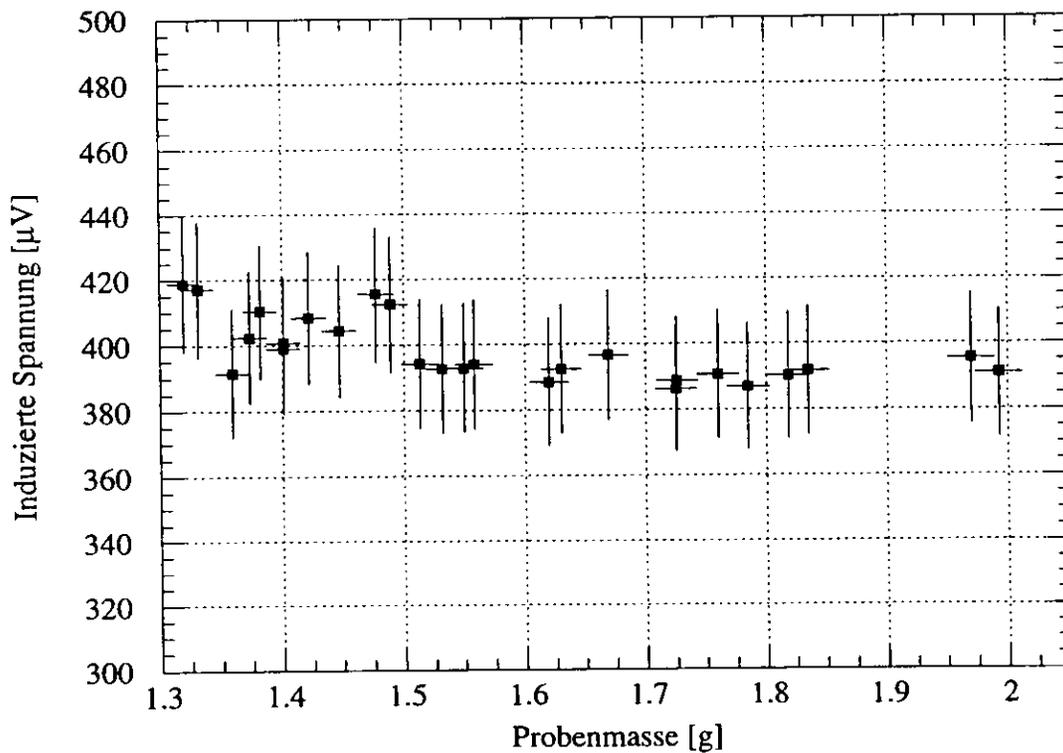
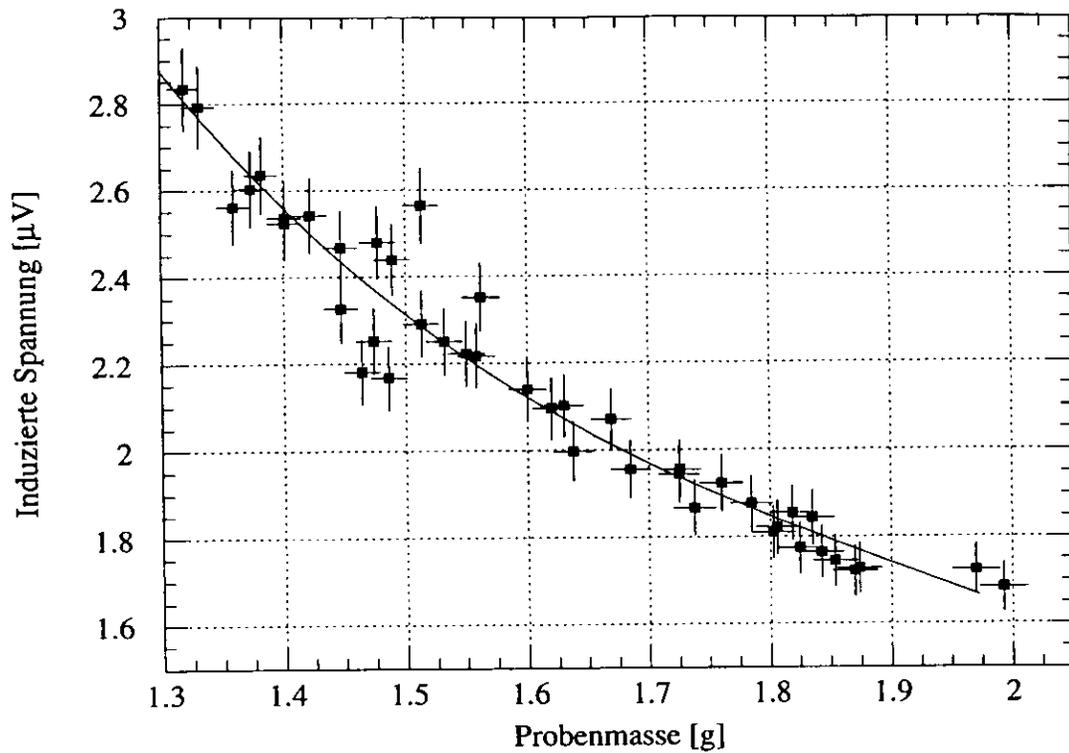


Abbildung 6.3: Induzierte Spannung in der Nachweispule der Suszeptibilitätsmessung ohne ein äußeres Gleichstrommagnetfeld in Abhängigkeit vom Probengewicht bei einer Erregermagnetfeldstärke von $B_e = 9.6 \mu\text{T}$ und einer Erregerfrequenz von $f_e = 175 \text{ Hz}$ vor (oben, mit Fit 3. Grades) und nach der Eichung gemäß Gleichung 6.3 (unten)

6.2 Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen nach verschiedenen Behandlungen

Es sind 6 Proben der Anfangsgröße von ungefähr $9 \times 9 \times 2.8 \text{ mm}^3$ von den zwei Herstellern Heraeus und Wah Chang untersucht worden, die mit dem Elektroerosionsverfahren aus Nioblechen ausgeschnitten und nach den bei TTF üblichen Resonatorenpräparationen behandelt worden sind. Aus dem Heraeus-Material mit einem Anfangsrestwiderstandsverhältnis von $RRR \approx 270$ wurden die TTF-Resonatoren mit der internen Bezeichnung S7 - S12 der Firma ACCEL gebaut. Das Wah Chang-Material mit $RRR \approx 360$ diente dem Bau der neunzelligen Resonatoren C21 der Firma CERCA und S28 der Firma ACCEL.

Für die erste Oberflächenbehandlung wurden unterschiedliche Methoden angewandt, mit denen die verunreinigte Oberschicht („*damage layer*“) entfernt wurde (Kapitel 5.2). Dazu wurde jeweils eine Chemiebehandlung mit einem Abtrag von ca. $70 \mu\text{m}$, eine mit ca. $170 \mu\text{m}$ und Schleifen mit einem Abtrag von ca. $100 \mu\text{m}$ durchgeführt. Die nachfolgenden Präparationen waren die Wärmebehandlungen bei 800°C für zwei Stunden und bei 1400°C für eine Stunde mit weiteren drei Stunden bei 1350°C mit Titanverdampfung. Die Titanschicht wurde durch eine weitere chemische Ätzung mit einem Abtrag von ca. $130 \mu\text{m}$ abgetragen.

Für die Kennzeichnung der Proben wird der erste Oberflächenabtrag herangezogen und ist in Tabelle 6.1 ersichtlich.

| Probe | Hersteller | Erster Oberflächenabtrag |
|-------|------------|-----------------------------|
| 1 | Heraeus | $77 \mu\text{m}$ Chemie |
| 2 | Wah Chang | $74 \mu\text{m}$ Chemie |
| 3 | Heraeus | $170 \mu\text{m}$ Chemie |
| 4 | Wah Chang | $170 \mu\text{m}$ Chemie |
| 5 | Heraeus | $113 \mu\text{m}$ Schleifen |
| 6 | Wah Chang | $95 \mu\text{m}$ Schleifen |

Tabelle 6.1: Kennzeichnung der einzelnen Proben

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden alle mit einem Erregermagnetfeld von $B_e = 9.6 \mu\text{T}$ und einer Erregerfrequenz von $f_e = 175 \text{ Hz}$ durchgeführt.

Im Abschnitt 6.2.1 werden die Auswirkungen der Präparationen auf das Niob exemplarisch für die Proben 1 und 2 beschrieben. Die Unterschiede werden für die Proben 3 und 4 im Abschnitt 6.2.2, für die Proben 5 und 6 im Abschnitt 6.2.3 vorgestellt.

Zur Charakterisierung der Neukurven aus der Magnetisierungsmessung werden die kritischen Magnetfelder B_{c1} und B_{c2} herangezogen. Die Hysteresekurven werden durch die Aufspaltung der Kurve bei einem äußeren Magnetfeld von $B_a = 0$ mit der Nullmagnetisierung M_0 und durch die mittlere Stromdichte j_{hyst}

beschrieben. Diese wird zum Aufbau der Hysteresekurve benötigt und ist ein Maß für den Flächeninhalt:

$$j_{\text{hyst}} = \frac{1}{N} \sum_i^N \frac{\Delta M(B_i)}{2d} \quad (6.4)$$

Dabei ist ΔM die Differenz der Magnetisierungen beim Herauf- und Hinunterfahren des äußeren Magnetfeldes und d die Dicke der Probe. Für die Beschreibung der Meßkurven aus der Suszeptibilitätsmessung werden die kritischen Magnetfelder B_{c2} und B_{c3} verwendet.

Da das obere kritische Magnetfeld mit beiden Meßmethoden bestimmt wurde, werden die Indizes „m“ (Magnetisierung) und „s“ (Suszeptibilität) eingeführt und mit B_{c2}^m und B_{c2}^s bezeichnet.

6.2.1 Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen an Proben nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von 70 μm

An den Proben 1 und 2, die mit chemischem Ätzen mit einem Abtrag von etwa 70 μm behandelt worden sind, sollen exemplarisch die typischen Kurvenverläufe der Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen und die Auswirkungen der Präparationen (Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C) vorgestellt werden.

Die Hysterese- und Neukurve der Magnetisierungsmessung wird in Abb. 6.4 für die Heraeus-Probe 1, in Abb. 6.5 für die Wah Chang-Probe 2 gezeigt. Die Kurven der Suszeptibilitätsmessung sind in den Abbildungen 6.6 und 6.7 zu sehen.

6.2.1.1 Unbehandeltes Material

Die Proben sind mit dem Elektroerosionsverfahren aus Nioblechen ausgeschnitten worden und nach einer Ultraschallbehandlung in entionisiertem Wasser gemessen worden.

In der Magnetisierungsmessung werden die Kurven beider Hersteller als Hysterese durchlaufen und zeigen bei einem äußeren Magnetfeld von $B_a = 0$ eine starke Aufspaltung mit der Nullmagnetisierung von 105 ± 5 mT (Heraeus-Probe 1) und 228 ± 5 mT (Wah Chang-Probe 2). Der mittlere Hysterese Strom beträgt $j_{\text{hyst}} = 11.80 \pm 1.2$ A/mm² bzw. $j_{\text{hyst}} = 35.24 \pm 3.5$ A/mm².

Aufgrund der beträchtlichen Aufspaltung der Magnetisierungskurve wird das untere kritische Magnetfeld mit der Methode von Y.B. Kim et al. [KHS 63] bestimmt, und zwar als der Schnittpunkt des linearen Anteils der Neukurve mit der Hysteresekurve. Es soll zunächst mit B_{c1}^* bezeichnet werden. Die Meßfehler betragen durch die geringe Anzahl von Meßpunkten der Hysteresekurve ± 20 mT. Die Unsicherheit des äußeren Magnetfeldes, das mit einer Hallsonde gemessen

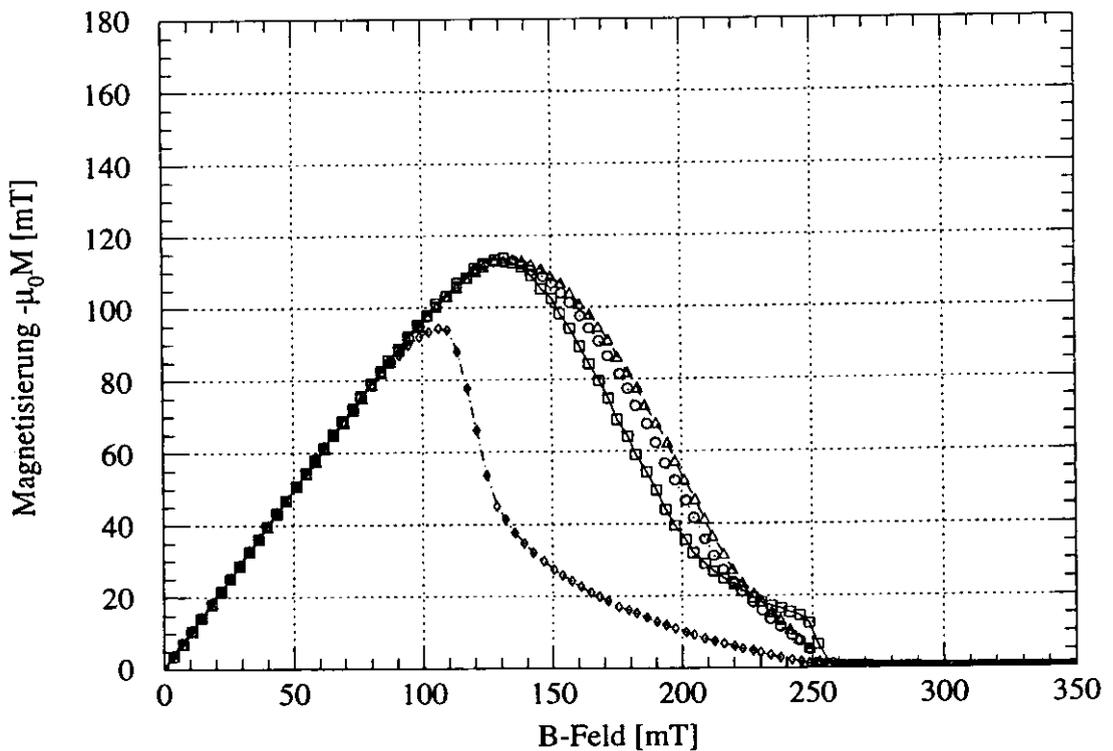
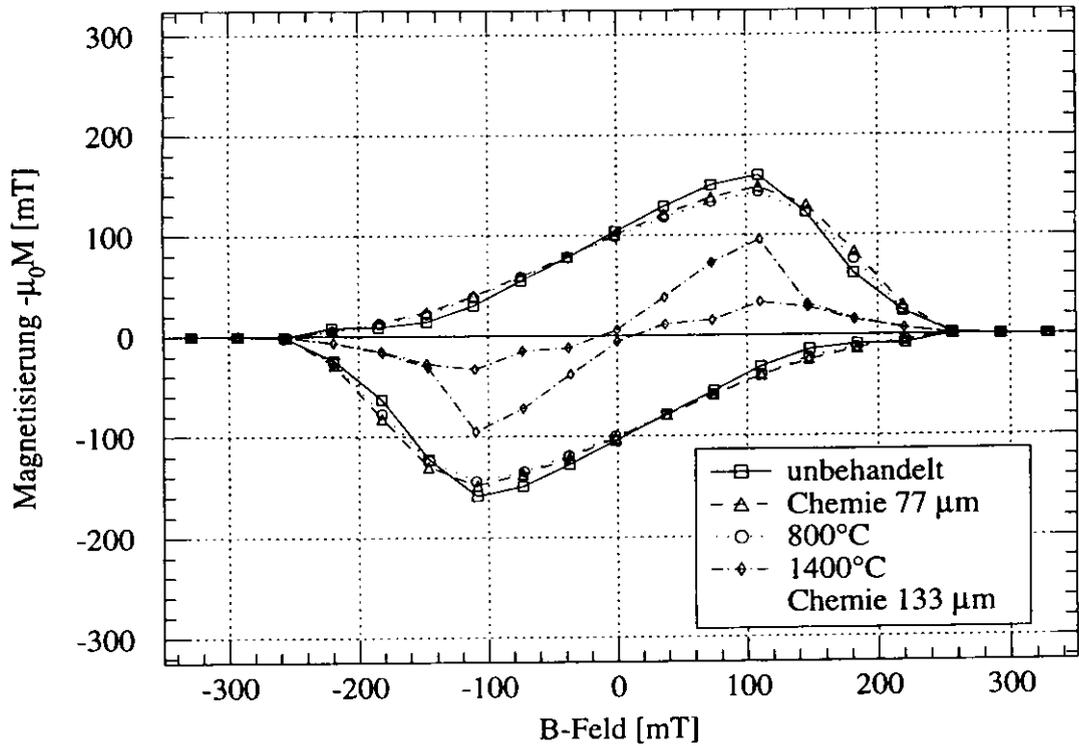


Abbildung 6.4: Hysterese- (oben) und Neueurve (unten) der Magnetisierungsmessung von Probe 1 (Heraeus-Blech) nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von $77 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$

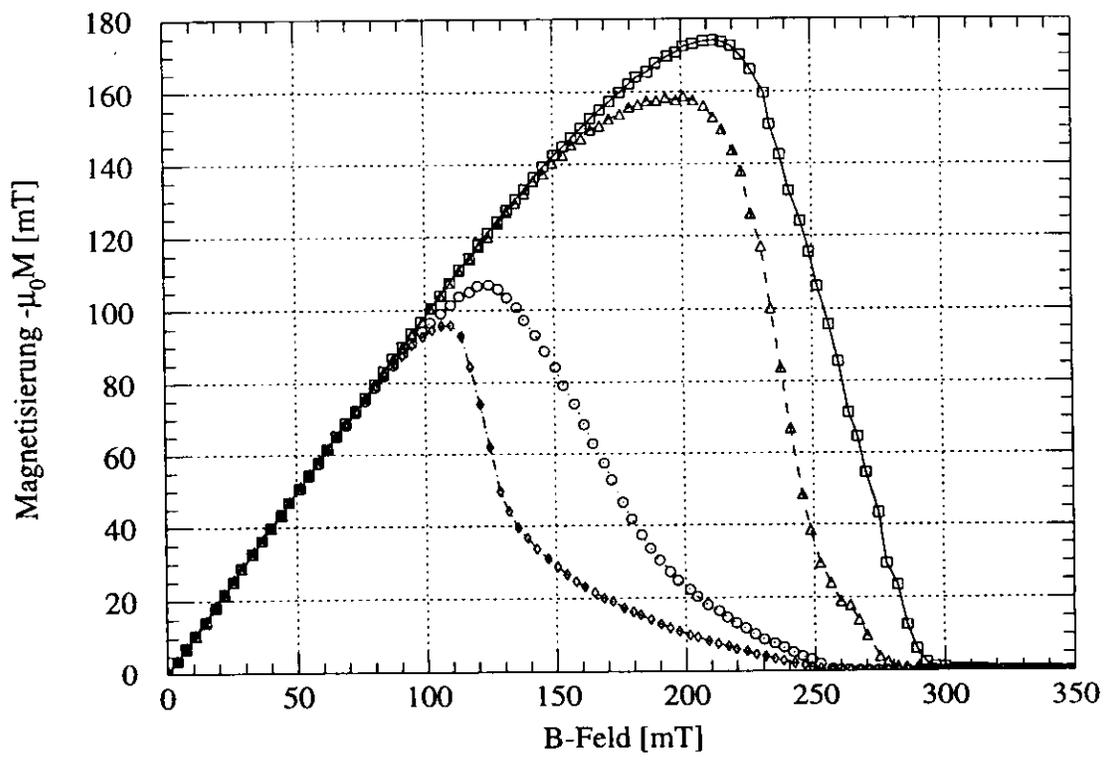
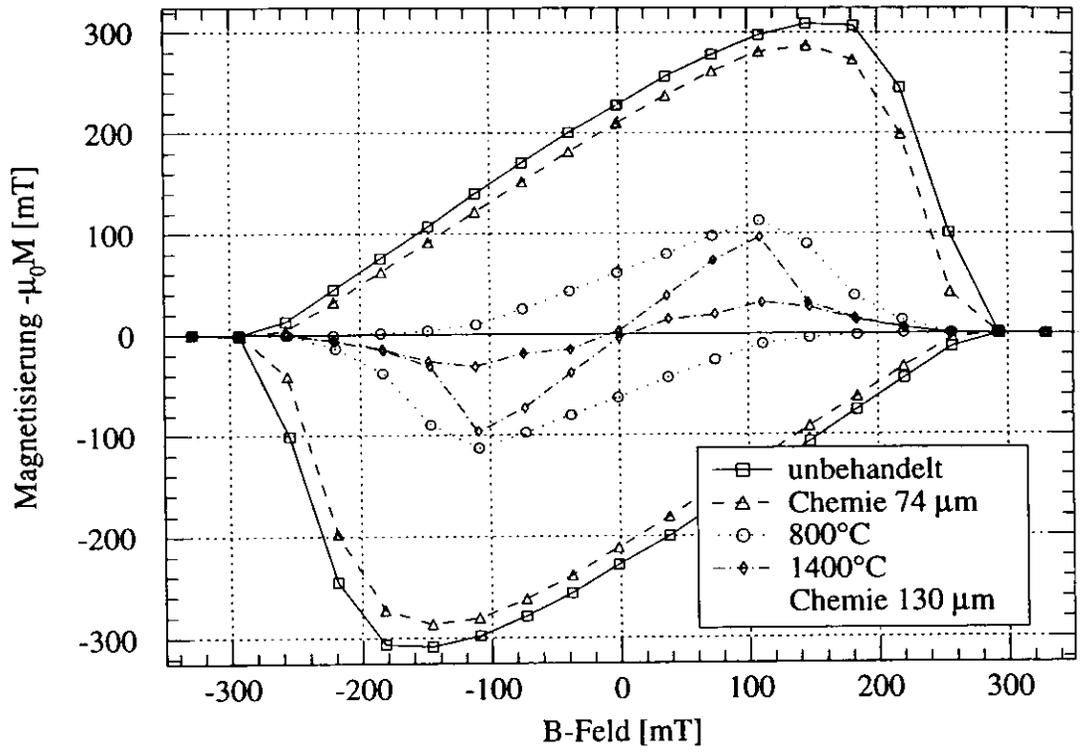


Abbildung 6.5: Hysterese- (oben) und Neukurve (unten) der Magnetisierungs-
messung von Probe 2 (Wah Chang-Blech) nach chemischem Ätzen
mit einem Abtrag von 74 μm und Wärmebehandlungen bei 800°C
und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2$ K

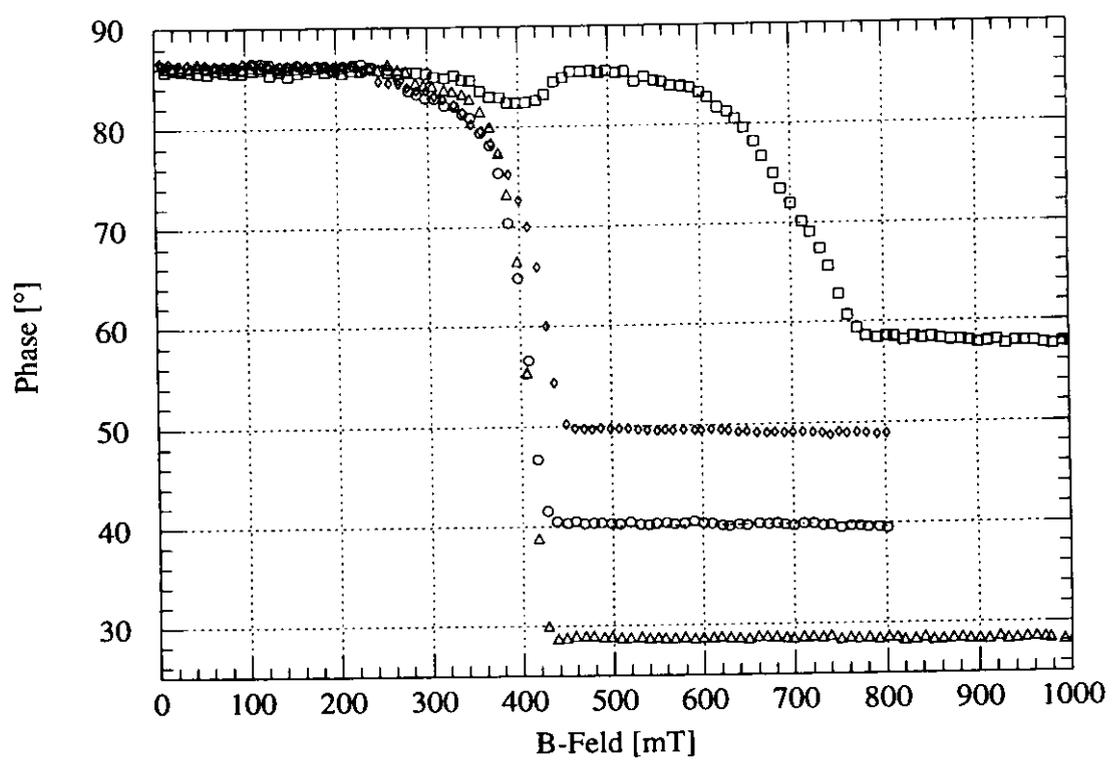
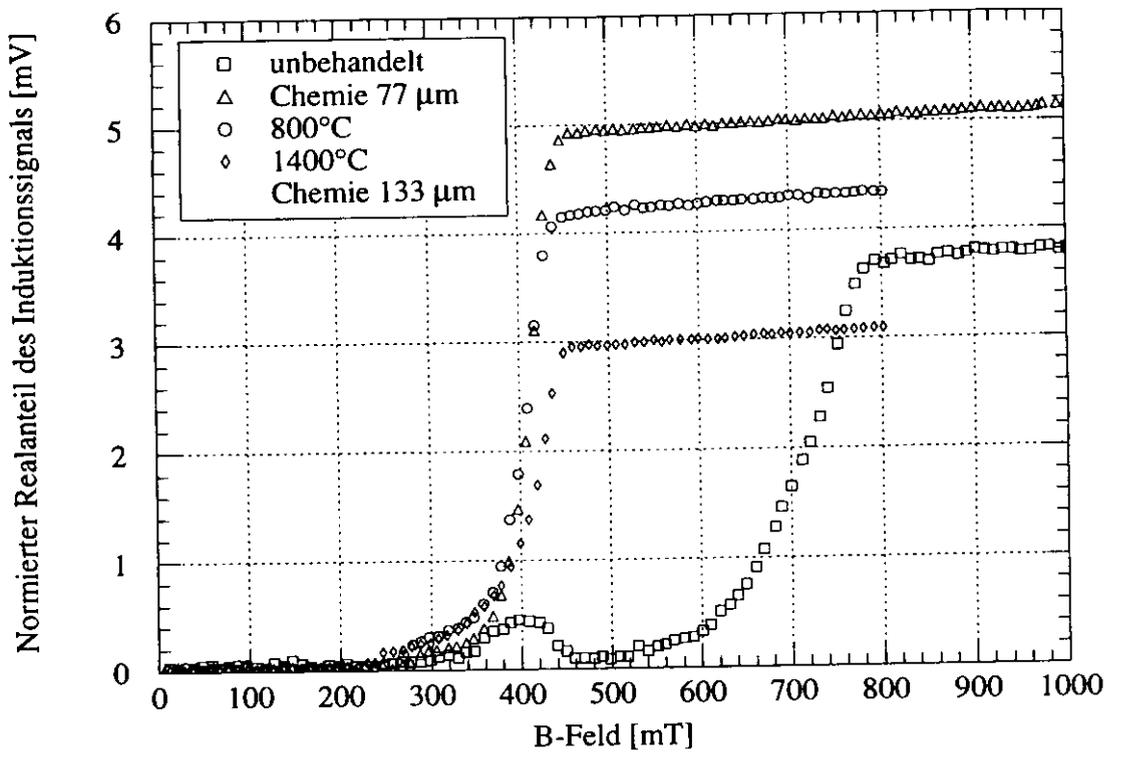


Abbildung 6.6: Amplitude (oben) und Phase (unten) der Suszeptibilitätsmessung von Probe 1 (Heraeus-Blech) nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von $77 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$

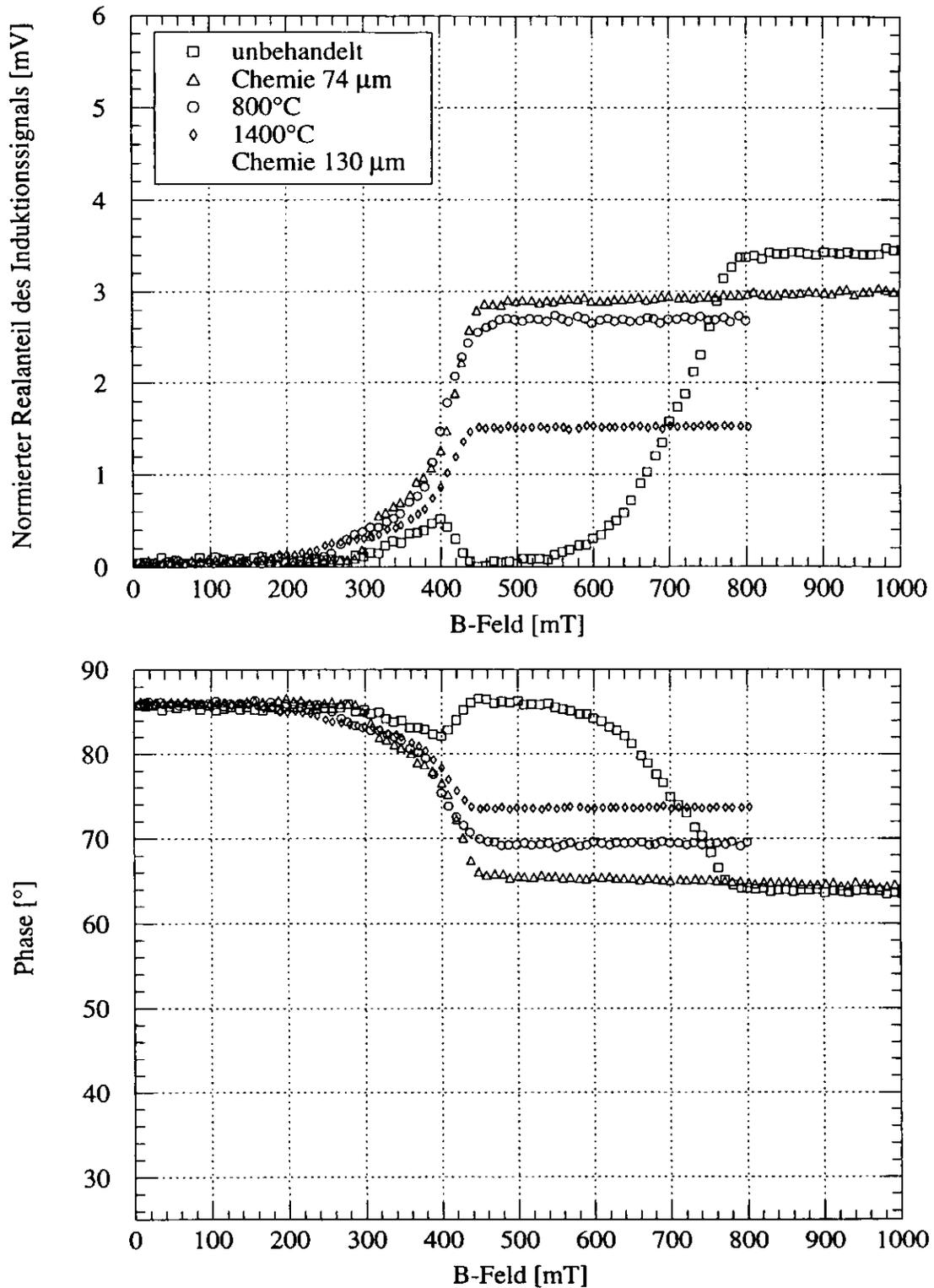


Abbildung 6.7: Amplitude (oben) und Phase (unten) der Suszeptibilitätsmessung von Probe 2 (Wah Chang-Blech) nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von 74 μm und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2\text{ K}$

wurde, beträgt $\pm 1\%$. Die große Aufspaltung der Hysterese kommt durch das in Kapitel 2.3 beschriebene Flußpinning zustande. Die Werte des Wah Chang-Materials liegen bei $B_{c1}^* = 212 \pm 22$ mT und die des Heraeus-Materials bei $B_{c1}^* = 130 \pm 21$ mT, obwohl das Restwiderstandsverhältnis mit $RRR = 363 \pm 36$ im Gegensatz zu $RRR = 270 \pm 27$ höher ist. Das obere kritische Magnetfeld beträgt $B_{c2}^m = 260 \pm 7$ mT bzw. $B_{c2}^m = 289 \pm 7$ mT. Nach Auskunft der Firma Wah Chang wurden bei der abschließenden Wärmebehandlung bei 800°C (Kapitel 5.1) nicht alle Bleche vollständig durchgeglüht, welches durch Messungen von H. Hengst [Hen 96] und bei der BAM¹ nachgewiesen wurde. Dieses zeigte sich in der unregelmäßigen Kornstruktur, wobei die Körner kleiner als bei den Heraeus-Blechen waren. Dadurch erhielt man von Probe zu Probe teilweise starke Unterschiede der Magnetisierung, die Streuung der Ergebnisse war größer als beim Heraeus-Material, deren Proben größtenteils homogen untereinander waren und ähnliche Kurven zeigten.

In der Suszeptibilitätsmessung sehen die Kurvenverläufe bei beiden Herstellern ähnlich aus (Abb. 6.6 und 6.7). Im Bereich um 300 mT steigt das induzierte Signal an, fällt ab 400 mT wieder ab und ist bei 450 mT auf dem Ausgangsniveau angekommen. Bei 500 mT beginnt ein zweiter Anstieg, der bei 800 mT in der Normalleitung endet. Für die Erklärung ist das Material in Oberflächenschicht und Probenkern aufzuteilen und die entsprechenden Magnetfelder mit den Indizes „o“ und „k“ zu bezeichnen. Der untere Anstieg ist auf den Übergang des Kerns zurückzuführen. Laut M. Strongin und E. Maxwell [SM 63] ist für die Phasenumwandlung von der Supra- zur Normalleitung Energie erforderlich, welches zu einem Anstieg des induzierten Signals führt. Dieser Prozeß startet bei $B_{c2}^{s,k} \approx 300 \pm 8$ mT und endet bei $B_{c3}^k \approx 450 \pm 10$ mT, bei dem der Kern vollständig normalleitend ist. Die Oberfläche ist hingegen noch supraleitend, so daß das Wechsellmagnetfeld immer noch abgeschirmt wird. Bei $B_{c2}^{s,o} \approx 500 \pm 11$ mT beginnt hier der Übergang in die Normalleitung, der bei $B_{c3}^o \approx 800 \pm 13$ mT abgeschlossen ist. Diesen Effekt kann man auch in einer sehr genauen Betrachtung der Magnetisierungskurven erkennen. Selbst oberhalb der oben erwähnten Magnetfelder ist noch eine minimale Restmagnetisierung vorhanden, die auch noch bis zum Meßbereichsende des äußeren Magnetfeldes von $B_a = 350$ mT besteht. Dasselbe Phänomen konnten J. Halbritter et al. [GGHKY 76] beobachten, bei denen die Oberflächenschicht mit einer Dicke von $3 \mu\text{m}$ zwei supraleitende Phasen enthielt. Das obere kritische Magnetfeld war um 50 % und 10 % höher als das des Kerns mit $B_{c2} \approx 300$ mT. Die kritische Temperatur war auf $T_c \approx 7$ K verringert, welches auf die Einlagerung von NbO_x zurückgeführt wurde.

In der Übergangshöhendifferenz ΔU des induzierten Signals von der Supra- zur Normalleitung in der Suszeptibilitätsmessung erkennt man, daß das Heraeus-Material mit einem $RRR = 271 \pm 27$ einen größeren Amplitudensprung zeigt als das Wah Chang-Material mit einem $RRR = 363 \pm 37$. Dieses entspricht der

¹BAM: Bundesanstalt für Materialforschung

Erwartung nach Gleichung 2.35.

Das höhere obere kritische Magnetfeld B_{c2} in der Oberflächenschicht kann mit Verunreinigungen durch Fremdmaterialien, die bei der Herstellung der Bleche eingearbeitet worden sind, oder mit Gitterfehlern, wie z.B. durch den Walzprozeß verursachte Versetzungen erklärt werden (Kapitel 5.1). Das oberhalb der Meissner-Phase in Form von Flußschläuchen eindringende Magnetfeld wird an diese Störungen gebunden und in der Oberschicht festgehalten (Kapitel 2.3). Obwohl das untere kritische Magnetfeld überschritten ist, bleibt infolge der eingeschränkten Beweglichkeit der Flußschläuche das Probeninnere feldfrei. Durch die starke Haftwirkung nahe der Oberfläche erhält man einen größeren Abschirmstrom und dadurch eine höhere Magnetisierung.

6.2.1.2 Chemisches Ätzen

Zur Entfernung der verunreinigten Oberflächenschicht wurde bei Probe 1 mit chemischem Ätzen $74 \mu\text{m}$, bei Probe 2 $77 \mu\text{m}$ abgetragen. Dazu wurde ein Säuregemisch aus $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ mit einem Volumenverhältnis von 1:1:2 verwendet (Kapitel 5.2).

Die Magnetisierungskurven von Probe 1 sowie die Nullmagnetisierung von $101 \pm 6 \text{ mT}$ bleiben nahezu unverändert, obwohl das Widerstandsverhältnis auf $RRR = 212 \pm 21$ verringert wurde. Dieses kann durch die Aufnahme von Wasserstoff während des Ätzvorganges in das Kristallgitter erklärt werden [WS 95]. Erkennbar ist dieser Effekt durch die etwas größere Magnetisierungsfläche der stark geätzten Probe (Kapitel 6.2.2), die Nullmagnetisierung beträgt $107 \pm 7 \text{ mT}$. Das obere kritische Magnetfeld wird auf $B_{c2}^m = 237 \pm 6 \text{ mT}$ verringert, während das untere mit $B_{c1}^* = 135 \pm 21 \text{ mT}$ nahezu konstant bleibt.

Die Wah Chang-Probe 2 zeigt eine leichte Verringerung der Nullmagnetisierung auf $210 \pm 10 \text{ mT}$. Einige Proben aus den Voruntersuchungen zeigten zum Teil größere Aufspaltungen der Kurven. Das untere kritische Magnetfeld bleibt mit $B_{c1}^* = 135 \pm 21 \text{ mT}$ fast unverändert, während das obere stark auf $B_{c2}^m = 241 \pm 6 \text{ mT}$ verringert wird. Dieses ist auf die abschließende Oberflächenverhärtung des Wah Chang-Blechtes zurückzuführen (Kapitel 5.1). Die Oberfläche ist gegen äußere Einflüsse, wie z.B. Einbau von Wasserstoff in das Niob-Kristallgitter beim chemischen Ätzen, geschützt. Durch die Verhärtung werden allerdings viele Störungen, wie z.B. Versetzungen, eingebaut, die als Haftzentren für die Flußschläuche eine weitere Vergrößerung der Hysterese bewirken können.

Ebenfalls keine großen Veränderungen zeigten die Magnetisierungskurven von R.H. Kernohan und S.T. Sekula [KS 67], die allerdings ein Säuregemisch aus $\text{HF}:\text{HNO}_3$ mit dem Volumenverhältnis 1:1 benutzten.

Klare Unterschiede konnte dagegen von J. Halbritter et al. [GGHKY 76] beobachtet werden, bei denen eine schrittweise Abtragung der Oberfläche bis $30 \mu\text{m}$ mit chemischem Ätzen eine teilweise drastische Reduktion der Magnetisierungsfläche erbrachte.

Flußsprünge, wie sie z.B. bei M. Wake und K. Saito [WS 95] auftraten, sind nicht beobachtet worden. Es wurde dort allerdings für die chemische Behandlung eine Säuremischung mit der Zusammensetzung $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ 1:1:1 benutzt.

Das Restwiderstandsverhältnis steigt bei Probe 2 auf $RRR = 389 \pm 39$, während Probe 1 auf $RRR = 212 \pm 21$ fällt. Dieses kann durch den Abtrag der Oberflächenschicht mit einem niedrigen Restwiderstandsverhältnis erklärt werden, der von der oben erwähnten Oberflächenhärtung von Wah Chang verursacht wird (Kapitel 5.1). Die Oberfläche ist damit gegen äußere Einflüsse, wie z.B. Einbau von Wasserstoff in das Niob-Kristallgitter beim chemischen Ätzen, geschützt. Durch die Verhärtung werden allerdings viele Störungen, wie z.B. Versetzungen, eingebaut. Diese Kaltverformung kann auch zu Oxidationen und NbO_x -Ausscheidungen führen, die als Haftzentren für die Flußschläuche eine weitere Aufspaltung der Hysterese bewirken können. Infolgedessen liegt nur noch das als Kern bezeichnete Material vor, das sich durch ein höheres Restwiderstandsverhältnis auszeichnet. Die Heraeus-Proben hingegen entstammen aus den Verschnittblechen der Resonatorproduktion, die unsachgemäß gelagert worden waren. Die Bleche zeigten zum Teil sehr tiefe Kratzer bis in mehrere $10 \mu\text{m}$ (Kapitel 6.12.1). Für Wasserstoff besteht also die Möglichkeit, weit in das Material einzudringen, das eine entsprechende RRR -Absenkung zur Folge hat, da die Oberfläche nicht wie das Wah Chang-Material gehärtet wurde.

In der Suszeptibilitätsmessung ist der Abtrag der verunreinigten Oberflächenschicht deutlich sichtbar. Der Übergang dieser Oberflächenschicht ist vollständig verschwunden, womit nur noch der Übergang des Kernmaterials vorliegt. Das Oberflächenmagnetfeld B_{c3} ist klar zu erkennen. Für Probe 1 sind die entsprechenden Daten $B_{c2}^* = 256 \pm 7 \text{ mT}$ und $B_{c3} = 480 \pm 9 \text{ mT}$, für Probe 2 $B_{c2}^* = 246 \pm 7 \text{ mT}$ und $B_{c3} = 480 \pm 10 \text{ mT}$. Gemäß der Veränderung des Restwiderstandsverhältnisses steigt der Amplitudensprung ΔU des Heraeus-Materials an (Kapitel 2.5), während er beim Wah Chang-Material kleiner wird.

6.2.1.3 Wärmebehandlung bei 800°C

Die zweistündige Wärmebehandlung bei 800°C führt zu einer Homogenisierung des Materials und zu einer Ausgasung von Wasserstoff (Kapitel 5.3), der z.B. durch die chemische Behandlung im Material eingekapselt sein könnte.

Bei den Magnetisierungskurven des Heraeus-Materials (Abb. 6.4) kommt es kaum zu einer Änderung gegenüber den Kurven des geätzten Materials mit einer Nullmagnetisierung von $99 \pm 6 \text{ mT}$. Der RRR -Wert steigt leicht auf über 252 ± 26 an. Aufgrund der immer noch bestehenden Aufspaltung der Hystereseurve wird das untere kritische Magnetfeld weiterhin mit B_{c1}^* bezeichnet. Die Bestimmung wird mit der von Finnemore et al. [FSS 66] vorgeschlagenen Tangentenmethode vorgenommen. Die kritischen Magnetfelder verändern sich mit $B_{c1}^* = 135 \pm 11 \text{ mT}$ und $B_{c2}^m = 245 \pm 6 \text{ mT}$ nur geringfügig. Nach Herstellerangaben war das Material schon mit 800°C endbehandelt worden.

Große Veränderungen zeigt die Wah Chang-Probe 2 (Abb. 6.5), deren Magnetisierungsfläche stark zurückgeht. Die Wärmebehandlung bei 800°C führt zu einem Kornwachstum und einer Ausheilung des Materials, das zu einem Anstieg des RRR -Wertes auf 487 ± 49 führt. Damit ist die Dichte der Verunreinigungen der Proben (gemäß Gleichung 2.30: Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff) geringer als beim Heraeus-Material nach der gleichen Wärmebehandlung, die entsprechende Magnetisierungskurve ist kleiner. Die Nullmagnetisierung verringert sich auf 63 ± 3 mT und die Hysteresestromdichte auf $j_{\text{hyst}} = 7.536 \pm 0.8$ A/mm².

In der Suszeptibilitätsmessung ist der Anstieg der RRR -Werte ersichtlich. Die Übergangshöhe ΔU ist stark herabgesetzt. Beide Proben zeigen einen bei kleineren Magnetfeldern beginnenden Übergang. Bei der Heraeus-Probe 1 (Abb. 6.6) fallen die kritischen Magnetfelder auf $B_{c2}^s = 242 \pm 6$ mT und $B_{c3} = 455 \pm 10$ mT, ebenso bei der Wah Chang-Probe 2 auf $B_{c2}^s = 233 \pm 6$ mT und $B_{c3} = 488 \pm 10$ mT (Abb. 6.7).

Eine drastische Verringerung der Übergangsbreite wie bei E. Mahner [Mah 89] konnte nicht beobachtet werden. Dabei konnte das Oberflächenmagnetfeld B_{c3} aber nicht so klar erkannt und teilweise gar nicht nachgewiesen werden. Dieses deutet auf eine nicht perfekte Oberfläche hin, so daß infolge der Rauheit die Oberflächensupraleitung nur teilweise oder gar nicht ausgebildet wird.

6.2.1.4 Wärmebehandlung bei 1400°C

Die Wärmebehandlung bei 1400°C mit Titanverdampfung ist neben der Ausgasung von Stickstoff und der Getterung von Sauerstoff vor allem durch ein enormes Kornwachstum und eine deutliche Verbesserung des RRR -Wertes gekennzeichnet. Die Proben wurden 1 Stunde bei 1400°C und 3 Stunden bei 1350°C geglüht, so daß für das Titan ein ausreichender Dampfdruck erreicht wird. Die geringe Temperaturerniedrigung wurde gewählt, um ein tiefes Eindringen des Titans in das Niob zu verhindern.

Nach einer 1400°C-Wärmebehandlung zeigen alle Proben identische Kurvenverläufe. Die Proben können trotz unterschiedlicher RRR -Werte nicht nach Hersteller oder Vorbehandlung unterschieden werden. Auch die elektropolierten Proben (Kapitel 6.2.4.2) sowie diejenigen aus einer weiteren Testreihe, die nach dem chemischen Ätzen oder Schleifen nicht der Wärmebehandlung bei 800°C unterzogen wurde (Kapitel 6.2.4.3), liefern dasselbe Resultat.

Die Magnetisierungsfläche ist gegenüber der 800°C-Wärmebehandlung nochmals deutlich verringert. Die oberen kritischen Magnetfelder liegen bei $B_{c2}^m = 246 \pm 7$ mT (Heraeus-Probe) und $B_{c2}^m = 249 \pm 7$ mT (Wah Chang-Probe). Die Kurven zeigen bei diesen Feldern einen eindeutigen Knick im Verlauf (Abb. 6.20). Die Magnetisierungskurven werden beim Herunterfahren des äußeren Magnetfeldes oberhalb von B_{c2} zunächst bis 140 mT reversibel durchfahren und zeigen erst bei 10 mT eine Ummagnetisierung. Die Nullmagnetisierung beträgt nur noch ca. 5 mT. Die Neukurve zeigt nach dem linearen Verlauf in der Meissner-

Phase einen starken Abfall beim Eintritt in die Shubnikov-Phase. Da die Magnetisierungskurve nahezu reversibel durchfahren wird, kann das untere kritische Magnetfeld sehr genau bestimmt werden. Daher wird auf die ursprüngliche Bezeichnung B_{c1} zurückgegriffen. Ohne die Entmagnetisierung zu berücksichtigen (Kapitel 6.4), wird der Wert mit $B_{c1} \approx 108 \pm 6$ mT bestimmt. Der RRR -Wert der Heraeus-Proben steigt auf 380 ± 38 , der der Wah Chang-Proben auf $RRR = 745 \pm 75$.

Die Irreversibilitäten der Magnetisierungskurven in der Nähe des unteren kritischen Magnetfeldes B_{c1} erklärte J. Halbritter et al. [KSH 74] mit Überhitzungs- und Unterkühlungszuständen an glatten Oberflächen.

Auch in der Suszeptibilitätsmessung lassen die Kurven keine Unterscheidung in den Vorbehandlungen unter den beiden Materialien zu. Die Übergangshöhe wurde entsprechend des höheren RRR -Wertes nochmals deutlich verringert und steht in Übereinstimmung mit Messungen von E. Mahner [Mah 89]. Alle Proben zeigen bei $B_{c2}^s = 237 \pm 8$ mT einen kleinen lokalen Amplitudensprung, der bei einer Erhöhung des Erregermagnetfeldes vergrößert werden kann (Kapitel 6.6). Die Normalleitung wird bei $B_{c3} = 453 \pm 10$ mT erreicht. In dem Bereich zwischen 110 mT, das mit der Magnetisierungsmessung ohne Berücksichtigung der Entmagnetisierung als unteres kritisches Magnetfeld B_{c1} identifiziert wurde, und dem oberen kritischen Magnetfeld B_{c2}^s stieg beim Wah Chang-Material das induzierte Signal leicht an.

Das chemische Ätzen mit einem Abtrag von $130 \mu\text{m}$ zum Abtragen des Titans wurde gewählt, um auch Titan zu entfernen, das möglicherweise in den Korngrenzen tief in das Material diffundiert war. Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen nach einer chemischen Behandlung mit einem Abtrag von $30 \mu\text{m}$ und anschließenden weiteren $90 \mu\text{m}$ zeigen allerdings keine Unterschiede.

Für die Erklärung des etwas niedrigeren oberen kritischen Magnetfeldes $B_{c2}^s = 237 \pm 8$ mT aus der Suszeptibilitätsmessung im Vergleich mit dem $B_{c2}^m = 247 \pm 7$ mT aus der Magnetisierungsmessung wird ein Zusammenhang zwischen dem kritischen Magnetfeld und dem Restwiderstandsverhältnis RRR hergeleitet.

C.C. Koch et al. [KSK 74] konnten nachweisen, daß das obere kritische Magnetfeld B_{c2} in folgender Weise von der kritischen Temperatur T_c , dem Ginsburg-Landau-Parameter κ , der spezifischen Wärmekapazität γ (in den Einheiten $\text{J}/\text{cm}^3 \text{K}^2$) und dem spezifischen normalleitenden Widerstand ρ_n abhängt:

$$B_{c2} = A \left(2.44 \cdot 10^{-\frac{7}{2}} T_c \kappa \sqrt{\gamma} + 0.0183 \cdot 10^{-7} T_c \rho_n \gamma \right) \quad (6.5)$$

Für die Proportionalitätskonstante A wurde aus den Daten von D.K. Finnemore et al. [FSS 66] ein $A = 2.18$ und aus den theoretischen Berechnungen von E. Helfand und N.R. Werthamer [HW 66] im Bereich sehr kurzer freien Weglängen der Elektronen („dirty“ limit) ein $A = 1.7$ gewonnen. Eine ähnliche Formel geben V.R. Karasik und I.Y. Shebalin [KS 70] an:

$$B_{c2}(0 \text{ K}) = B_{c2}^0(0 \text{ K}) + 1.46 \rho_n \quad B_{c2}^0(0 \text{ K}) = 399.8 \text{ mT} . \quad (6.6)$$

Mit der Gleichung 2.27 bildet das obere kritische Magnetfeld B_{c2} nach Gleichung 6.5 folgenden Zusammenhang mit dem Restwiderstandsverhältnis RRR :

$$B_{c2} = C_1 + C_2 \frac{1}{RRR} \quad (6.7)$$

mit $C_1 = 2.44 \cdot 10^{-7} A T_c \kappa \sqrt{\gamma}$, $C_2 = 0.0183 \cdot 10^{-7} A T_c \rho_n(293 \text{ K}) \gamma$.

Diese Beziehung geben ebenfalls H. Berndt et al. [BKW 68] an. H. Safa et al. [SMKJB 95] erstellten bei einer Versuchsreihe ein Tiefenprofil der lokalen Restwiderstandsverhältnisse an einer bei 1400°C mit Titanbedampfung behandelten, 1.88 mm dicken Probe. Sie fanden, daß der RRR -Wert von etwa 2500 an der Oberfläche auf $RRR \approx 500$ im Probeninneren zurückging. Da die Suszeptibilitätsmessung sensitiv auf die Oberflächenschicht ist, wird durch den hohen RRR -Wert gemäß Gleichung 6.7 ein niedrigeres oberes kritisches Magnetfeld B_{c2} erwartet. Die Magnetisierungsmessung ist auf das gesamte Volumen der Probe empfindlich. Dieses besteht nach H. Safa et al. größtenteils aus Material mit einem niedrigeren RRR -Wert, so daß das B_{c2} höher liegt.

6.2.2 Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen an Proben nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von $170 \mu\text{m}$

An den Proben 3 (Heraeus) und 4 (Wah Chang) wurden im Gegensatz zu den Proben 1 und 2 ($70 \mu\text{m}$) durch chemisches Ätzen $170 \mu\text{m}$ abgetragen.

Die Hysterese- und Neukurve der Magnetisierungsmessung sind für die Heraeus-Probe 3 in Abb. 6.8, für die Wah Chang-Probe 4 in Abb. 6.9 gezeigt. Die Kurven der Suszeptibilitätsmessung sind in den Abbildungen 6.10 und 6.11 zu sehen.

Für die verschiedenen Abtragsraten zeigen sich jeweils keine gravierenden Unterschiede in den Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen im Vergleich zu den schwächer geätzten Proben 1 und 2. Deshalb werden hier nur die Abweichungen von deren Ergebnissen diskutiert.

6.2.2.1 Chemisches Ätzen

Nach dem Ätzen ist das Restwiderstandsverhältnis von Probe 3 von anfangs $RRR = 272 \pm 27$ auf $RRR = 213 \pm 21$ verringert, das im Abschnitt 6.2.1.2 mit dem Aufnahme von Wasserstoff erklärt wurde. Da die Probe für den größeren Abtrag im Vergleich zu Probe 1 länger geätzt wurde, kann mehr Wasserstoff in das Kristallgitter eingelagert werden. Erkennbar ist dieses in der Magnetisierungsmessung, die eine etwas größere Aufspaltung der Hysteresekurve mit einer Nullmagnetisierung von $117 \pm 6 \text{ mT}$ zeigt (Probe 1: $101 \pm 6 \text{ mT}$). Ein entsprechender Vergleich mit Probe 2 ist bei der Probe 4 nicht möglich, da sich die beiden unbehandelten Proben klar unterschieden haben. Es erfolgt eine kleine

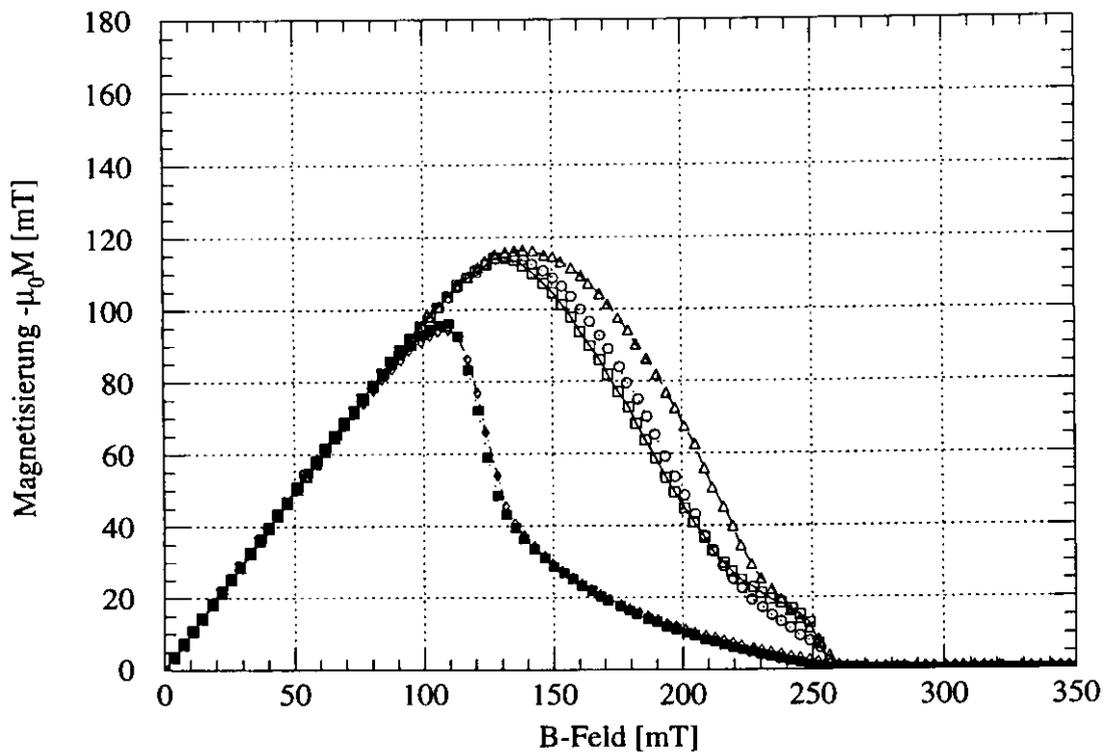
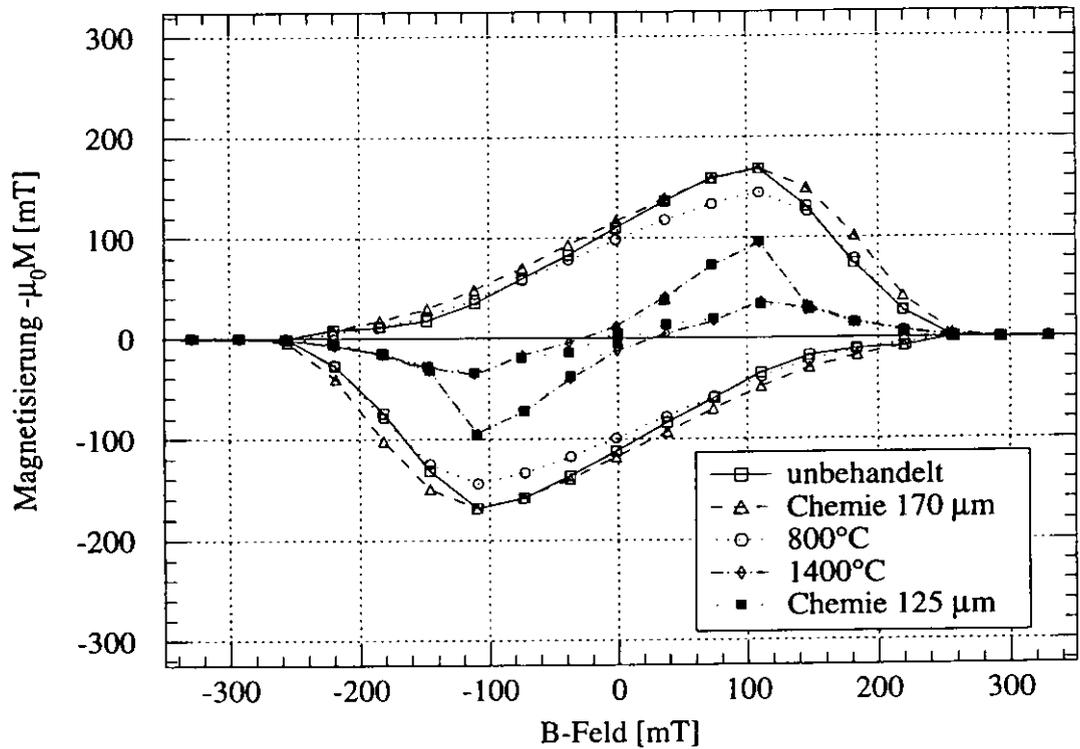


Abbildung 6.8: Hysterese- (oben) und Neukurve (unten) der Magnetisierungsmessung von Probe 3 (Heraeus-Blech) nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von 170 μm und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2$ K

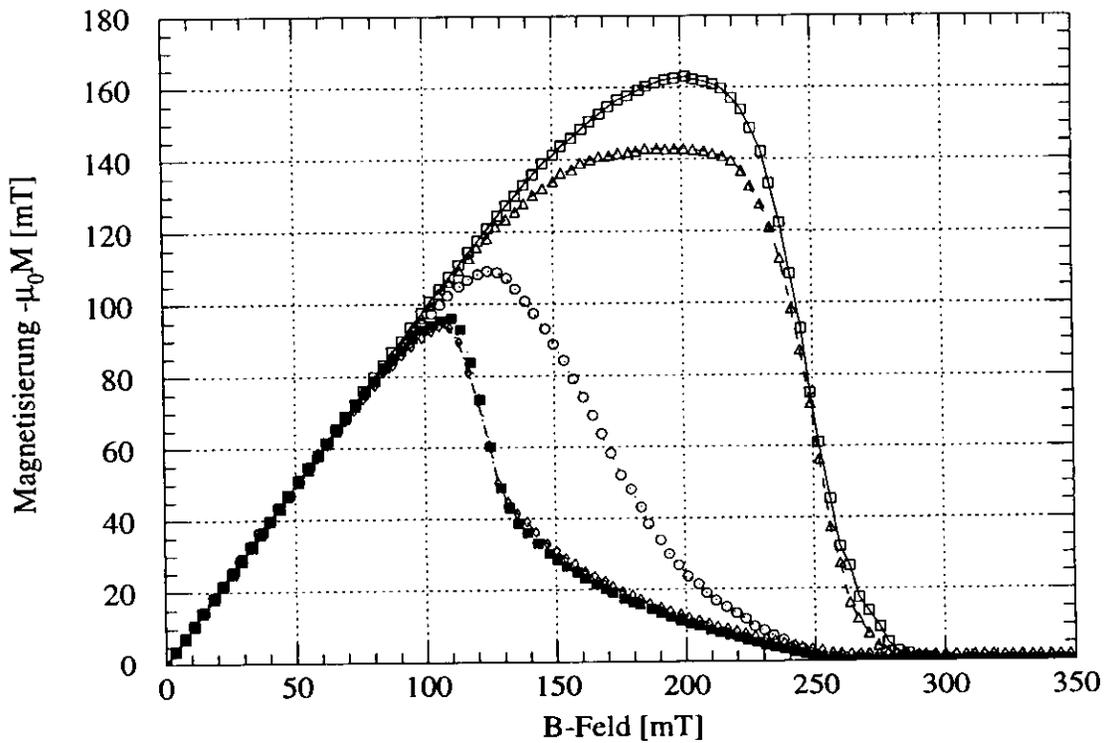
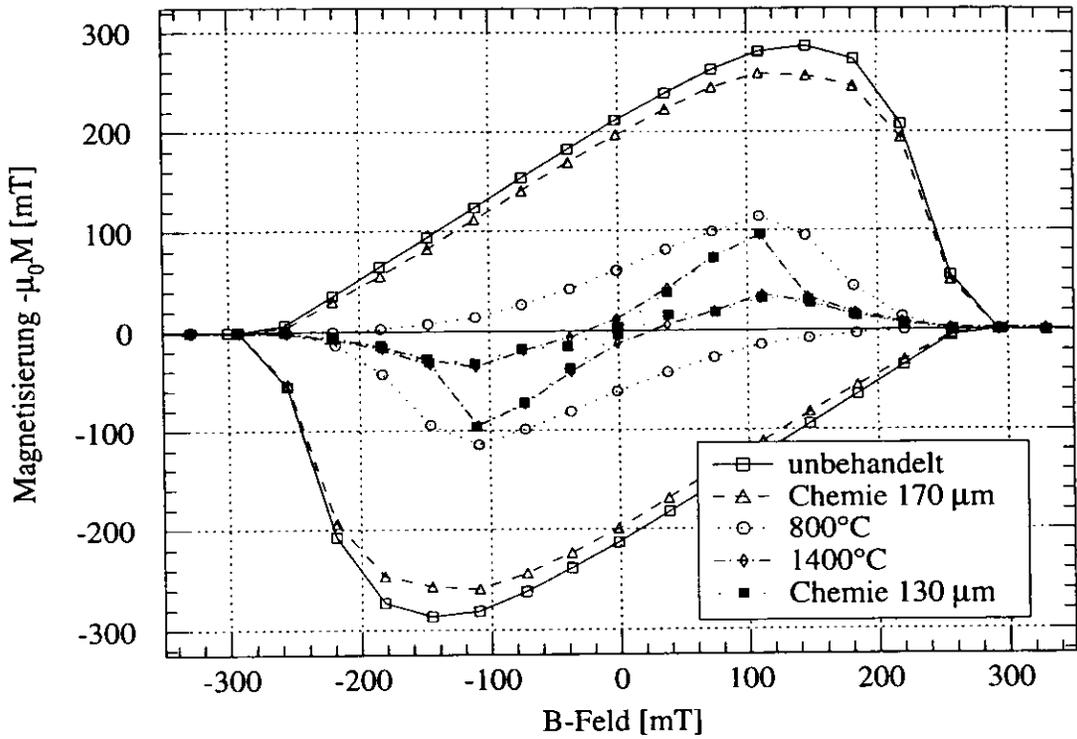


Abbildung 6.9: Hysteresis- (oben) und Neucurve (unten) der Magnetisierungs-messung von Probe 4 (Wah Chang-Blech) nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von 170 μm und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2$ K

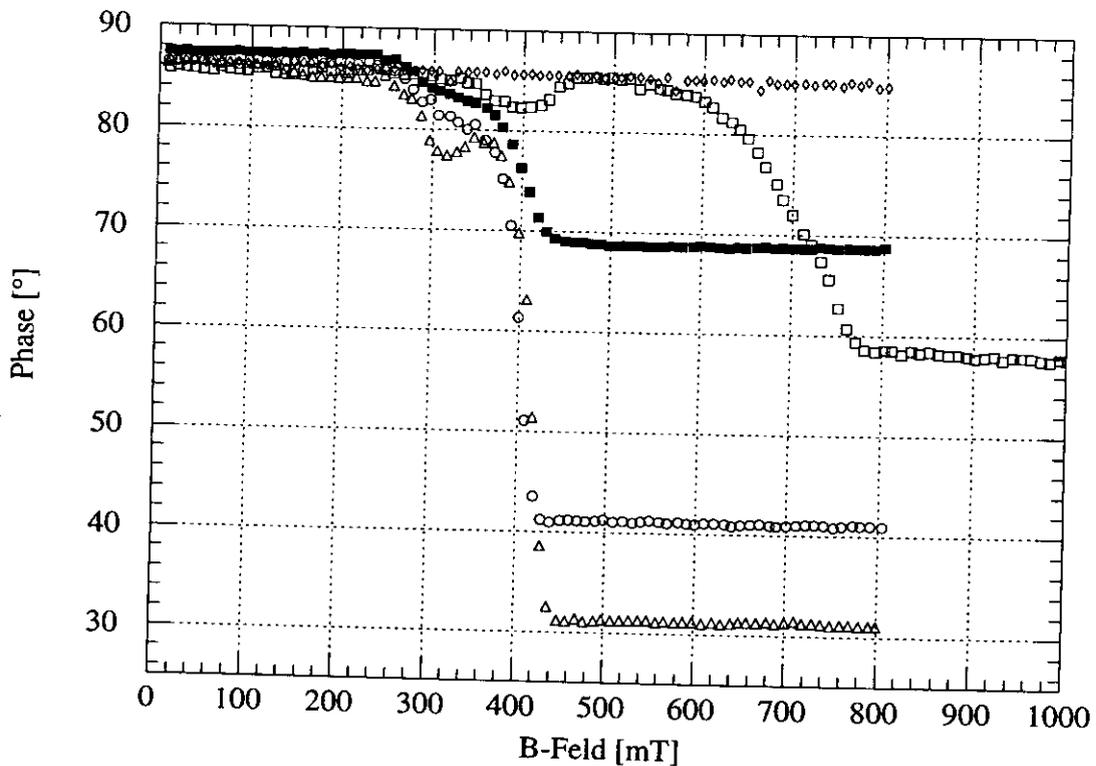
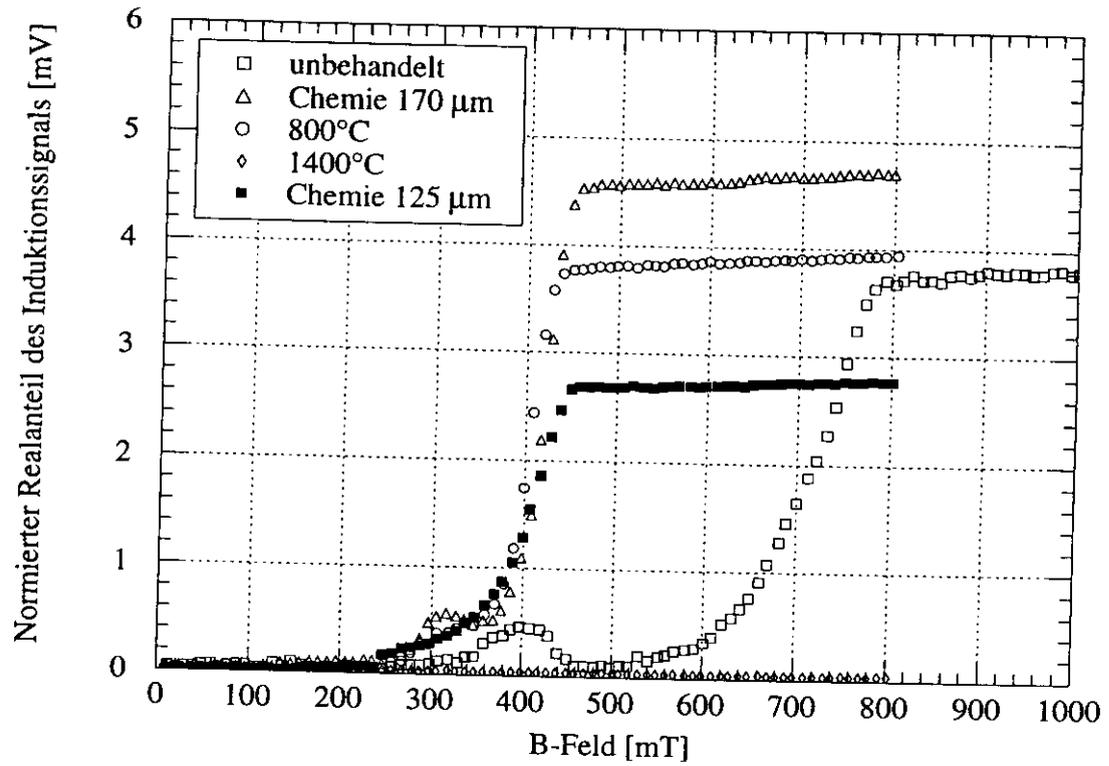


Abbildung 6.10: Amplitude (oben) und Phase (unten) der Suszeptibilitätsmessung von Probe 3 (Heraeus-Blech) nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von $170 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$

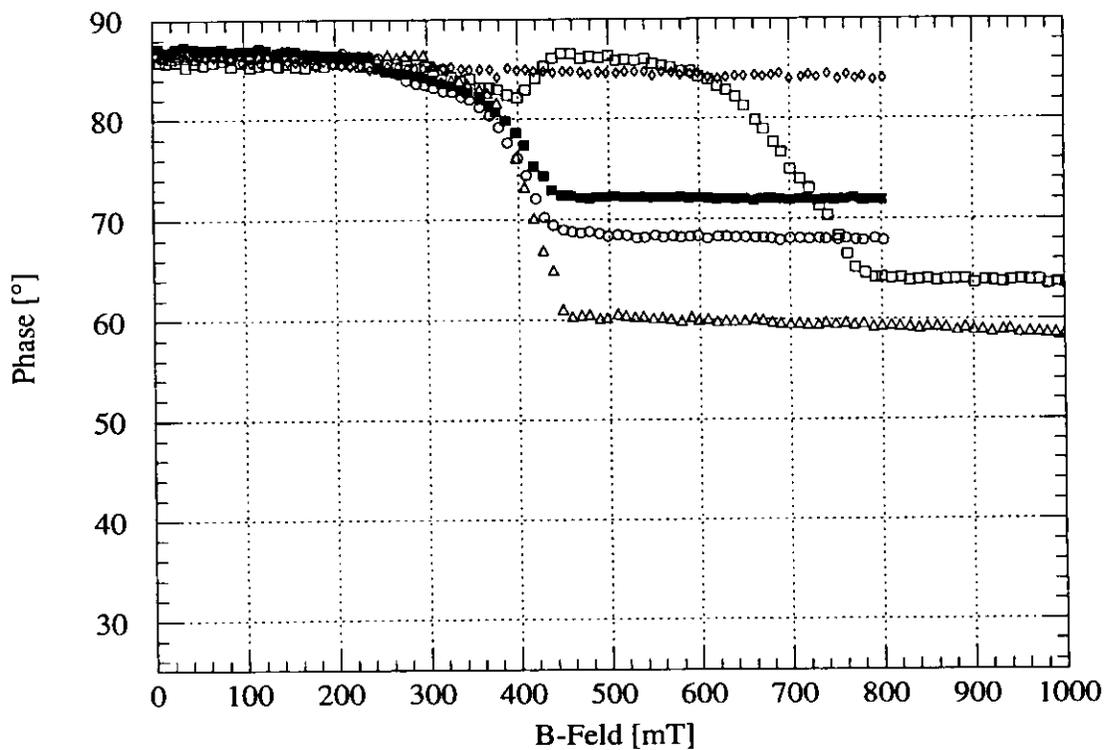
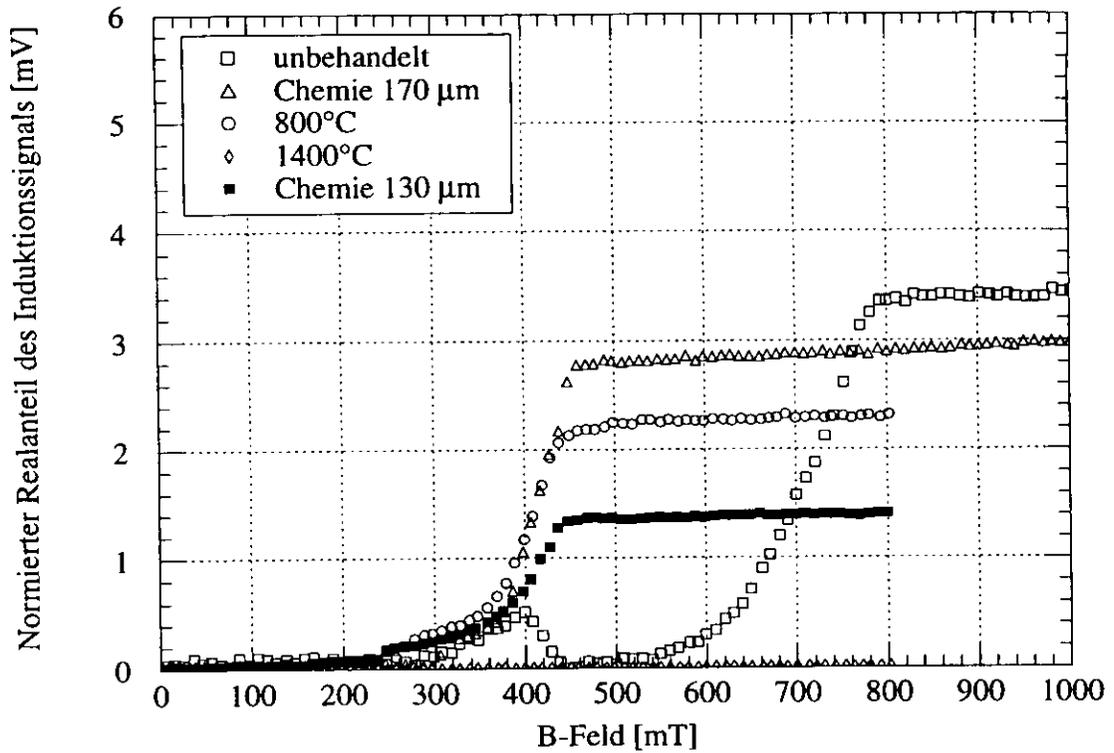


Abbildung 6.11: Amplitude (oben) und Phase (unten) der Suszeptibilitätsmessung von Probe 4 (Wah Chang-Blech) nach chemischem Ätzen mit einem Abtrag von $170\ \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2\ \text{K}$

Reduktion der Hysteresekurve, bei der die Nullmagnetisierung von 212 ± 11 mT auf 197 ± 10 mT zurückgeht.

6.2.2.2 Wärmebehandlung bei 800°C

Nach der Wärmebehandlung bei 800°C zeigt die Heraeus-Probe eine Nullmagnetisierung von 99 ± 5 mT und ist somit deckungsgleich mit der schwach geätzten Probe 1. Ein entsprechendes Ergebnis zeigt auch die Wah Chang-Probe, obwohl sich die Proben 2 und 4 vor der Wärmebehandlung klar voneinander unterscheiden.

6.2.2.3 Wärmebehandlung bei 1400°C

Nach der Wärmebehandlung bei 1400°C sind in der Magnetisierungsmessung keine Unterschiede, selbst zwischen den Herstellern, feststellbar. Die Meßkurven sind identisch. In der Suszeptibilitätsmessung ändert sich die Übergangshöhe von der Supra- zur Normalleitung entsprechend dem *RRR*-Wert.

Die Proben 3 und 4 (Kapitel 6.2.2) wurden vor der abschließenden chemischen Behandlung mit einem Abtrag von ca. $130 \mu\text{m}$ mit der bei 1400°C aufgedampften Titanschicht gemessen. An der Grenzschicht entsteht eine Schicht mit aus Niob-Titan Nb_xTi_y . Die Magnetisierungskurven (Abb. 6.8 und 6.9) unterscheiden sich nicht von den Kurven nach dem chemischen Ätzen. Die Magnetisierungsmessung ist somit nicht sensitiv auf die Grenzschicht aus Niob-Titan. Einen deutlichen Unterschied wie bei M. Wake und K. Saito [WS 95] kann nicht beobachtet werden. Die Suszeptibilitätsmessungen (Abb. 6.10 und 6.11) zeigen hingegen bis zu einem äußeren Magnetfeld von $B_a = 2$ T keinen Übergang zur Normalleitung, der durch die Niob-Titanschicht mit einem sehr viel höheren kritischen Magnetfeld B_{c2} verhindert wird. Die Suszeptibilitätsmessung ist somit sehr sensitiv auf Niob-Titan.

6.2.3 Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen an Proben nach Schleifen mit einem Abtrag von $100 \mu\text{m}$

Die Proben 5 (Heraeus) und 6 (Wah Chang) wurden einer Schleifbehandlung mit einem Abtrag von $113 \mu\text{m}$ und $95 \mu\text{m}$ unterzogen.

Die Hysterese- und Neukurve der Magnetisierungsmessung für die Heraeus-Probe 5 ist in Abb. 6.12, für die Wah Chang-Probe 6 in Abb. 6.13 gezeigt. Die Kurven der Suszeptibilitätsmessung sind in den Abbildungen 6.14 und 6.15 dargestellt.

6.2.3.1 Schleifbehandlung

Die Heraeus-Probe 5 zeigt klar von den geätzten Proben abweichende Ergebnisse. In den Magnetisierungsmessungen spaltet die Hysteresekurve (Abb. 6.12) sehr

stark mit einer Nullmagnetisierung von 171 ± 8 mT auf. Die kritischen Magnetfelder steigen auf $B_{c1}^* = 175 \pm 22$ mT und $B_{c2}^m = 362 \pm 8$ mT. Das Restwiderstandsverhältnis sinkt — ähnlich wie nach der chemischen Behandlung — auf $RRR = 212 \pm 21$. Die Wah Chang-Probe 6 (Abb. 6.13) änderte sich gegenüber dem unbehandelten Zustand kaum: $B_{c1}^* = 155 \pm 22$ mT, $B_{c2}^m = 278 \pm 7$ mT und $-\mu_0 M_0 = 185 \pm 9$ mT. Die starken Veränderungen des Heraeus-Materials kann mit der fehlenden Oberflächenhärtung erklärt werden, die das Wah Chang-Material schützt (Kapitel 5.1). Durch das Schleifen werden Gitterstörungen in Form von Versetzungen eingearbeitet, die ein zusätzliches Flußpinning bewirken. Zudem kann das beim Schleifen abgetragene Material oder auch die Schleifkörner durch die tiefen Kratzer in das Probeninnere gelangen. Dieses wird in der Suszeptibilitätsmessung bestätigt, in denen die Heraeus-Probe 5 einen breiteren Übergang von $B_{c2}^s = 438 \pm 9$ mT bis $B_{c3} = 778 \pm 12$ mT zeigt als die Wah Chang-Probe 6 mit $B_{c2}^s = 365 \pm 9$ mT bis $B_{c3} = 583 \pm 11$ mT.

Aus den Voruntersuchungen ergab sich der entscheidende Einfluß des Anpreßdrucks der Proben auf die Schleifscheiben. Die hier gezeigten Proben 5 und 6 sind mit einem Druck von etwa 2.5 mN/cm² geschliffen worden. Bei einer Steigerung des Anpreßdrucks auf 4 N/cm² wurde eine bis zu 40 % größere Magnetisierungsfläche festgestellt. Unter dem Mikroskop konnte man teilweise deutliche Ablagerungen von Schleifmaterial erkennen, die auch J. Halbritter et al. [GGHKY 76] bei ihren Proben beobachtet haben. Selbst nach einer anschließenden chemischen Behandlung mit einem Abtrag von ca. 100 μ m konnte keine entscheidende Verbesserung erreicht werden.

6.2.3.2 Wärmebehandlung bei 800°C

Große Veränderungen zeigen die Proben nach der Wärmebehandlung bei 800°C. Bei beiden Materialien verringert sich die Magnetisierungsfläche stark. Die Heraeus-Probe 5 (Abb. 6.12) zeigt eine Nullmagnetisierung von 101 ± 5 mT und die kritischen Magnetfelder $B_{c1}^* = 150 \pm 12$ mT und $B_{c2}^m = 296 \pm 8$ mT. Das Restwiderstandsverhältnis steigt auf $RRR = 250 \pm 25$. Die entsprechenden Daten für die Wah Chang-Probe (Abb. 6.13) sind: $B_{c1}^* = 140 \pm 11$ mT, $B_{c2}^m = 289 \pm 7$ mT, $-\mu_0 M_0 = 74 \pm 4$ mT und $RRR = 471 \pm 47$. Das Heraeus-Material erreicht nicht ganz die Kurvenform des unbehandelten Materials. Beide Proben haben höhere kritische Magnetfelder als die geätzten Proben 1 – 4. Es kommt zu einer Ausheilung der Gitterstörungen, die während des Schleifens entstanden sind.

Eine deutliche Verringerung der Übergangsbreite ist in der Suszeptibilitätsmessung zu erkennen. Bei der Heraeus-Probe (Abb. 6.14) beginnt der Übergang bei $B_{c2}^s = 269 \pm 8$ mT und endet bei $B_{c3} = 586 \pm 11$ mT. Bei der Wah Chang-Probe (Abb. 6.15) sind die entsprechenden Werte $B_{c2}^s = 253 \pm 8$ mT und $B_{c3} = 523 \pm 11$ mT.

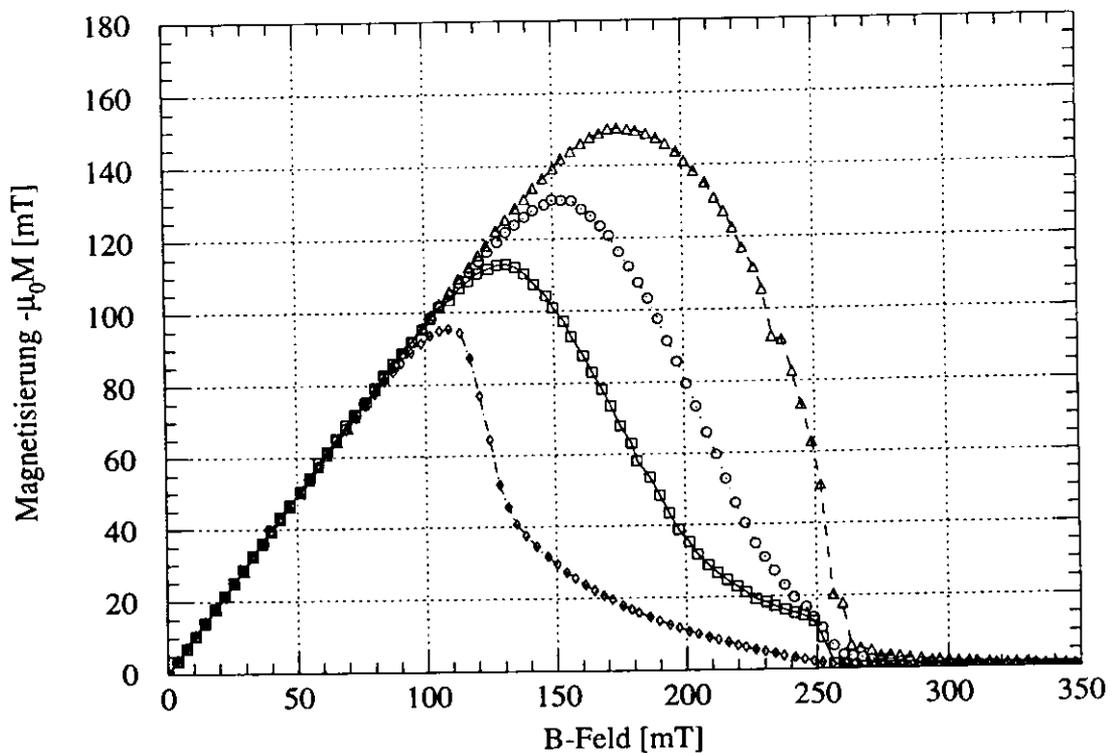
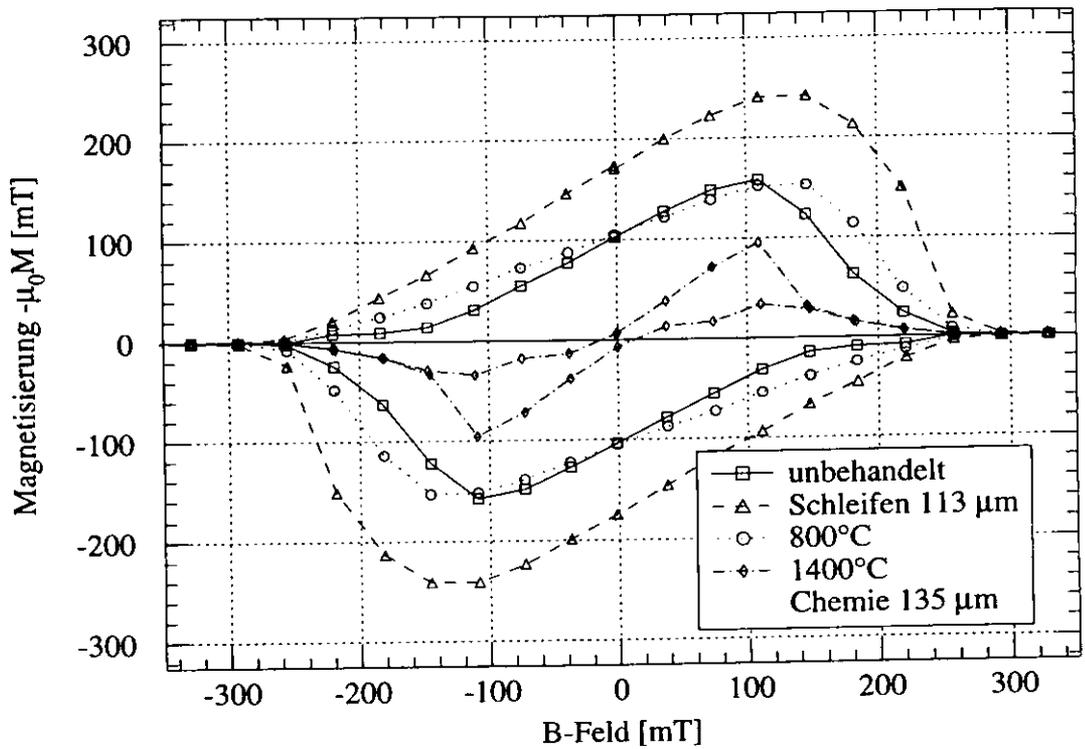


Abbildung 6.12: Hysterese- (oben) und Neueurve (unten) der Magnetisierungs-
messung von Probe 5 (Heraeus-Blech) nach Schleifen mit einem
Abtrag von 113 μm und Wärmebehandlungen bei 800°C und
1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2$ K

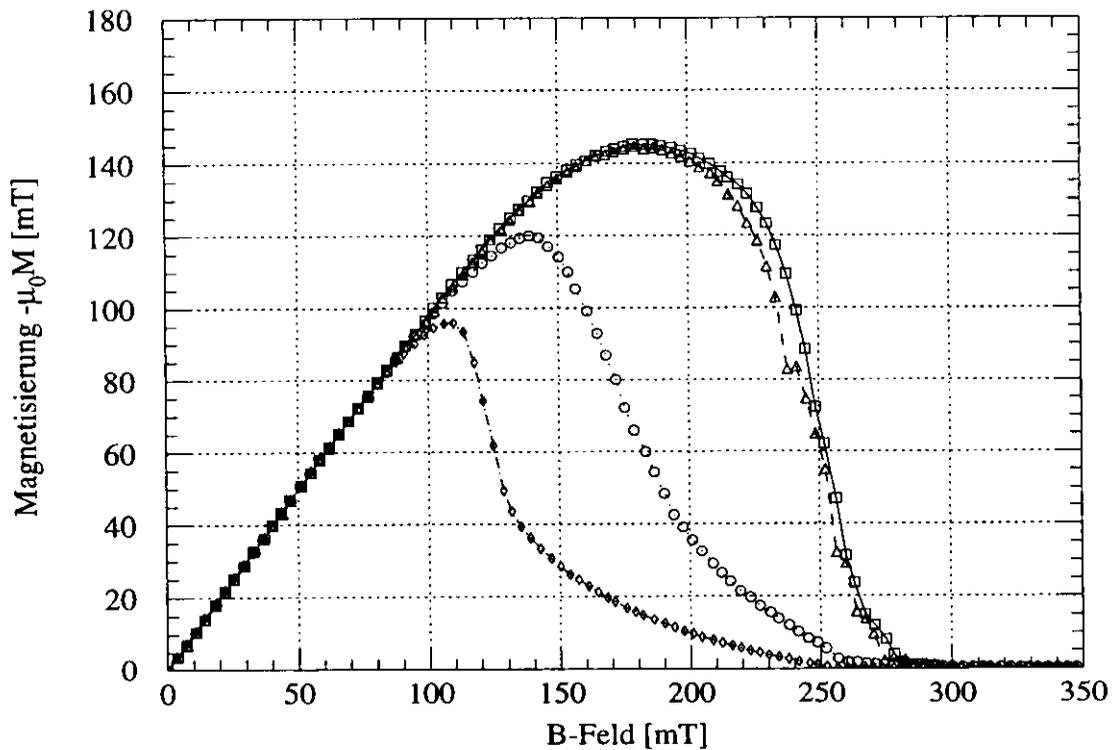
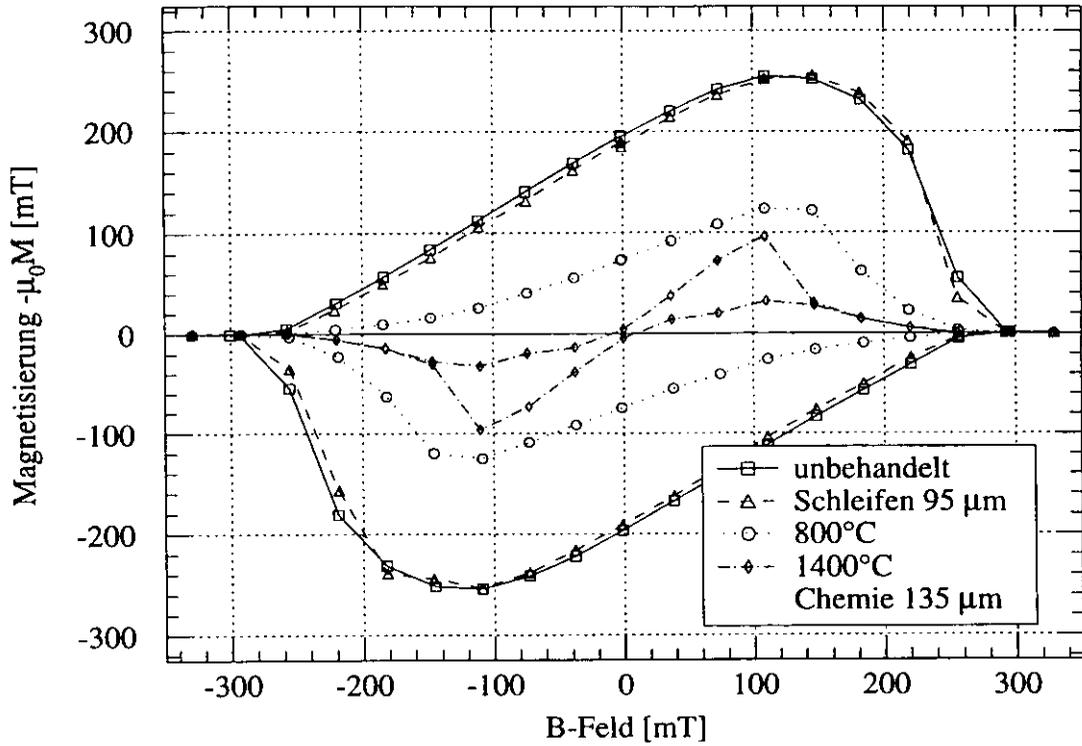


Abbildung 6.13: Hysterese- (oben) und Neukurve (unten) der Magnetisierungsmessung von Probe 6 (Wah Chang-Blech) nach Schleifen mit einem Abtrag von $95 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$

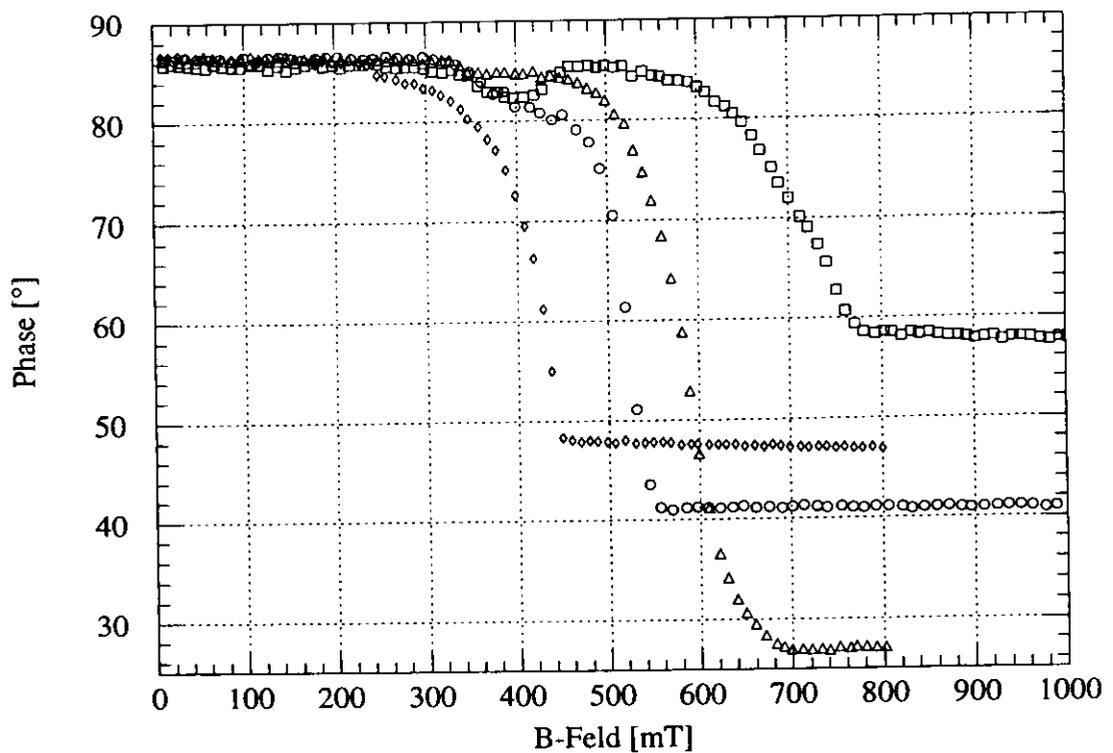
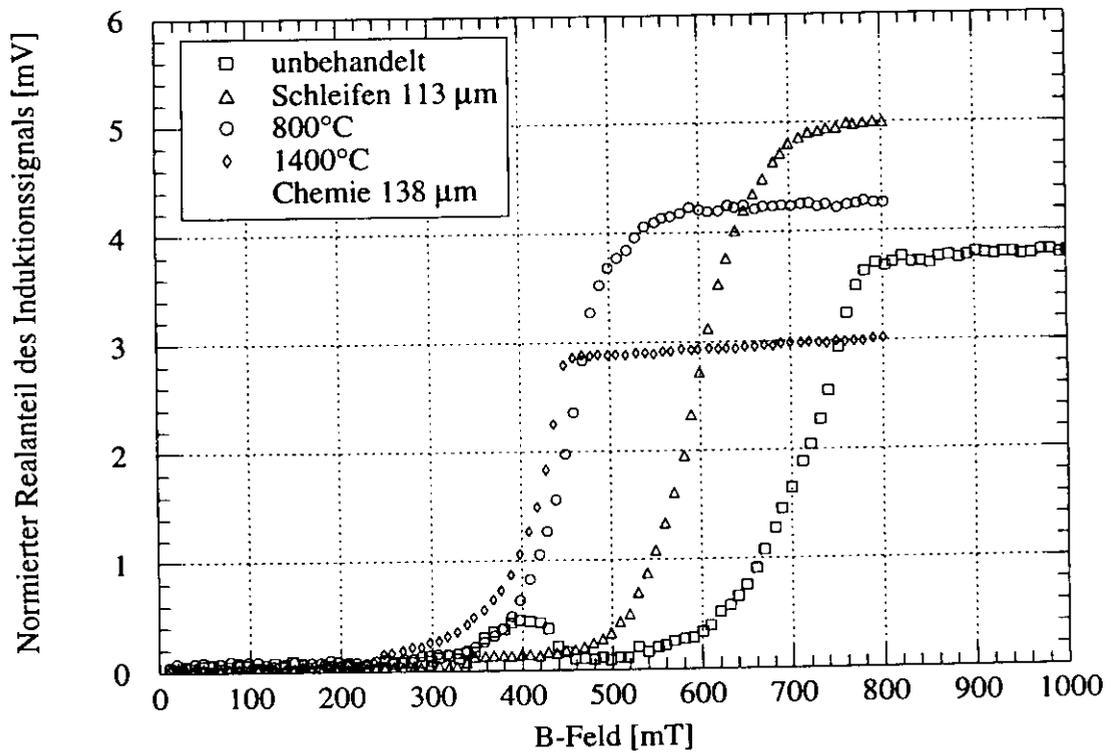


Abbildung 6.14: Amplitude (oben) und Phase (unten) der Suszeptibilitätsmessung von Probe 5 (Heraeus-Blech) nach Schleifen mit einem Abtrag von 113 μm und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2$ K

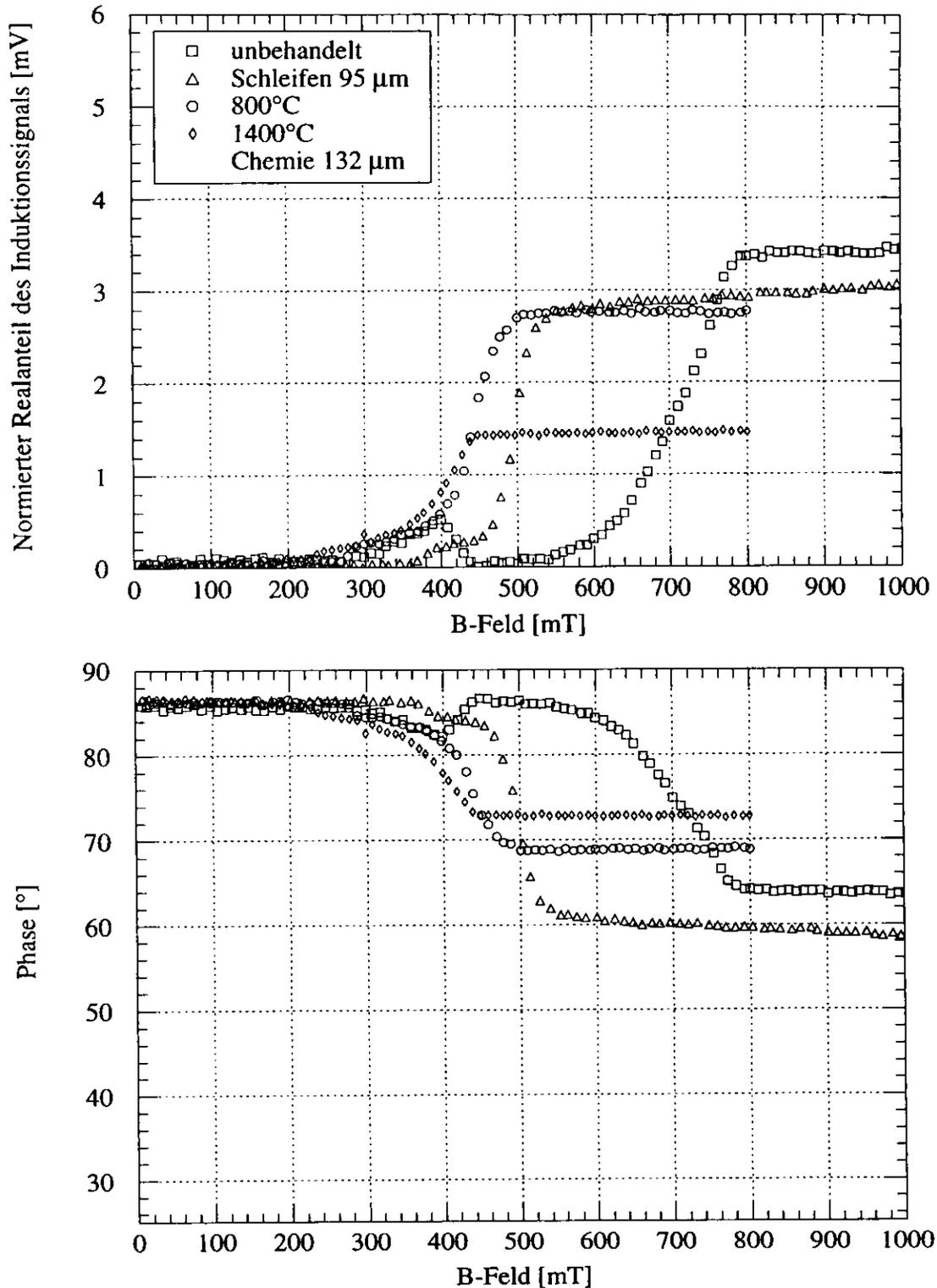


Abbildung 6.15: Amplitude (oben) und Phase (unten) der Suszeptibilitätsmessung von Probe 6 (Wah Chang-Blech) nach Schleifen mit einem Abtrag von $95 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bei einer Temperatur von $T = 4.2 \text{ K}$

6.2.3.3 Wärmebehandlung bei 1400°C

Nach der Wärmebehandlung bei 1400°C weisen die Proben wie nach den chemischen Behandlungen (Kapitel 6.2.1.4 und 6.2.2.3) identische Meßkurven auf. Auch die Suszeptibilitätsmessung läßt nur aufgrund der unterschiedlichen Restwiderstandsverhältnisse und der daraus resultierenden Übergangshöhen von der Supra- zur Normalleitung eine Unterscheidung zu.

6.2.4 Alternative Bearbeitungsverfahren

Neben den bisher vorgestellten 6 Proben sind — neben den Voruntersuchungen, in denen das Ausschneideverfahren festgelegt wurde — in weiteren Testreihen alternative Oberflächenabtragsverfahren und andere Wärmebehandlungsreihenfolgen untersucht worden.

6.2.4.1 Ausschneiden der Proben

Bei den Magnetisierungskurven wird eine unterschiedliche Aufspaltung in Abhängigkeit von dem Ausschneideverfahren der Proben deutlich. Die mit dem Elektroerosions- und Wasserstrahlschneidverfahren hergestellten Proben zeigen die kleinste Hysterese und sind nicht voneinander zu unterscheiden. Die Schnittkanten beim Wasserstrahlschneiden sind allerdings sehr viel rauher. Eine ca. 30% höhere Magnetisierungsfläche zeigen hingegen gefräste Proben. Zum einen kann die hohe mechanische Beanspruchung Gitterstörungen, wie z.B. Versetzungen oder Oxidation, bilden. Diese können durch die hohen Temperaturen entstehen, die bei der Bearbeitung auftreten. Zum anderen ist es möglich, daß Material von den Werkzeugen, die größtenteils aus Stahl bestehen, in die Proben eingearbeitet wird. Die in den Kapiteln 6.2.1, 6.2.2 und 6.2.3 betrachteten 6 Proben wurden daraufhin mit dem Elektroerosionsverfahren hergestellt, das neben nahezu gleichen Probengeometrien (Abweichungen der Probenmassen untereinander unter 3 %) auch sehr glatte Schnittkanten liefert.

6.2.4.2 Oberflächenabtragsverfahren

Als eine weitere Alternative des Oberflächenabtrages wurde das Fräsen untersucht. Bei den Magnetisierungskurven wurde eine bis zu 35 % größere Magnetisierungsfläche nachgewiesen, die damit denen der Proben entsprachen, die unter dem hohem Anpreßdruck von 4 N/cm² geschliffenen worden waren. Bei der mechanischen Bearbeitung können durch die Kaltverformung Sauerstoff und Gitterstörungen eingebaut werden. Aufgrund dieser Verschlechterung und fehlenden Praktikabilität in der Anwendung (Resonatorenbau) wurden weitere Behandlungsschritte nicht mehr verfolgt.

Parallel wurde zusätzlich eine Meßreihe mit elektropolierten Proben durchgeführt, die von P. Kneisel (CEBAF) und von D. Bloess (CERN) angefertigt

worden sind. Es zeigen sich keine auffälligen Unterschiede zu den Proben 1 bis 4 mit den Chemiebehandlungen. Daher sind die Ergebnisse hier nicht aufgeführt.

6.2.4.3 Wärmebehandlung bei 1400°C ohne vorhergehende Behandlung bei 800°C

Zusätzlich sind 8 Proben beider Hersteller Heraeus und Wah Chang in einer weiteren Meßreihe untersucht worden. Sie wurden mit chemischem Ätzen mit einem Abtrag von 70 μm oder 170 μm und Schleifen und Elektropolieren mit jeweils 100 μm Abtrag präpariert. Die Proben sind ohne eine vorhergehende Wärmebehandlung bei 800°C gleich für eine Stunde bei 1400°C und weiteren drei Stunden bei 1350°C mit Titanverdampfung gegläht worden. Auch hier zeigen die Magnetisierungskurven keine Unterschiede zu den Proben, die vorher bei 800°C gegläht worden sind (Kapitel 6.2.1.4, 6.2.2.3 und 6.2.3.3). In der Suszeptibilitätsmessungen unterscheiden sich die Proben nur in der Übergangshöhe von der Supra- zur Normalleitung, die vom Restwiderstandsverhältnis RRR abhängt.

6.3 Entwicklung der Materialparameter nach den Behandlungsschritten

In den folgenden Abbildungen werden die Entwicklungen der verschiedenen Materialparameter nach den jeweiligen Behandlungsschritten dargestellt:

- das untere kritische Magnetfeld B_{c1}^* (Kapitel 6.2.1.1) (Abb. 6.16)
- der Hysteresestromdichte j_{hyst} (Abb. 6.16)
- das Restwiderstandsverhältnis RRR (Abb. 6.17)

Eine Übersicht der Magnetfelder B_{c2}^m , B_{c2}^s und B_{c3} ist hier nicht aufgeführt, da die Veränderungen nicht gravierend sind (Abkürzungen siehe Kapitel 6.2).

Die genauen Daten sind aus den Tabellen A.1, A.2, A.3 und A.4 ersichtlich.

6.4 Entmagnetisierungsfaktor

Die Bestimmung des unteren kritischen Magnetfeldes B_{c1} setzt die Kontinuität des lokalen Magnetfeldes voraus. Bei der hier gewählten Geometrie mit einer quadratischen Querschnittsfläche von $9 \times 9 \times 2.8 \text{ mm}^3$ ist das Phänomen der Entmagnetisierung beobachtbar, das W. Buckel [Buc 94] am Beispiel einer Kugel erklärt:

Die Supraleitung erzeugt eine Magnetfeldverdrängung nach der Formel

$$B_{\text{eff}} = \frac{1}{1 - n_m} B_a \quad (6.8)$$

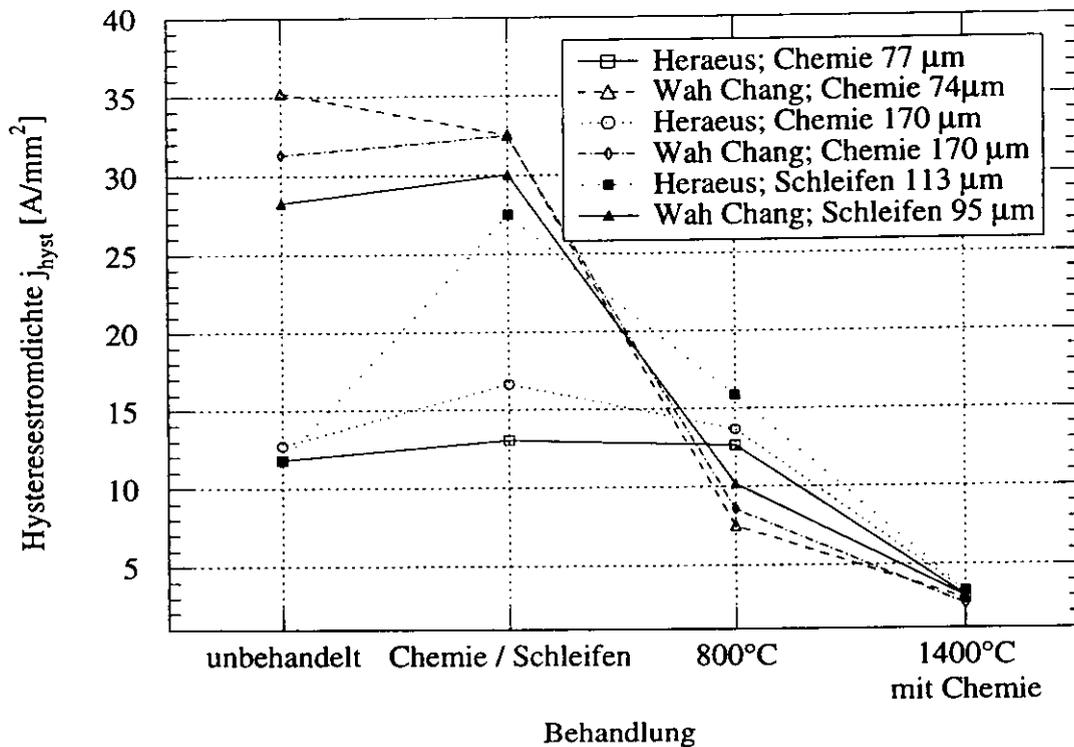
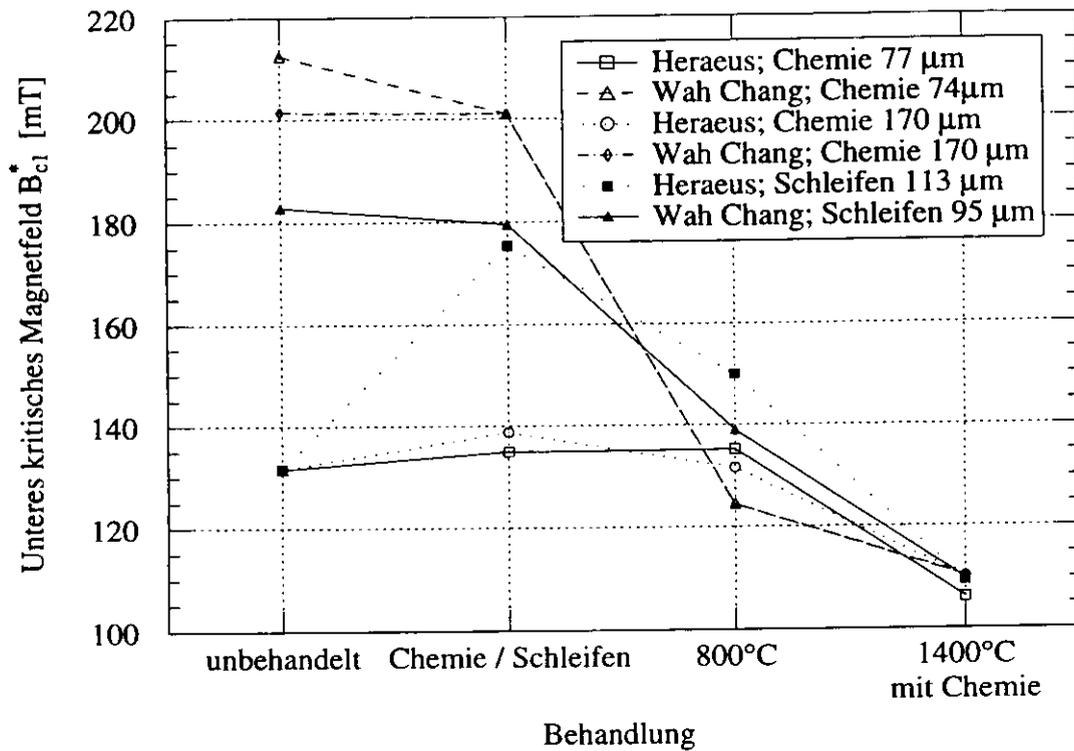


Abbildung 6.16: Entwicklung des unteren kritischen Magnetfelder B_{c1}^* und der Hysteresestromdichte j_{hyst} nach den verschiedenen Behandlungsschritten

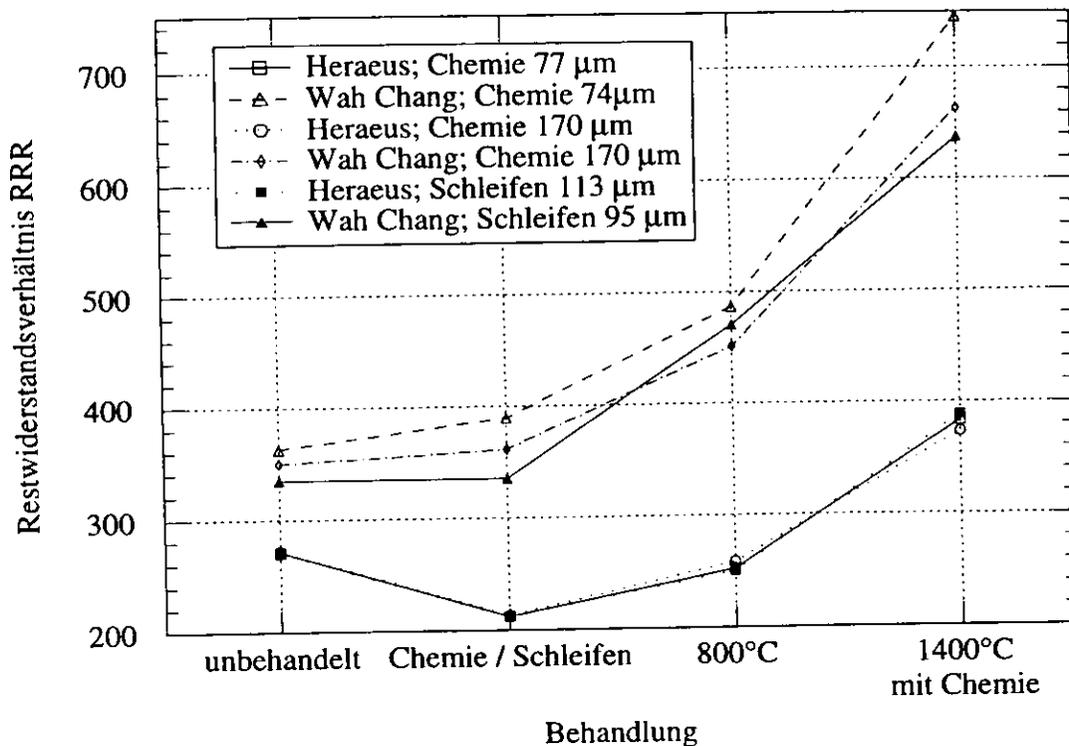


Abbildung 6.17: Entwicklung des Restwiderstandsverhältnisses RRR nach den verschiedenen Behandlungsschritten

mit dem effektiven Magnetfeld B_{eff} , dem äußeren Magnetfeld B_a und dem sogenannten *Entmagnetisierungsfaktor* n_m . Da für eine Kugel $n_m = \frac{1}{3}$ gilt, wirkt ein effektives Magnetfeld von $B_{\text{eff}} = \frac{3}{2} B_a$ in Äquatornähe. Ab einem äußeren Magnetfeld von $B_a = \frac{2}{3} B_c$ wären die Äquatorbereiche einer supraleitenden Kugel vom Typ I normalleitend. Die ideale Form besitzt ein langgestreckter Rotationsellipsoid mit dem Entmagnetisierungsfaktor $n_m = 0$.

Die Auswirkungen der Entmagnetisierung auf die Magnetisierungskurve eines Supraleiters vom Typ II wird von H.R. Kerchner et al. beschrieben [KCS 80]. In Abb. 6.18 ist ein Vergleich der Kurven eines langgestreckten Ellipsoiden und einer kugelförmigen Probe dargestellt. Durch die Entmagnetisierung sind die lokalen Magnetfelder höher und dementsprechend die Magnetisierung größer. Dieses ist insbesondere in der Meissner-Phase erkennbar, in der die Steigung der Magnetisierungskurve einer Kugel größer ist als die eines idealen Supraleiters. Die Meissner-Phase existiert bis zu einem äußeren Magnetfeld von $B_1 = \frac{2}{3} B_{c1}$. Oberhalb von diesem dringt das Magnetfeld in das Material ein und bildet einen Zwischenzustand, in dem die Meissner- und die Shubnikov-Phase koexistieren können. Dieser eindringende magnetische Fluß B_0 steht im Gleichgewicht mit der

Meissner-Phase, wodurch die vollkommene Durchdringung der Probe mit Flußschläuchen bei einem äußeren Magnetfeld von $B_2 = \frac{2}{3}B_{c1} + \frac{1}{3}B_0$ erreicht ist. Die Magnetisierungskurve verläuft in diesem Zwischenzustand linear und erreicht am Ende eine Magnetisierung von $M_1 = -\frac{1}{\mu_0}(B_{c1} - B_0)$. Oberhalb dieses Zustandes existiert eine normale Shubnikov-Phase, die ebenfalls beim oberen kritischen Magnetfeld B_{c2} endet. Der Flächeninhalt unter der Magnetisierungskurve bleibt trotz Entmagnetisierung unverändert [KS 70].

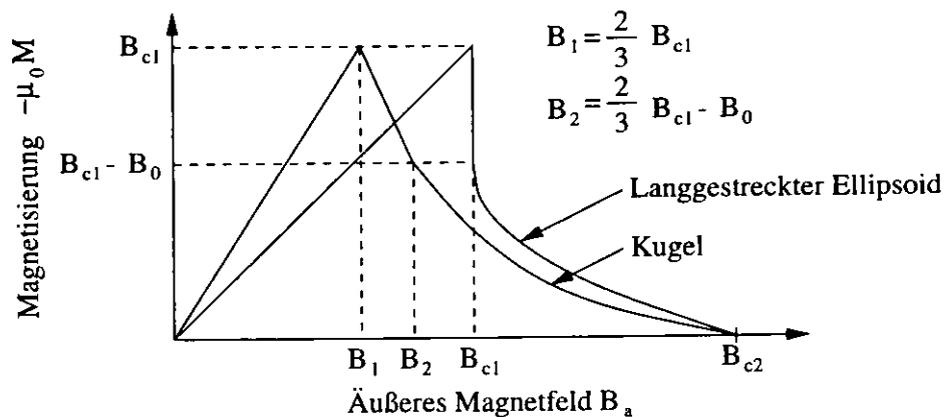


Abbildung 6.18: Entmagnetisierung: Magnetisierungskurve einer ellipsoiden und kugelförmigen Probe eines Supraleiters 2. Art

In der Literatur lassen sich einige Nachweise für die Steigung der Magnetisierungskurven in dem Zwischenzustand zwischen den Magnetfeldern B_1 und B_2 finden:

D.K. Finnemore et al. [FSS 66] konnten in der Magnetisierungsmessung direkt oberhalb des kritischen Magnetfeldes B_{c1} einen linearen Verlauf mit der Steigung $m = 23$ feststellen (in der hier gewählten Auftragung der Magnetisierung mit dem Vorfaktor $-\mu_0$ dimensionslos), die bis zu einer Temperatur von $T = 8.5$ K temperaturunabhängig ist. Die Proben waren zylinderförmig mit einer Länge von $l = 100$ mm und einem Durchmesser von $d = 0.4$ mm. R.A. French [Fre 68] bestimmte die Steigung auf $m = 200 \pm 50$, ebenfalls mit zylinderförmigen Proben mit $l = 100$ mm und $d = 0.02$ mm. Durch den kleineren Durchmesser der Probe ist eine geringere Entmagnetisierung zu erwarten, so daß die Steigung der Magnetisierungskurve steiler ausfällt. Im Gegensatz dazu steht das Ergebnis von H. Berndt et al. [BKW 68]. Sie ermittelten bei Proben mit $RRR = 800$, $l = 70$ mm und $d = 1$ mm eine Steigung von $m = 50$. Die eigene Messung ergibt $m = 3.4$ und deutet auf eine starke Entmagnetisierung hin.

Der Entmagnetisierungsfaktor läßt sich analytisch herleiten (z.B. L.D. Landau

und E.M. Lifschitz [LL 85]):

$$n_z = \frac{1 + e^2}{e^3}(e - \arctan e) \quad n_x = n_y = \frac{1}{2}(1 - n_x) \quad e = \sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1} \quad \text{für } a = b > c \quad (6.9)$$

Hierbei sind a , b und c die Halbachsen eines Ellipsoiden und e die Exzentrizität.

Die in dieser Arbeit verwendete Probengeometrie wird an einen Ellipsoiden mit den Halbachsen $a = b = 4.5$ mm und $c = 1.4$ mm angeglichen. Daraus erhält man einen Entmagnetisierungsfaktor von $n_x = 0.2$ und eine Feldüberhöhung nach Gleichung 6.8 von $B_{\text{eff}} = 1.2 B_a$. Das gemessene untere kritische Magnetfeld von $B_{c1} = 110 \pm 8$ mT läßt sich auf $B_{c1} = 130 \pm 10$ mT korrigieren.

6.5 „Normaler“ und verallgemeinerte Ginsburg-Landau-Parameter

In der GLAG-Theorie (Kapitel 2) wird der Ginsburg-Landau-Parameter κ als Unterscheidungskriterium für einen Supraleiter 1. und 2. Art benutzt und stellt einen Materialparameter dar.

Für reine Substanzen konnte L.P. Gorkov [Gor 59] den Wert für den Ginsburg-Landau-Parameter κ_0 mit

$$\kappa_0 = 0.96 \frac{\lambda_L}{\xi_0} \quad (6.10)$$

mit der Londonschen Eindringtiefe λ_L (Gleichung 2.4) und der BCS-Kohärenzlänge ξ_0 angeben. Für verunreinigte Materialien, bei denen die mittlere freie Weglänge der Elektronen verkürzt ist, gilt im sogenannten „dirty“ limit die Goodman-Relation [Gor 60]:

$$\kappa = \kappa_0 + 7.5 \cdot 10^{-\frac{1}{2}} \frac{\text{cm}^2 \text{K}^2}{\Omega \text{J}} \rho_n \sqrt{\gamma} \quad (6.11)$$

mit dem Ginsburg-Landau-Parameter κ_0 für reine Materialien (Gleichung 6.10), dem spezifischen normalleitenden Widerstand ρ_n und der spezifischen Wärmekapazität γ (in den Einheiten $\text{J}/\text{cm}^3 \text{K}^2$). κ steigt somit mit der Verunreinigungen der Materialien und einem entsprechenden höheren spezifischen Widerstand ρ_n an. Mit Gleichung 2.27 kann eine Abhängigkeit des Restwiderstandsverhältnisses RRR bei der Temperatur $T = 4.2$ K angegeben werden:

$$\kappa(4.2 \text{ K}) = \kappa_0(4.2 \text{ K}) + C \frac{1}{RRR} \quad (6.12)$$

mit $C = 7.5 \cdot 10^{-\frac{1}{2}} \frac{\text{cm}^2 \text{K}^2}{\Omega \text{J}} \rho_n(293 \text{ K}) \sqrt{\gamma}$

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Temperatur. Abb. 6.19 zeigt ein Phasendiagramm eines Supraleiters, in dem die Gebiete mit den unterschiedlichen Supraleitungsphasen in Abhängigkeit von dem Ginsburg-Landau-Parameter κ und der reduzierten Temperatur T/T_c dargestellt sind. Ein Supraleiter vom Typ II kann unterhalb der kritischen Temperatur T_c in zwei Phasen existieren und zeigt in Abhängigkeit des Ginsburg-Landau-Parameters κ einen Phasenübergang von der Meissner- zur Shubnikov-Phase beim unteren kritischen Magnetfeld B_{c1} entweder von 1. Ordnung (schraffierter Bereich) oder von 2. Ordnung. Ein Supraleiter vom Typ I kann durch die Temperaturabsenkung in einem Supraleiter vom Typ II mit einem Phasenübergang 1. Ordnung übergehen.

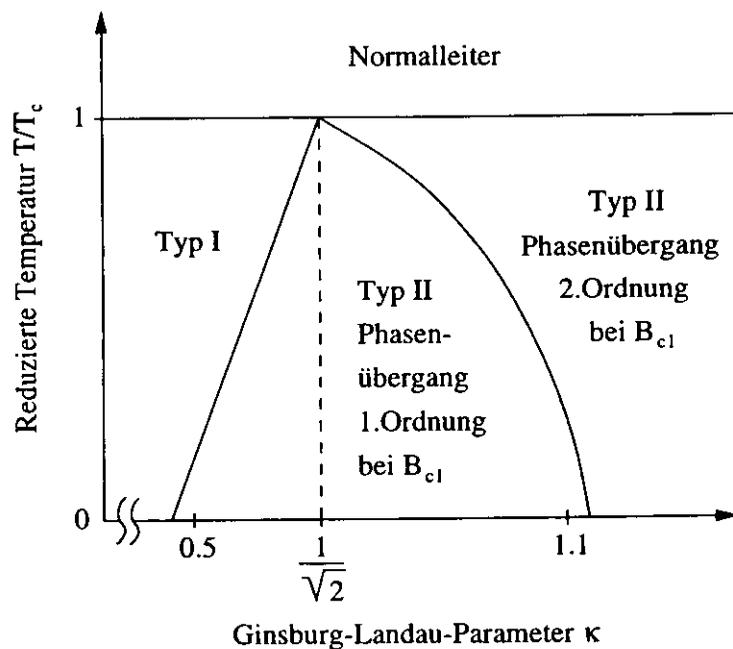


Abbildung 6.19: Abhängigkeit des Ginsburg-Landau-Parameters κ eines Supraleiters von der reduzierten Temperatur T/T_c ; Verschiebung der Unterteilung in Supraleiter vom Typ I und Typ II in Abhängigkeit von κ für $T < T_c$ mit $\kappa(T_c) = \frac{1}{\sqrt{2}}$ (Abbildung nach [AU 73])

In der Literatur wird der Wert für den Ginsburg-Landau-Parameter mit $\kappa(T_c) = 0.773$ angegeben [KCS 80].

K. Maki [Mak 65] hatte in seiner Arbeit die verallgemeinerten Ginsburg-Landau-Parameter κ_1 und κ_2 eingeführt, die in den folgenden Kapiteln 6.5.1 und 6.5.2 betrachtet werden. Bei der Temperatur $T = T_c$ gehen alle verallgemeinerten Ginsburg-Landau-Parameter in den „normalen“ über. Unterhalb dieser

Temperatur zeigen sie alle ein unterschiedliches Verhalten [MS 65] [KCS 80]:

$$\kappa_2 > \kappa_1 > \kappa_3 > \kappa \quad \text{für } T < T_c \quad (6.13)$$

$$\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa_3 = \kappa \quad \text{für } T = T_c \quad (6.14)$$

Da der Ginsburg-Landau-Parameter κ ein Materialparameter für das gesamte Probenmaterial ist, werden nur die Ergebnisse aus den Magnetisierungsmessungen der 1400°C-wärmebehandelten Proben berücksichtigt (Kapitel 6.2.1.4 und Tabelle A.4), die ausschließlich bei der Temperatur von $T = 4.2$ K durchgeführt worden sind.

6.5.1 Verallgemeinerter Ginsburg-Landau-Parameter κ_1

Der Ginsburg-Landau-Parameter κ_1 bildet den Zusammenhang zwischen dem thermodynamischen kritischen Magnetfeld B_{cth} und dem oberen kritischen Magnetfeld B_{c2} . Aus den Gleichungen 2.1 und 2.15 ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$B_{c2}(T) = \sqrt{2} \kappa_1 B_{cth}(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right). \quad (6.15)$$

Für die kritische Temperatur wird der Wert von $T_c = 9.25$ K und das thermodynamische kritische Magnetfeld von $B_{cth}(0 \text{ K}) = 199$ mT verwendet (Tabelle 6.6).

In Tabelle 6.2 sind die gemessenen oberen kritischen Magnetfelder B_{c2}^m und die nach Gleichung 6.15 berechneten Ginsburg-Landau-Parameter κ_1 aufgelistet.

| Probe | $B_{c2}^m(4.2 \text{ K})$ [mT] | $\kappa_1(4.2 \text{ K})$ |
|-------|--------------------------------|---------------------------|
| 1 | 246 ± 7 | 1.10 ± 0.03 |
| 2 | 249 ± 7 | 1.11 ± 0.03 |
| 3 | 246 ± 7 | 1.10 ± 0.03 |
| 4 | 249 ± 7 | 1.11 ± 0.03 |
| 5 | 252 ± 7 | 1.13 ± 0.03 |
| 6 | 246 ± 7 | 1.10 ± 0.03 |

Tabelle 6.2: Ginsburg-Landau-Parameter $\kappa_1(4.2 \text{ K})$ aus den eigenen Messungen

Als Durchschnitt kann der folgende Wert ermittelt werden:

$$\kappa_1(4.2\text{K}) = 1.11 \pm 0.05 \quad (6.16)$$

Dieser Wert stimmt mit den Literaturdaten überein, die im Bereich von $\kappa_1(4.2\text{K}) = 1.14 - 1.36$ liegen (Tabelle 6.3).

| Autor | Quelle | $\kappa_1(4.2 \text{ K})$ |
|-------------------------|----------|---------------------------|
| D.K. Finnemore et al. | [FSS 66] | ≈ 1.22 |
| T. McConville, B. Serin | [MS 65] | ≈ 1.16 |
| H. Brechna et al. | [BAC 71] | ≈ 1.14 |
| C.C. Koch et al. | [KSK 74] | ≈ 1.36 |
| H.R. Kerchner et al. | [KCS 80] | ≈ 1.20 |

Tabelle 6.3: Ginsburg-Landau-Parameter $\kappa_1(4.2 \text{ K})$ aus der Literatur

6.5.2 Verallgemeinerter Ginsburg-Landau-Parameter κ_2

Der verallgemeinerte Ginsburg-Landau-Parameter κ_2 kann aus der Steigung der Magnetisierungskurve am oberen kritischen Magnetfeld B_{c2} berechnet werden (Gleichung 2.16):

$$\mu_0 \left. \frac{dM}{dB} \right|_{B_{c2}} = \frac{1}{4\pi \cdot 1.16 (2\kappa_2^2 - 1)}. \quad (6.17)$$

Abbildung 6.20 zeigt die entsprechende Magnetisierungskurve von Probe 1 nach der Wärmebehandlung bei 1400°C , die kurz unterhalb des oberen kritischen Magnetfeldes B_{c2} linear verläuft. In Tabelle 6.4 sind für die jeweiligen Proben die über 10 Meßpunkte angefüttete Steigung der Magnetisierungskurve $\mu_0 \left. \frac{dM}{dB} \right|_{B_{c2}}$, die durch den Vorfaktor μ_0 dimensionslos ist, und der berechnete verallgemeinerte Ginsburg-Landau-Parameter κ_2 aufgelistet.

| Probe | $\mu_0 \left. \frac{dM}{dB} \right _{B_{c2}}$ | $\kappa_2(4.2 \text{ K})$ |
|-------|---|---------------------------|
| 1 | 0.15 ± 0.01 | 0.86 ± 0.06 |
| 2 | 0.14 ± 0.01 | 0.86 ± 0.06 |
| 3 | 0.14 ± 0.01 | 0.87 ± 0.06 |
| 4 | 0.14 ± 0.01 | 0.86 ± 0.06 |
| 5 | 0.13 ± 0.01 | 0.87 ± 0.06 |
| 6 | 0.14 ± 0.01 | 0.87 ± 0.06 |

Tabelle 6.4: Berechnung des verallgemeinerten Ginsburg-Landau-Parameters κ_2 aus der Steigung der Magnetisierungskurve

Der Durchschnittswert kann angegeben werden mit:

$$\kappa_2(4.2 \text{ K}) = 0.87 \pm 0.08 \quad (6.18)$$

Dieser Wert liegt weit unter den Literaturdaten, die im Bereich von $\kappa_2(4.2\text{K}) = 1.59 - 1.90$ liegen (Tabelle 6.5). Eine Umrechnung auf die kritische

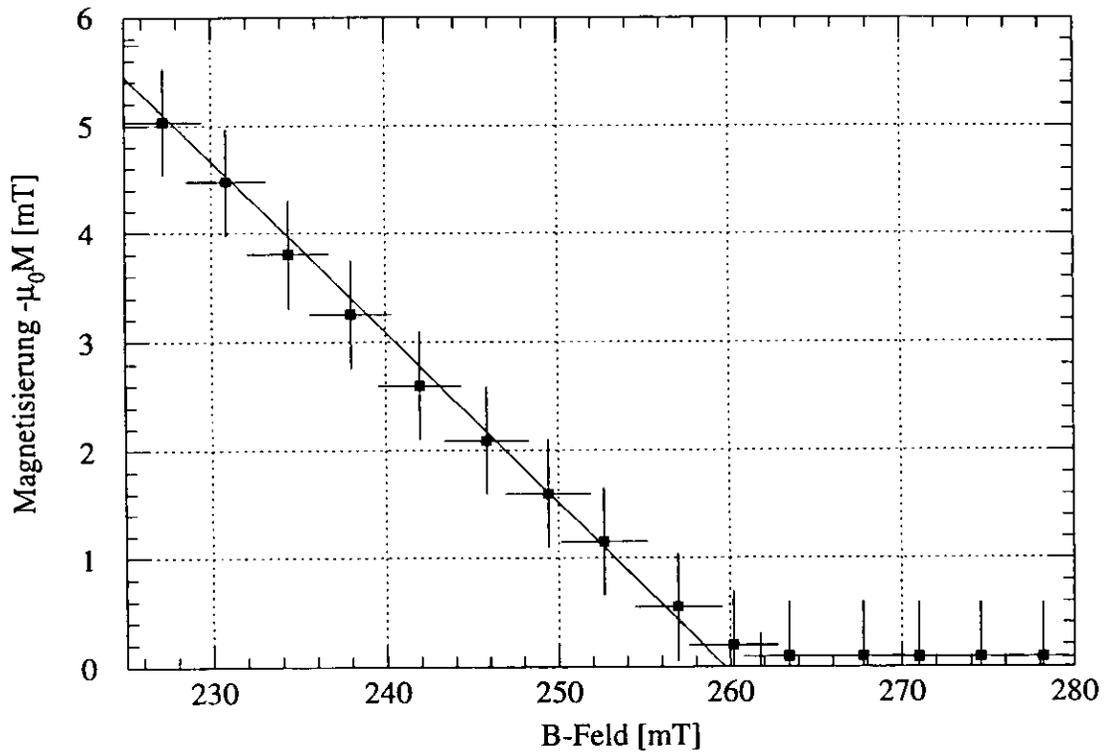


Abbildung 6.20: Ausschnitt aus der Magnetisierungskurve von Probe 1 nach der Wärmebehandlung bei 1400°C . Aus dem linearen Fit durch die 10 Meßpunkte kurz unterhalb des oberen kritischen Magnetfeldes B_{c2} kann gemäß Gleichung 6.17 der verallgemeinerte Ginsburg-Landau-Parameter κ_2 bestimmt werden.

| Autor | Quelle | $\kappa_2(4.2 \text{ K})$ |
|-------------------------|----------|---------------------------|
| D.K. Finnemore et al. | [FSS 66] | ≈ 1.90 |
| T. McConville, B. Serin | [MS 65] | ≈ 1.59 |
| H. Brechna et al. | [BAC 71] | ≈ 1.59 |
| H.R. Kerchner et al. | [KCS 80] | ≈ 1.78 |

Tabelle 6.5: Ginsburg-Landau-Parameter $\kappa_2(4.2 \text{ K})$ aus der Literatur

Temperatur T_c nach dem Verhältnis (aus [FSS 66]):

$$\frac{\kappa_2(4.2 \text{ K})}{\kappa_2(T_c)} = 2.44 \quad (6.19)$$

würde einen Ginsburg-Landau-Parameter von $\kappa(T_c) = 0.35 \pm 0.03$ ergeben und damit klar einen Supraleiter vom Typ I beschreiben. Selbst mit dem in Kapitel 6.4 berechneten Korrekturfaktor von 1.2 ergibt sich ein entsprechender Wert von:

$$\kappa_2(4.2 \text{ K}) = 1.07 \pm 0.10 \quad , \quad (6.20)$$

der immer noch unter den Literaturdaten liegt.

Wenn auch der ermittelte Ginsburg-Landau-Parameter κ_2 nicht mit den Literaturdaten zu vereinbaren ist, so wurde in diesem Kapitel der mögliche Weg beschrieben, mit dem er bei geeigneten Probengeometrien mit zu vernachlässigen Entmagnetisierungsfaktoren bestimmt werden kann.

6.6 Abhängigkeit des Überganges der Suszeptibilitätsmessung von dem Erregermagnetfeld und der Erregerfrequenz

Alle Untersuchungen der Suszeptibilitätsmessung sind bei unterschiedlichen Erregermagnetfeldern von $B_e = 9.6 - 240 \mu\text{T}$ und Erregerfrequenzen von $f_e = 175 - 325 \text{ Hz}$ durchgeführt worden.

Bei unterschiedlichen Frequenzen zeigt sich nach der Frequenznormierung, die gemäß Gleichung 4.8 durchgeführt wird, dasselbe induzierte Signal, wobei sich die Kurvenformen nicht unterscheiden. In dem gemessenen Frequenzintervall treten somit keine zusätzlichen Verluste, wie z.B. Wirbelströme, auf.

Veränderungen ergeben sich bei den unterschiedlichen Erregermagnetfeldern. In Abb. 6.21 ist das Resultat für Probe 1 nach der Wärmebehandlung bei 800°C dargestellt. Die Kurven sind gemäß Gleichung 4.8 auf die jeweiligen Erregermagnetfelder normiert und zeigen selbst in der Normalleitung oberhalb von $B_{c3} \approx 450 \text{ mT}$ dasselbe induzierte Signal.

Der Übergang von der Supra- zur Normalleitung beginnt bei allen Kurven bei $B_{c2} \approx 260 \text{ mT}$ und verläuft in Abhängigkeit des Erregermagnetfeldes unterschiedlich. Beim kleinsten Magnetfeld von $B_e = 9.6 \mu\text{T}$ wird die Probe im Vergleich mit den anderen Feldern am besten abgeschirmt. Mit der Steigerung auf $B_e = 96 \mu\text{T}$ und $240 \mu\text{T}$ wird die Oberflächensupraleitung lokal zerstört und führt zu einem höheren induzierten Signal. Die Supraleitung wird allerdings unabhängig vom Erregermagnetfeld erst oberhalb von $B_{c3} \approx 450 \text{ mT}$ aufgehoben.

Abbildung 6.22 stellt dieselbe Probe 1 nach der Wärmebehandlung bei 1400°C mit Titanverdampfung und einer anschließenden chemischen Ätzung mit einem

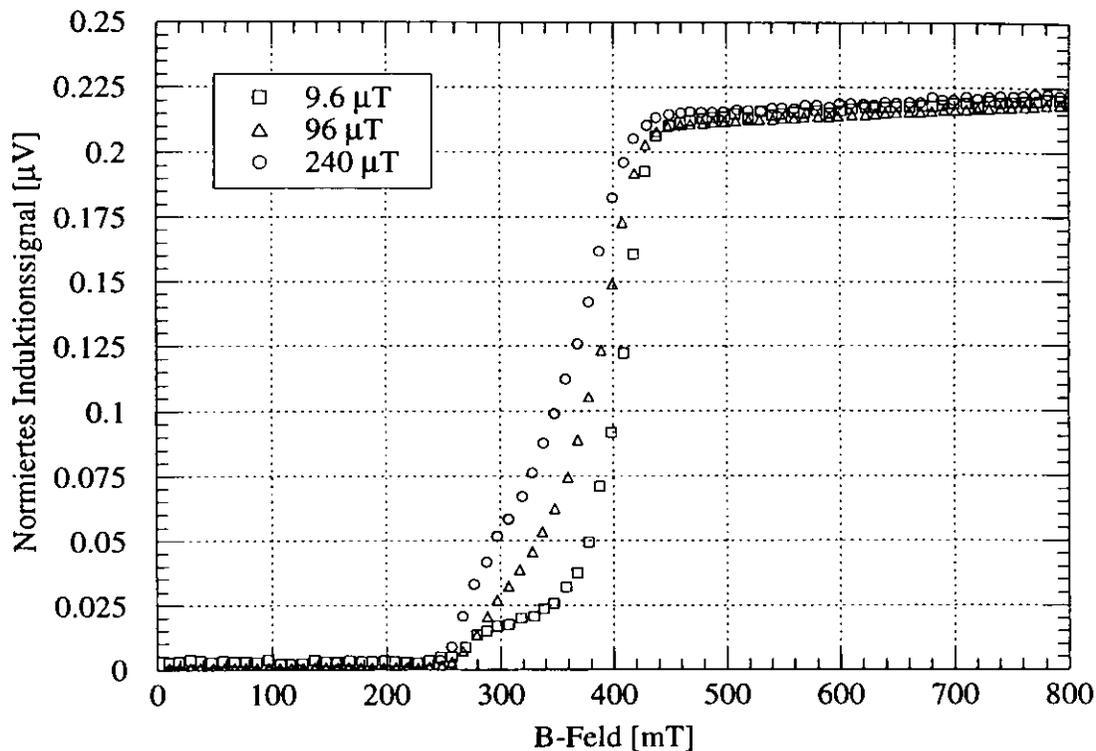


Abbildung 6.21: Abhängigkeit des Überganges von der Supra- zur Normalleitung in der Suszeptibilitätsmessung vom Erregermagnetfeld an (Heraeus-Probe 1 nach dem chemischen Ätzen mit einem Abtrag von $77 \mu\text{m}$ und einer Wärmebehandlung bei 800°C)

Abtrag von $133 \mu\text{m}$ dar. Die Normierung erfolgt gemäß Gleichung 4.8 auf das Erregermagnetfeld. Die Normalleitung wird ebenfalls in allen Kurven bei $B_{c3} \approx 450 \text{ mT}$ erreicht. In Abhängigkeit vom Erregermagnetfeld wächst der bei $B_e = 9.6 \mu\text{T}$ kaum sichtbare Übergang des Probenkerns von der Supra- in die Normalleitung, der bei etwa $B_{c2} \approx 235 \text{ mT}$ beginnt, nach einer Steigerung des Magnetfeldes auf $B_e = 240 \mu\text{T}$ zu einem deutlichen Sprung an. Unterhalb von B_{c2} erhöht sich dazu gleichzeitig die induzierte Spannung und hat bei 106 mT sogar ein lokales Maximum, das von J. Halbritter et al. [KSH 74] als das untere kritische Magnetfeld B_{c1} interpretiert und in den eigenen Magnetisierungsmessungen (Kapitel 6.2.1.4) ohne Berücksichtigung des Entmagnetisierungsfaktors als dieses nachgewiesen wurde.

Der scharfe Übergang bei Oberflächenmagnetfeld B_{c3} wird nach J. Halbritter et al. [GGHKY 76] weniger durch die glatte Oberfläche als vielmehr durch die weiterhin bestehenden Materialinhomogenitäten verursacht. Im Vergleich zu den vorhergehenden Zuständen der betreffenden Präparation ist die Übergangsschärfe

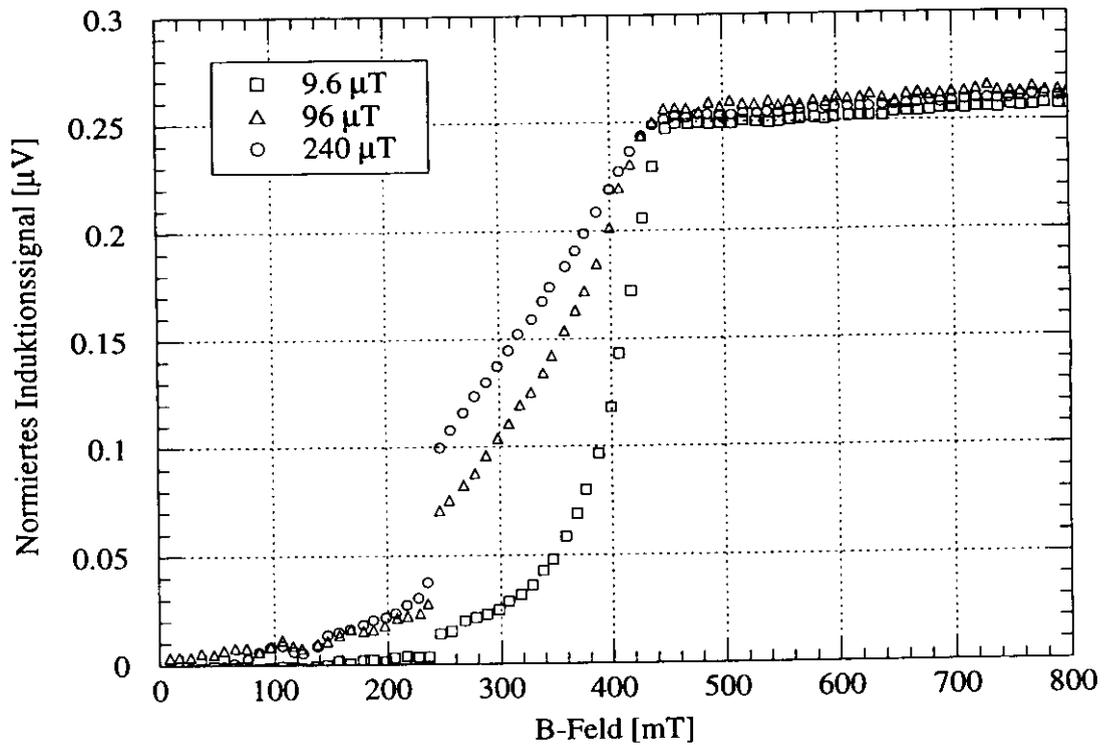


Abbildung 6.22: Abhängigkeit des Überganges von der Supra- zur Normalleitung in der Suszeptibilitätsmessung vom Erregermagnetfeld an (Heraeus-Probe 1 nach dem chemischen Ätzen mit einem Abtrag von $77 \mu\text{m}$ und Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C)

deutlich gestiegen, welches auf die jeweils zunehmende Reinheit der Materialien zurückzuführen ist.

Der große Einfluß der Erregermagnetfelder auf das Übergangsverhalten der Magnetisierungskurven, die nur ein Tausendstel des äußeren Magnetfeldes beitragen, kann mit einer Magnetfeldüberhöhung erklärt werden, die die äußeren Bereiche der Probe erfaßt. W. Buckel [Buc 94] erklärte dieses Phänomen der Entmagnetisierung am Beispiel einer Kugel (Kapitel 6.4). Nach E. Mahner [Mah 89] entstehen bei den hier verwendeten Magnetfeldkonstellationen Entmagnetisierungsfaktoren von $n_m \rightarrow 1$, so daß das effektive Erregermagnetfeld $B_{e\text{eff}}$ in der Größe des äußeren Magnetfeldes B_a liegt.

6.7 Abhängigkeit des Amplituden- und Phasensprunges der Suszeptibilitätsmessung von dem Restwiderstandsverhältnis RRR und der Dicke der Probe

In Abb. 6.23 ist der Amplituden- und Phasensprung von der Supra- zur Normalleitung nach der *Volumeneichung* der Suszeptibilitätsmessung (Kapitel 6.1.2) in Abhängigkeit vom Produkt aus Restwiderstandsverhältnis RRR und der Dicke d der Probe dargestellt. Der in Kapitel 2.5 vorgestellte Verlauf der Kurve ist nach Gleichung 2.35:

$$\ln \Delta U \sim d\sqrt{RRR} \quad \ln \Delta\phi \sim d\sqrt{RRR} \quad (6.21)$$

mit dem Amplitudensprung ΔU , dem Phasensprung $\Delta\phi$, der Dicke d und dem Restwiderstandsverhältnis RRR sehr gut vorhergesagt worden. Abweichungen von der Linearität beim Amplitudensprung zeigen Proben mit einem hohen Wert des Produktes aus Dicke d der Probe und RRR . Diese Meßpunkte stammen ausschließlich von den bei 1400°C wärmebehandelten Wah Chang-Proben 2, 4 und 6, die ein hohes Restwiderstandsverhältnis $RRR = 640 - 740$ auszeichnet. Dieses wurde allerdings mit einer Wirbelstrommethode gemessen [SP 95], die aber nur sensitiv auf die oberen Schichten in der Größenordnung von 100 μm ist [Sin 97] und nicht auf die ganze Probe, wie es nach Gleichung 6.21 erforderlich ist. Nach den in Kapitel 6.2.1.4 vorgestellten Ergebnissen von H. Safa et al. [SMKJB 95] haben mit Titan bedampfte Niobproben ein höheren RRR -Wert in der Oberflächenschicht als im Materialinneren.

6.8 Abhängigkeit der Magnetisierungsfläche vom Restwiderstandsverhältnis RRR

In Abb. 6.24 ist die Fläche der Magnetisierungskurve nach verschiedenen Präparationen in Abhängigkeit vom Restwiderstandsverhältnis RRR aller gemessenen Proben — einschließlich der Proben aus den Voruntersuchungen und den weiteren Testreihen (Kapitel 6.2.4.2 und 6.2.4.3) — dargestellt.

Die Ergebnisse nach den einzelnen Behandlungsschritten können herstellereinspezifisch unterschieden werden. Die vielen Meßpunkte nach der Wärmebehandlung bei 800°C des Heraeus-Materials stammen hauptsächlich aus den Voruntersuchungen, bei denen unterschiedliche Abtragungen und Methoden ausprobiert wurden. Die Meßpunkte bei $RRR \approx 500$ nach der 1400°C-Wärmebehandlung des Heraeus-Materials kommen ebenfalls aus der Voruntersuchung, allerdings aus einer früheren Glühung.

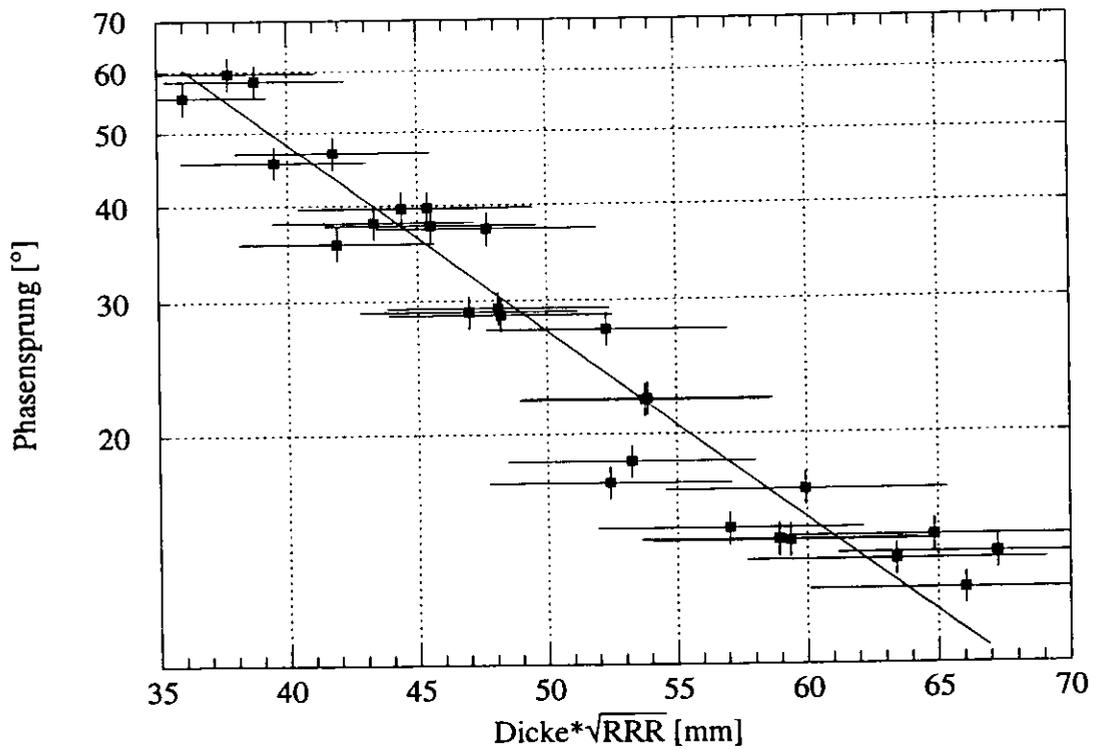
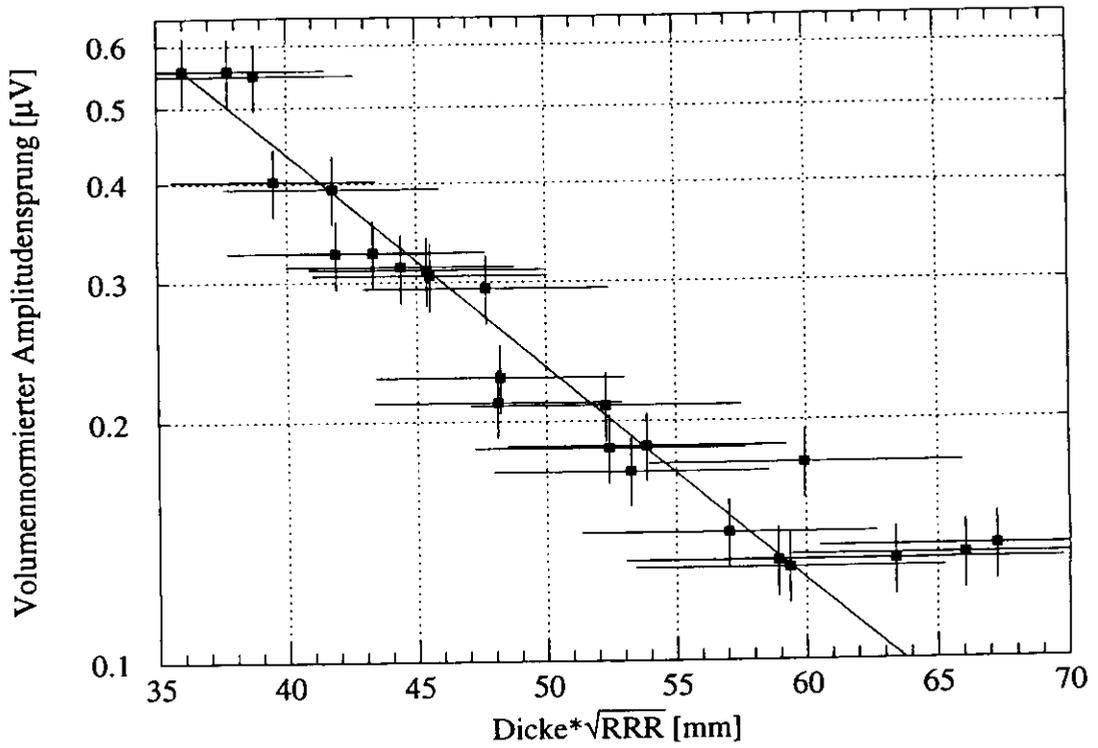


Abbildung 6.23: Amplituden- und Phasensprung von der Supra- zur Normalleitung der Suszeptibilitätsmessung in Abhängigkeit vom Produkt aus Restwiderstandsverhältnis RRR und der Dicke der Probe

Beim Wah Chang-Material ist eine deutliche Abnahme der Magnetisierungsfläche zu erkennen. Die Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C bringen jeweils eine deutliche Erhöhung des Restwiderstandsverhältnisses RRR . Das Heraeus-Material zeigt nach einer Chemie- oder Schleifbehandlung eine Verminderung des RRR -Wertes, welches aber nach den Wärmebehandlungen wieder ansteigt. Die entsprechenden Erklärungen sind in Kapitel 6.2.1 gegeben worden.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, daß nicht allein das Restwiderstandsverhältnis die Magnetisierungsfläche bestimmt. Bis auf die bei 1400°C wärmebehandelten Proben zeigen die Wah Chang-Proben trotz eines höheren RRR -Wertes eine größere Magnetisierungsfläche als die Heraeus-Proben.

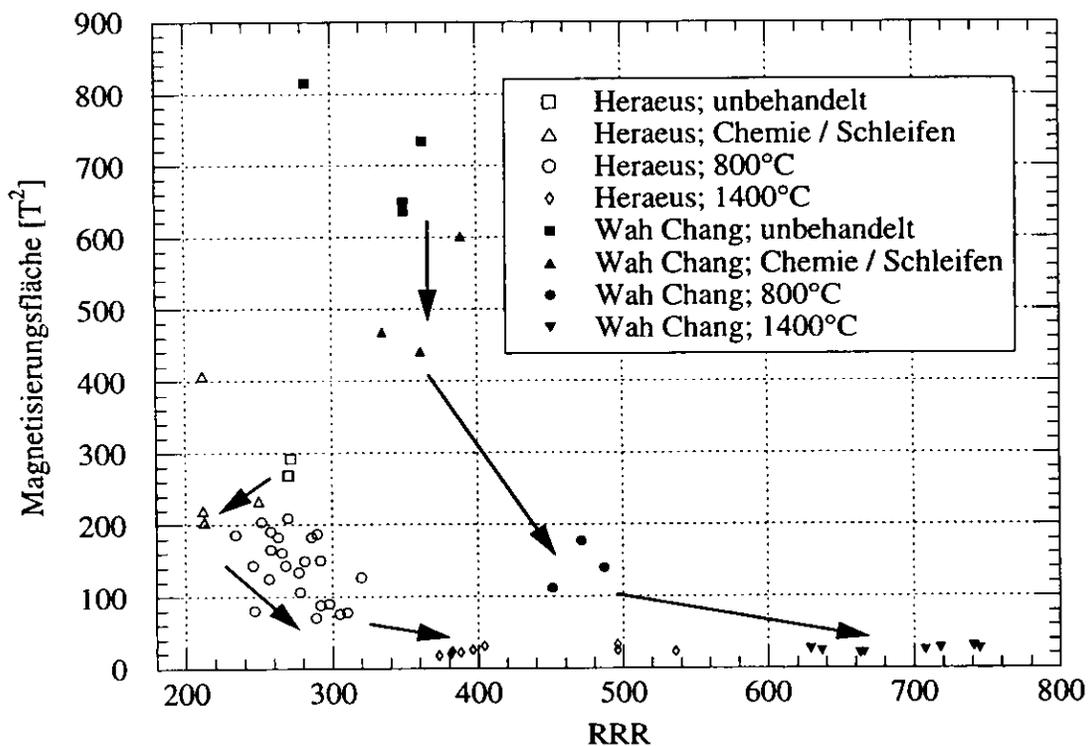


Abbildung 6.24: Fläche der Magnetisierungskurve nach verschiedenen Präparationen in Abhängigkeit vom Restwiderstandsverhältnis RRR

6.9 Die kritischen Magnetfelder B_{c1} und B_{c2}

Zum Vergleich der kritischen Magnetfelder B_{c1} und B_{c2} mit den Literaturdaten werden nur die Meßergebnisse der Proben nach der Wärmebehandlung bei 1400°C mit Titanverdampfung herangezogen. Für die Diskussion der Meßwerte werden

hauptsächlich die in Tabelle 6.6 mit ihren wichtigsten Ergebnissen vorgestellten Arbeiten berücksichtigt.

In den weiteren Betrachtungen wird der Literaturwert der kritischen Temperatur verwendet, der im Bereich $T_c = 9.25$ K liegt. Nach der Arbeit von W. DeSorbo [DeS 63] kann diese um den Betrag von $\Delta T_c = 0.93$ K/Atomprozent Sauerstoff erniedrigt werden. Das thermodynamische kritische Magnetfeld für reines Niob mit einem hohen Restwiderstandsverhältnis RRR liegt bei $B_c(0 \text{ K}) = 199$ mT.

Für das untere kritische Magnetfeld B_{c1} fanden D.K. Finnemore et al. [FSS 66] die empirische Formel:

$$B_{c1}(T) = \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{2.13}\right) 173.5 \text{ mT} \quad . \quad (6.22)$$

Bei einer Temperatur von $T = 4.2$ K liegt das untere kritische Magnetfeld bei $B_{c1}(4.2 \text{ K}) = 141.2$ mT. W. DeSorbo [DeS 63] konnte an Proben mit einem Restwiderstandsverhältnis von $RRR = 500$ ein Magnetfeld von $B_{c1}(4.2 \text{ K}) = 132.0$ mT nachweisen. Das eigene Ergebnis liegt mit dem Korrekturfaktor bei $B_{c1}(4.2 \text{ K}) = 130 \pm 10$ mT (Kapitel 6.4) und stimmt somit sehr gut mit den Literaturdaten überein. V.R. Karasik und I.Y. Shebalin [KS 70] können die Formel 6.22 nicht bestätigen und geben die Temperaturabhängigkeit mit einem quadratischen Term an:

$$B_{c1}(T) = \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right) B_{c1}(0) \quad . \quad (6.23)$$

Für das obere kritische Magnetfeld fanden D.K. Finnemore et al. [FSS 66] in Anlehnung an die Formel 2.23 nach M. Tinkham [Tin 63]:

$$B_{c2}(T) = \frac{(1 - (T/T_c)^2)}{(1 + (T/T_c)^2)} 404.0 \text{ mT} \quad . \quad (6.24)$$

T. McConville und B. Serin [MS 65] wiesen im Gegensatz dazu einen linearen Zusammenhang für B_{c2} mit der Temperatur im Bereich $T = 4$ K bis T_c nach:

$$B_{c2}(T) = \alpha (T_c - T) \quad . \quad (6.25)$$

Die Proportionalitätskonstante α wurde für eine Probe mit $RRR = 500$ mit $\alpha = 53.3$ mT/K, für $RRR = 70$ mit $\alpha = 60.0$ mT/K bestimmt.

In den eigenen Magnetisierungsmessungen wurde ein oberes kritisches Magnetfeld von $B_{c2}(4.2 \text{ K}) = 248 \pm 10$ mT, in der Suszeptibilitätsmessung ein $B_{c2}(4.2 \text{ K}) = 236 \pm 10$ mT gemessen. Sie stimmt mit den Literaturdaten überein, die im Bereich von $B_{c2}(4.2 \text{ K}) = 264 - 270$ mT liegen und in Tabelle 6.7 zusammengefaßt sind.

R.H. Kernohan und S.T. Sekula [KS 67] konnten zeigen, daß durch Neutronenbeschuß gezielt zusätzliche Haftstellen in das Material eingebaut werden können,

| Autor | Jahr | Quelle | RRR | T_c [K] | $B_c(0\text{ K})$ [mT] | $B_{c2}(0\text{ K})$ [mT] |
|------------------------------|------|----------|----------------|-----------------|------------------------|---------------------------|
| D.K. Finnemore et al. | 1966 | [FSS 66] | 1600 ± 400 | 9.25 ± 0.01 | 199.3 ± 1.0 | 404.0 |
| B.W. Maxfield, W.L. McLean | 1963 | [MM 65] | 115 | | | |
| T. McConville, B. Serin | 1965 | [MS 65] | 520 | 9.23 | 204.0 | 380.0 ± 5.0 |
| T.F. Stromberg, C.A. Swenson | 1962 | [SS 63] | 1900 | | 196.0 ± 4.0 | |
| R.A. French | 1968 | [Fre 68] | 2000 | 9.20 ± 0.03 | 198.0 ± 2.0 | |
| H. Brechna et al. | 1971 | [BAC 71] | 1300 | | | 440 |
| J. Auer, H. Ullmaier | 1973 | [AU 73] | 1500 – 2000 | 9.25 | | |
| C.C. Koch et al. | 1974 | [KSK 74] | 151 | 9.23 | 191 | 351 |
| H.R. Kerchner et al. | 1980 | [KCS 80] | 450 | 9.297 | | |
| E. Mahner | 1989 | [Mah 89] | 110 ± 30 | 9.02 ± 0.20 | | 449.9 ± 11.3 |

| Autor | $\lambda(0\text{ K})$ [Å] | $\lambda_L(0\text{ K})$ [Å] | $\xi_0(0\text{ K})$ [Å] | $\kappa(T_c)$ | $\kappa_1(4.2\text{ K})$ | $\kappa_2(4.2\text{ K})$ |
|------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|
| D.K. Finnemore et al. | 410 ± 10 | 350 | 430 | 0.78 | ≈ 1.22 | ≈ 1.90 |
| B.W. Maxfield, W.L. McLean | 470 ± 50 | 390 ± 50 | 380 | | | |
| T. McConville, B. Serin | | | | 0.85 | ≈ 1.16 | ≈ 1.59 |
| T.F. Stromberg, C.A. Swenson | | 250 | | 1.1 | | |
| R.A. French | 397 ± 10 | 333 ± 15 | 390 ± 15 | 0.815 ± 0.015 | | |
| H. Brechna et al. | | 370 | 450 | 0.789 | ≈ 1.14 | ≈ 1.59 |
| J. Auer, H. Ullmaier | | 315 | 390 | 0.78 | | |
| C.C. Koch et al. | | | | | ≈ 1.36 | |
| H.R. Kerchner et al. | 210 | | | 0.773 ± 0.003 | ≈ 1.20 | ≈ 1.78 |
| E. Mahner | 417 ± 1 | 347 ± 14 | 358 ± 15 | 0.87 ± 0.02 | | |

| | |
|---|---|
| RRR : Restwiderstandsverhältnis | λ : Eindringtiefe |
| T_c : Kritische Temperatur | λ_L : Londonsche Eindringtiefe |
| B_c : Kritisches Magnetfeld | ξ_0 : Kohärenzlänge |
| B_{c2} : Oberes kritisches Magnetfeld | κ : Ginsburg-Landau-Parameter |
| | κ_1, κ_2 : Verallgemeinerte Ginsburg-Landau-Parameter |

Tabelle 6.6: Literaturdaten von verschiedenen Autoren für die kritischen Magnetfelder, Eindringtiefen und verallgemeinerten Ginsburg-Landau-Parameter

| Autor | Quelle | $B_{c2}(4.2 \text{ K})$ [mT] |
|-------------------------|----------|------------------------------|
| D.K. Finnemore et al. | [FSS 66] | 265.9 |
| T. McConville, B. Serin | [MS 65] | 269.2 |
| C.C. Koch et al. | [KSK 74] | 264.0 |
| W. DeSorbo | [DeS 63] | 270.0 |

Tabelle 6.7: Oberes kritisches Magnetfeld $B_{c2}(4.2 \text{ K})$ aus der Literatur

die zu einem Anstieg des oberen kritischen Magnetfeldes in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke führen. Einen ähnlichen Zusammenhang konnten H. Berndt et al. [BKW 68] für die Magnetisierungsfläche nachweisen.

6.10 Oberflächensupraleitung mit dem Magnetfeld B_{c3}

Das Verhältnis R von dem oberen kritischen Magnetfeld B_{c2} zu dem Magnetfeld der Oberflächensupraleitung B_{c3}

$$R = \frac{B_{c3}}{B_{c2}} \quad (6.26)$$

geben D. Saint-James und P.G. Gennes [SJG 65] nach Gleichung 2.21 an mit:

$$R = 1.695 \quad (6.27)$$

Dieser Wert gilt streng genommen nur in der Nähe der kritischen Temperatur T_c und für Materialien mit einer kurzen mittleren freien Weglänge der Elektronen („dirty“ limit).

Den theoretischen Zusammenhang mit der Temperatur liefern G. Ebneth und L. Tewordt [ET 65]:

$$R(T) = 1.695 + 1.04 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad \text{in der Nähe von } T = T_c \quad (6.28)$$

Einen experimentellen Nachweis führte G.W. Webb [Web 68], der für das Verhältnis R an Proben mit einem Restwiderstandsverhältnis von $RRR = 600 - 16500$ zwei Temperaturbereiche feststellen konnte:

$$R(T) = 1.67_{-0.02}^{+0.06} + 0.08 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad \text{für } 0.85 < \frac{T}{T_c} < 1.0 \quad (6.29)$$

$$R(T) = 1.89_{-0.03}^{+0.06} \quad \text{für } \frac{T}{T_c} \rightarrow 0 \quad (6.30)$$

R.A. French [Fre 68] wies für eine Probe mit $RRR = 35$ ein $R = 3.65$ und für $RRR = 25$ ein $R = 3.4$ nach. Für eine Probe mit $RRR = 2000$ konnte er den theoretischen Wert von $R = 1.7$ bestätigen.

Einen ähnlichen Temperaturverlauf ergaben die Ergebnisse an Proben mit $RRR = 500$ von V.R. Karasik und I.Y. Shebalin [KS 70]. Am absoluten Temperaturnullpunkt zeigt sich ein Verhältnis von $R(0\text{ K}) \approx 2.0$, das bei der kritischen Temperatur T_c auf $R(T_c) = 1.675$ zurückgeht. Ein anomales Verhalten zeigt hingegen eine Probe mit $RRR \approx 10000$, die bei $R(0\text{ K}) \approx 4.7$ startet und bei $R(T_c) \approx 1.0$ endet.

Aus den eigenen Ergebnissen werden die oberen kritischen Magnetfelder aus der Magnetisierungsmessung und das Oberflächenmagnetfeld B_{c3} aus der Suszeptibilitätsmessung der 1400°C -wärmebehandelten Proben herangezogen. Sie sind in Tabelle 6.8 aufgelistet.

| Probe | $B_{c2}(4.2\text{ K})$ [mT] | $B_{c3}(4.2\text{ K})$ [mT] | $R(4.2\text{ K})$ |
|-------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 1 | 246 ± 7 | 453 ± 10 | 2.32 ± 0.10 |
| 2 | 249 ± 7 | 451 ± 10 | 2.26 ± 0.10 |
| 3 | 246 ± 7 | 454 ± 10 | 2.21 ± 0.10 |
| 4 | 249 ± 7 | 452 ± 10 | 2.26 ± 0.10 |
| 5 | 252 ± 7 | 469 ± 10 | 2.31 ± 0.10 |
| 6 | 246 ± 7 | 452 ± 10 | 2.24 ± 0.10 |

Tabelle 6.8: Verhältnis $R(4.2\text{ K})$ von dem oberen kritischen Magnetfeld B_{c2} zu dem Magnetfeld der Oberflächensupraleitung B_{c3} aus den eigenen Messungen

Der durchschnittliche Wert berechnet sich zu

$$R(4.2\text{ K}) = 2.27 \pm 0.14 \quad (6.31)$$

und liegt damit leicht über den Literaturdaten, die im Bereich von $R(4.2\text{ K}) \approx 1.9 - 2.0$ liegen (siehe oben).

6.11 Chemisches Ätzen

Ein Behandlungsschritt bei der Präparation der Proben war das chemische Ätzen. Dazu wurde der in Kapitel 5.2 beschriebene Aufbau benutzt.

Der verwendete Rüttler hat einen Einstellbereich von 0 bis 2000 Umdrehungen/min. Es zeigte sich, daß die Abtragsrate und die entstehende Oberflächenbeschaffenheit der Proben von der Umdrehungsfrequenz abhängig war, bei der sich unter Umständen im Aufbewahrungsgefäß der Säure stehende Wellen infolge von Resonanzen ausgebildet konnten. Die ersten Versuche fanden mit 1800 U/min statt, die letzten Ätzungen mit 800 U/min.

Ganz entscheidend war die Temperatur des Säuregemisches. Bei ersten Versuchen wurde bei Raumtemperatur gearbeitet, bei der die Säure eine Anfangstemperatur von 25°C hatte und beim Ätzprozeß von ungefähr einer halben Stunde um 5°C anstieg. Bei Temperaturen über 28°C begann das Gemisch zu kochen, und die Abtragsrate stieg auf über 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ an. Dabei zeigte die Oberfläche eine sehr rauhe Struktur. Daraufhin wurde die Flasche mit der Säure mit Leitungswasser gekühlt, wodurch sich die je nach Jahreszeit unterschiedlichen Temperaturintervalle ergeben. In Abb. 6.25 ist der Oberflächenabtrag in Abhängigkeit

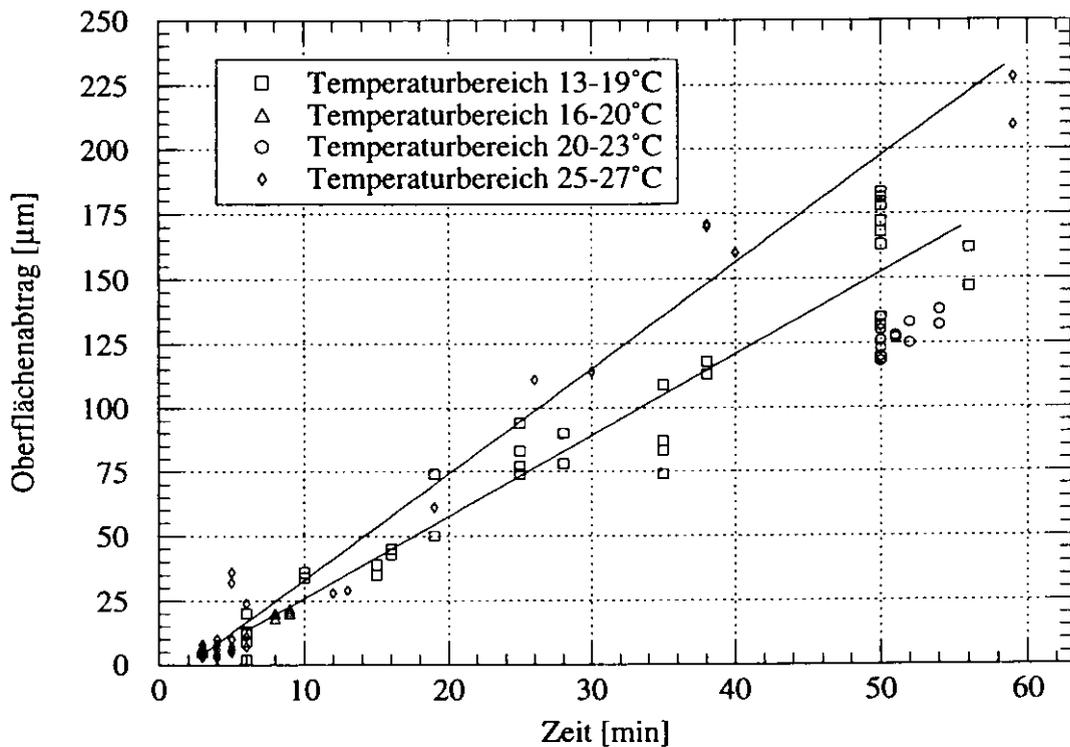


Abbildung 6.25: Oberflächenabtrag beim chemischen Ätzen in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen bei einem Mischungsverhältnis von $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ von 1:1:2

von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Für die Temperaturintervalle 13 – 19°C und 25 – 27°C sind Fits eingetragen, da für beide Bereiche unterschiedlich lange geätzt wurde. Die durchschnittliche Abtragsrate beträgt 3.2 $\mu\text{m}/\text{min}$ und 4.1 $\mu\text{m}/\text{min}$. Im Temperaturbereich 16 – 20°C wurde die chemische Behandlung mit einem Abtrag von ca. 10 μm vor der Wärmebehandlung bei 800°C durchgeführt. Im Temperaturbereich 20 – 23°C wurde das Titan nach der Wärmebehandlung bei 1400°C mit einem Abtrag von etwa 130 μm entfernt. Die großen Streuungen der einzelnen Meßwerte kann mit der unterschiedlichen

Sättigung der Säure erklärt werden. Bei einem Gewichtsanteil des Niobs in der Säure von über 10 g/l wurde die Abtragsrate deutlich herabgesetzt, und es zeigte sich auf den Oberflächen ein sehr unebenes Ätzverhalten.

6.12 Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop

6.12.1 Unbehandeltes Material

In Abb. 6.26 sind die unbehandelten Heraeus- und Wah Chang-Proben zu sehen. Das Heraeus-Material weist eine sehr zerklüftete Oberfläche auf. In der Bildmitte sind allerdings Plateaus erkennbar, die auf den Walzprozeß der Bleche zurückzuführen sind. Rechts oben ist ein Kratzer zu sehen, der durch die unsachgemäße Lagerung der Bleche entstanden ist.

Das Wah Chang-Material zeigt eine gebirgsartige Struktur mit vielen kleinen Kratzern. Die Oberfläche gleicht der Oberfläche derjenigen Proben, die der Schleifbehandlung unterzogen worden sind (Kapitel 6.12.3). Im Herstellungsprozeß folgte dem letzten Schleifvorgang vor der abschließenden Wärmebehandlung bei 800°C eine chemische Behandlung. Die insgesamt glattere Oberfläche im Vergleich zum Heraeus-Material kann durch die Oberflächenhärtung (Kapitel 5.1) erklärt werden.

6.12.2 Geätztes Material

Zur Untersuchung des Einflusses einer chemischen Behandlung auf die Oberfläche von Niob wurde ein Zeichen mit einem sechseckigen Diamanten in das Metall gedrückt (Abb. 6.27), das deutlich erkennbar ist. Die Auflösung der Aufnahme wurde dabei im Vergleich zu Abb. 6.26 auf ein Zehntel herabgesetzt. Man kann sehr gut erkennen, daß die Oberfläche des Wah Chang-Materials sehr viel glatter und homogener als das Heraeus-Material ist. Dieses ist sehr uneben und hat viele Furchen.

Die chemische Behandlung wurde in 20 µm-Schritten durchgeführt, wovon die Ergebnisse nach jeweils 40 µm und 80 µm dargestellt sind (Abb. 6.28 und 6.29). Auf dem Heraeus-Material sind nach dem chemischen Ätzen mit einem Abtrag von 40 µm neben der grobkörnigen Struktur, die auf die abschließende Wärmebehandlung bei 800°C des Herstellers zurückzuführen ist, kaum noch Kratzer und Furchen zu erkennen, die verschwunden sind. Es stellte sich schon nach einem chemischen Ätzen mit einem Abtrag von 20 µm heraus, daß spitze Kanten auf der Oberfläche bevorzugt angegriffen werden und teilweise ganz verschwinden. Die Kanten des Diamantmerkmals sind deutlich abgerundet.

Beim Wah Chang-Material fällt die feinkörnige Struktur auf. Diese ist auf die unzureichende Wärmebehandlung bei 800°C beim Hersteller zurückzuführen.

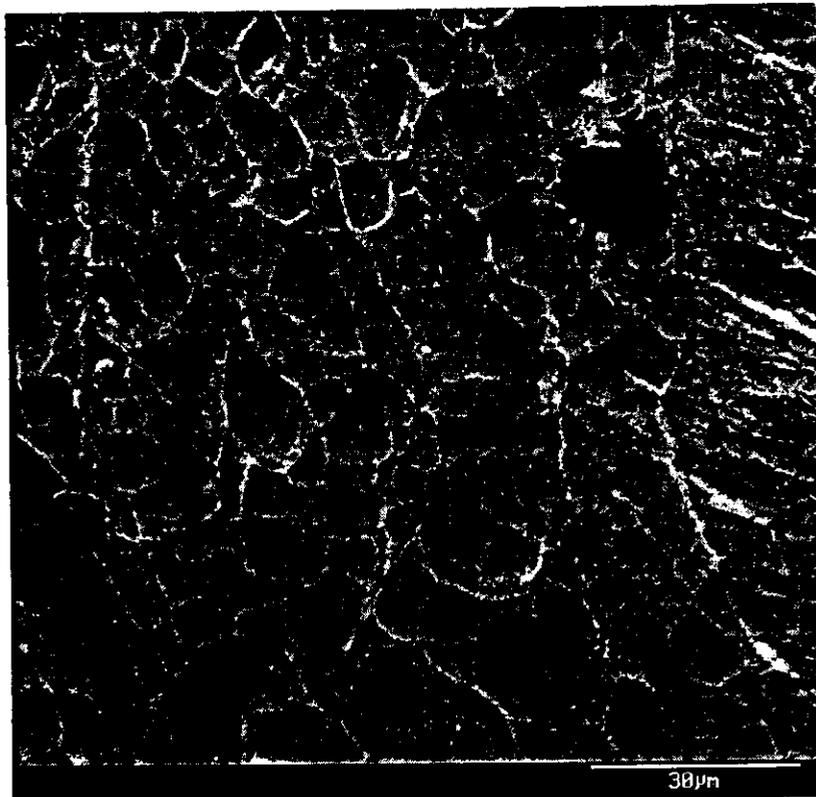
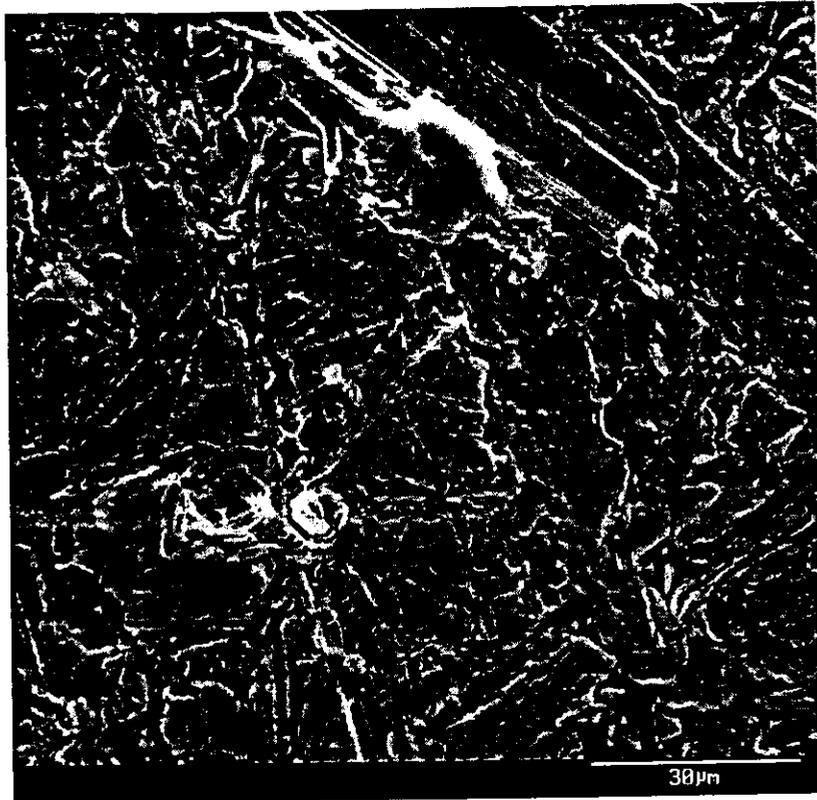


Abbildung 6.26: Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von unbehandelten Heraeus- (oben) und Wah Chang-Blechen (unten) (Aufnahmen von F. Herrmann)

Durch die kleinen Körner bleibt die Form des Diamantmerkmals besser erhalten.

Nach dem chemischen Ätzen mit einem Abtrag von $80\ \mu\text{m}$ hat das Heraeus-Material eine stark zerklüftete Oberfläche. Die einzelnen Körner besitzen alle ein unterschiedliches Ätzverhalten und sind dadurch gut zu erkennen, wobei sich unterschiedliche Plateauniveaus ausbilden. Das Diamantmerkmal ist in seiner Abgrenzung fast verschwunden.

Auch beim Wah Chang-Material sind die Körner in ihren Korngrenzen klar voneinander zu unterscheiden. Die Oberfläche bleibt allerdings homogen und glatt. Das Diamantmerkmal ist noch gut zu erkennen.

6.12.3 Geschliffenes Material

In Abb. 6.30 ist geschliffenes Heraeus-Material zu sehen, das mit leichtem und mit starkem Anpreßdruck von $2.5\ \text{mN}/\text{cm}^2$ und $4\ \text{N}/\text{cm}^2$ bearbeitet wurde. Zur Reinigung folgte eine chemische Ätzung für eine Zeit von 10 Sekunden und eine Ultraschallbehandlung.

Unter leichtem Anpreßdruck ist eine kraterförmige Struktur erkennbar. Einige Krater haben eine regelmäßige Form mit flachem Boden. Vom Schleifpapier abgelöste Schleifkörner können sich in die Nioboberfläche eingearbeitet haben und sind durch die chemische Nachbehandlung herausgelöst worden.

Unter starkem Anpreßdruck entstehen regelrechte Plateaus mit sehr glatter Oberfläche, die von großen Kratern unterbrochen wrden. Das Schleifen hat hier einen sichtbaren Erfolg gebracht. Bei der hohen Abtragsrate ist es möglich, daß sich das abgeschliffenen Niob in die Mulden setzt.

6.12.4 1400°C -geglühtes Material

In Abb. 6.31 sieht man eine mit einer Titanschicht bedeckte Heraeus-Probe nach der Wärmebehandlung bei 1400°C und eine mit einer anschließenden chemischen Ätzung mit einem Abtrag von $130\ \mu\text{m}$.

Die nur einige Mikrometer dicke Titanschicht [Kre 96] bedeckt die unebene, zerkratzte Oberfläche vollkommen. An ein paar Stellen kann man an den Korngrenzen Vertiefungen erkennen. Die Körner erreichen jetzt Größen im Millimeterbereich und sind nach der anschließenden chemischen Behandlung mit einem Abtrag von $130\ \mu\text{m}$ deutlich zu erkennen. Dieselbe Oberfläche ist auch schon nach einem Abtrag von $15\ \mu\text{m}$ festgestellt worden. Die Körner zeigen eine absolut glatte Oberfläche, allerdings auf jeweils unterschiedlichen Höhenniveaus, wodurch die Korngrenzen sehr scharf zu erkennen sind.

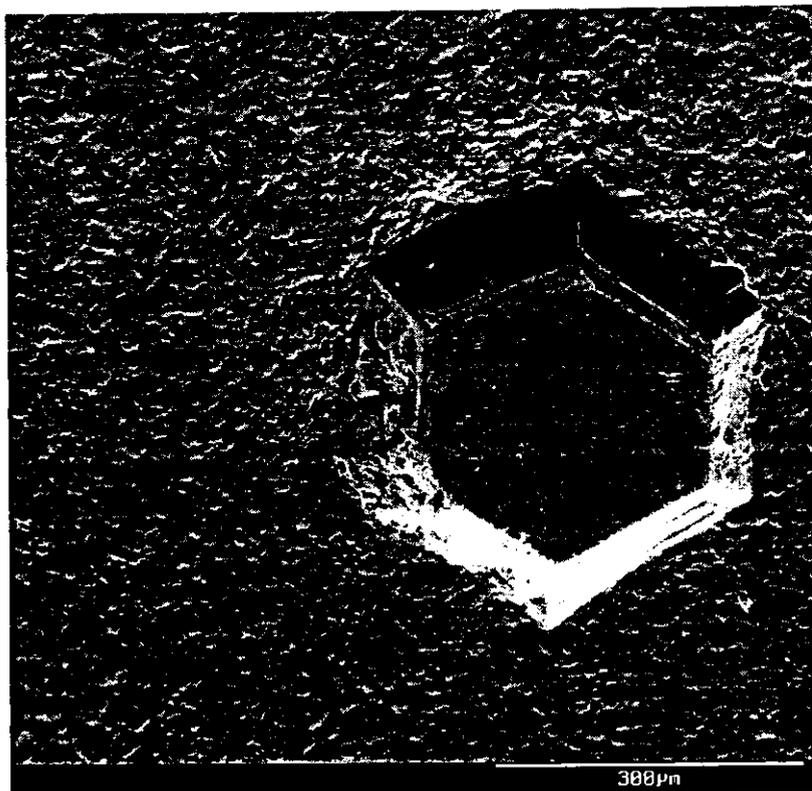
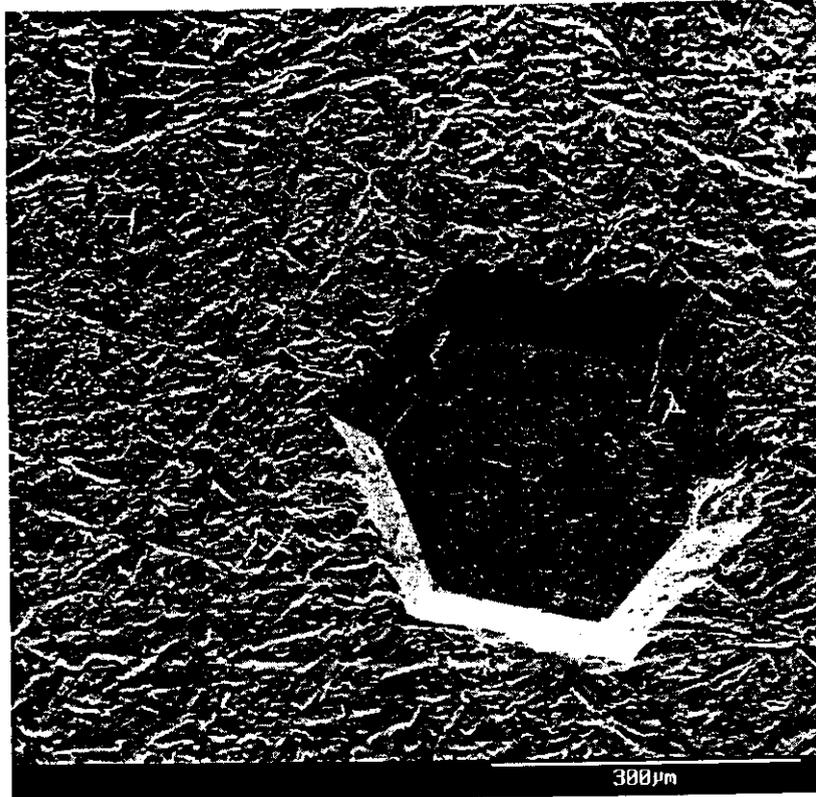


Abbildung 6.27: Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von ungeätzten Heraeus- (oben) und Wah Chang-Blechen (unten) (Aufnahmen von F. Herrmann)

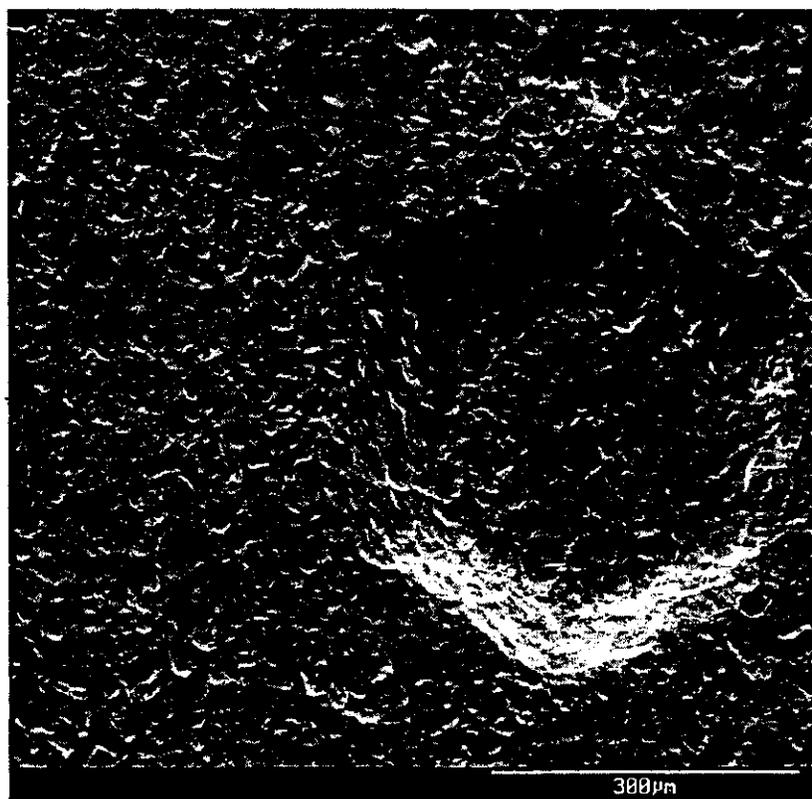
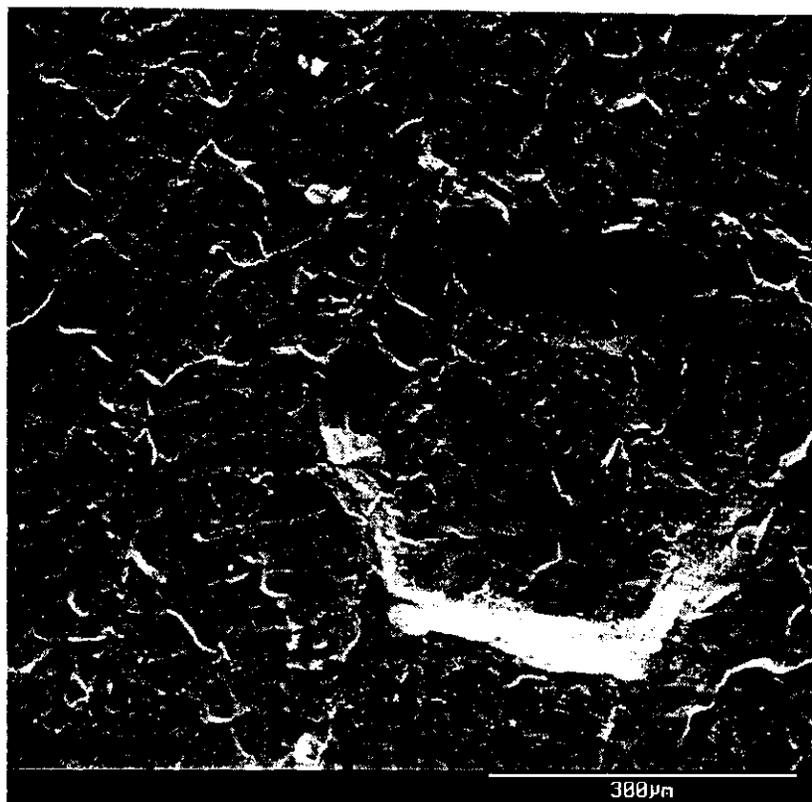


Abbildung 6.28: Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von geätzten Heraeus- (oben) und Wah Chang-Blechen (unten) nach einer chemischen Behandlung mit einem Abtrag von $40 \mu\text{m}$ (Aufnahmen von F. Herrmann)

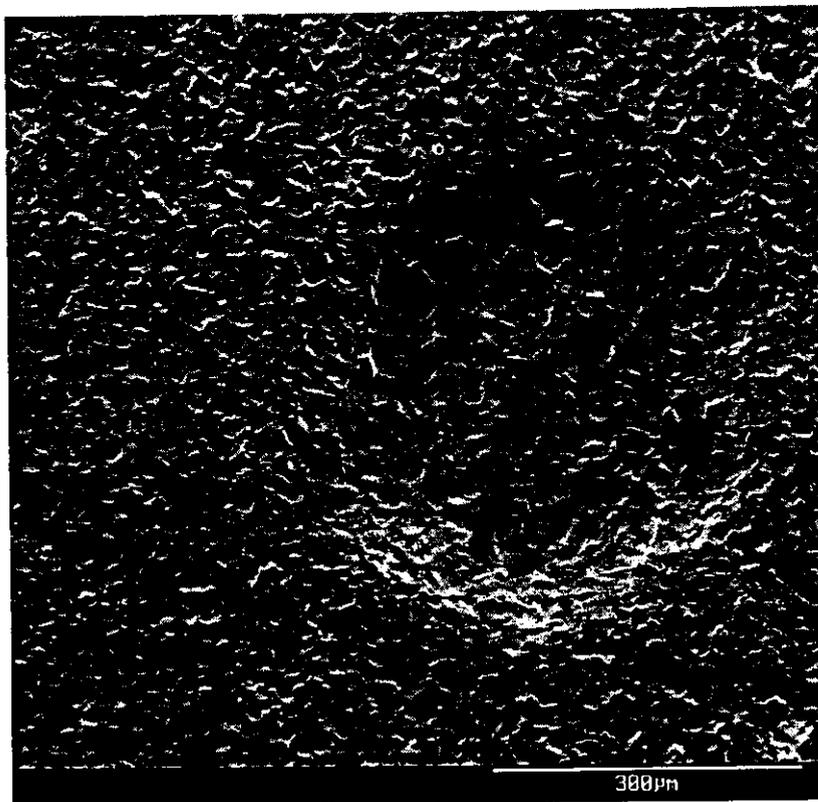
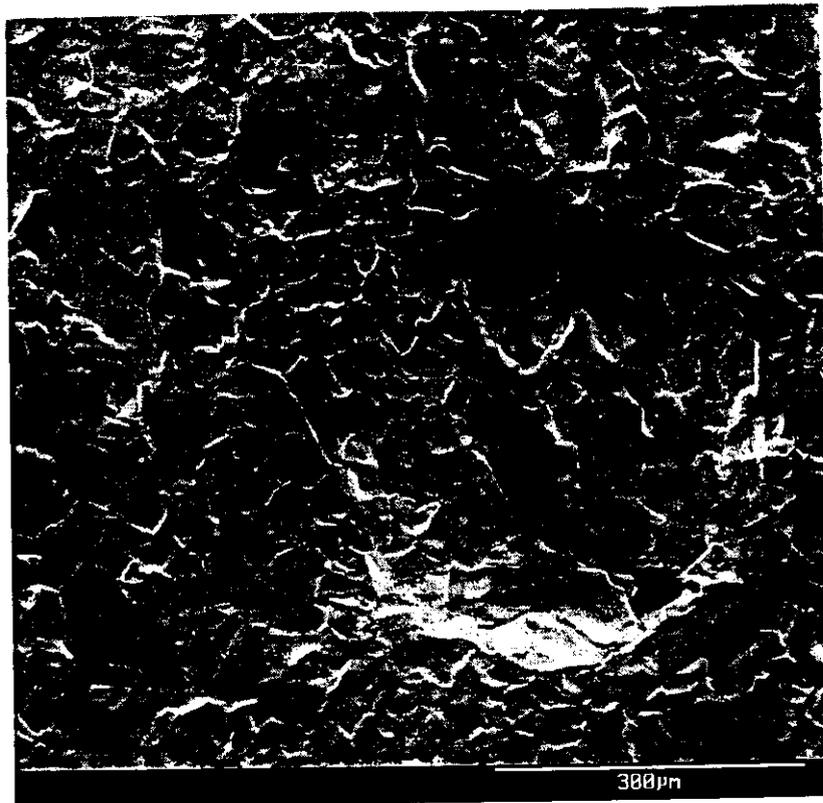


Abbildung 6.29: Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von geätzten Heraeus- (oben) und Wah Chang-Blechen (unten) nach einer chemischen Behandlung mit einem Abtrag von $80 \mu\text{m}$ (Aufnahmen von F. Herrmann)

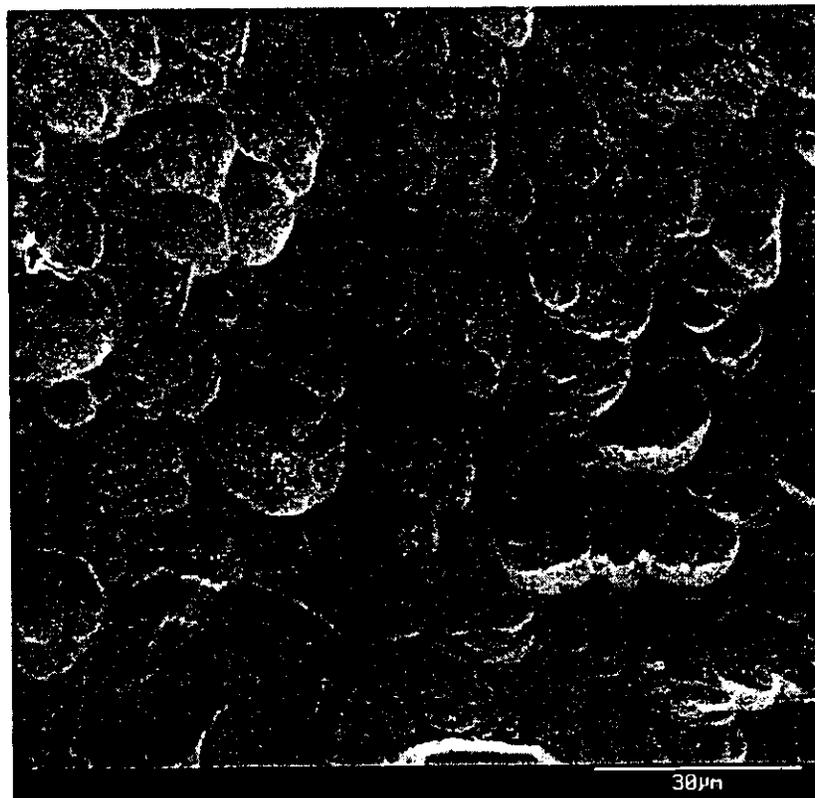
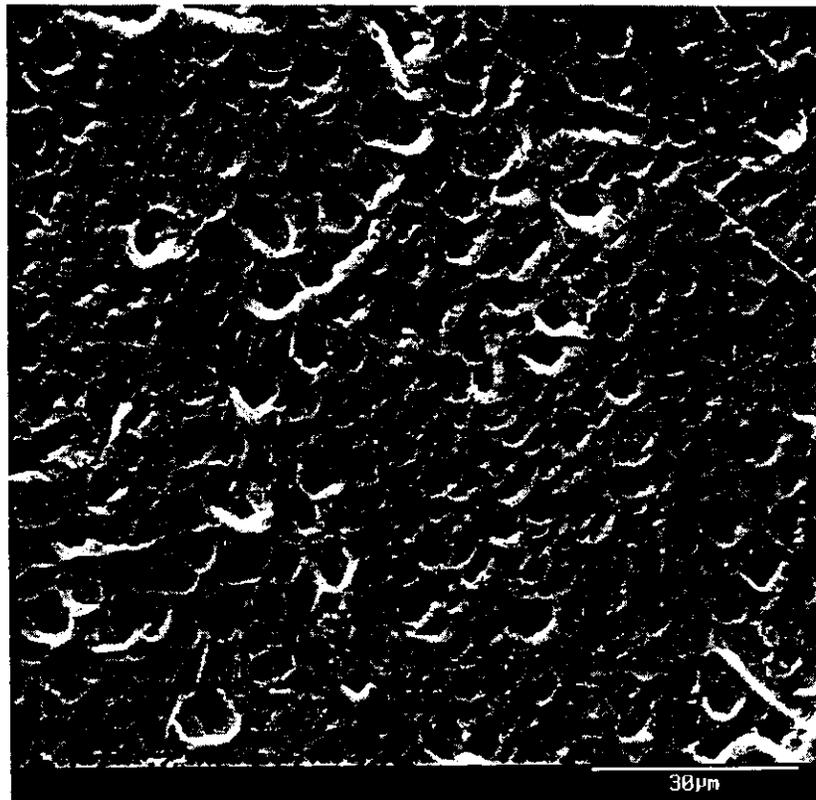


Abbildung 6.30: Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von geschliffenen Heraeus-Blechen mit leichtem Anpreßdruck 2.5 mN/cm^2 (oben) mit und starkem Anpreßdruck mit 4 N/cm^2 (unten) (Aufnahmen von F. Herrmann)

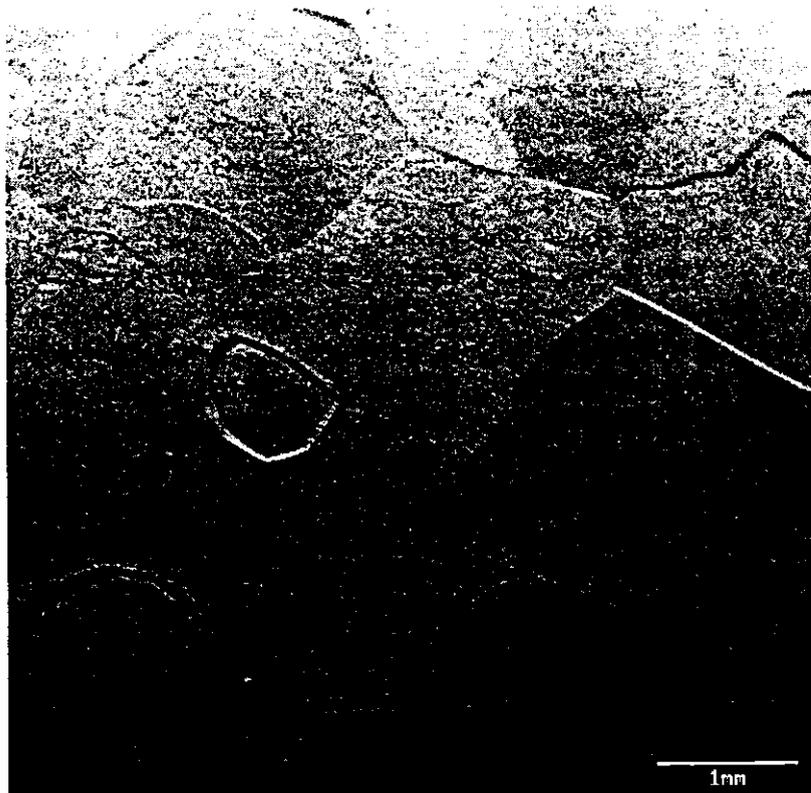
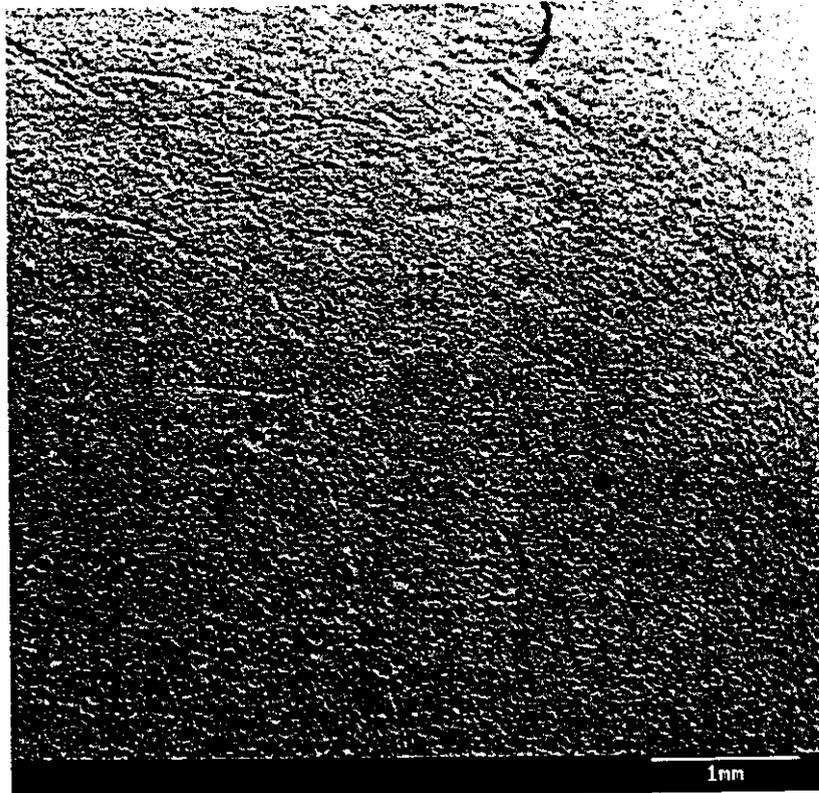


Abbildung 6.31: Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von 1400°C-geglühten Heraeus-Bleichen mit Titanschicht (oben) und einer anschließenden chemischen Behandlung mit einem Abtrag von 130 μm (unten) (Aufnahmen von F. Herrmann)

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die vorliegende Diplomarbeit beschäftigt sich mit Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen von Niob. Die Proben von zwei Herstellern (Heraeus und Wah Chang) wurden nach unterschiedlichen Präparationsmethoden (chemisches Ätzen, Schleifen, Elektropolieren, Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C) gemessen. Dazu wurde eine vollautomatische, computergesteuerte Apparatur aufgebaut.

Die Magnetisierungsmessung mit der Volumenempfindlichkeit und die Suszeptibilitätsmessung mit ihrer Oberflächensensitivität ergänzen sich in ihren Ergebnissen und können einen guten Überblick über die Materialeigenschaften geben.

Die Magnetisierungskurven zeigen bei den unbehandelten Proben eine starke Hysterese. Hierbei zeigt das Heraeus-Material trotz eines niedrigeren Restwiderstandes von $RRR \approx 270$ eine kleinere Aufspaltung der Hysterese als das Wah Chang-Material mit $RRR \approx 360$, das auf eine unzureichende abschließende Wärmebehandlung bei 800°C des Herstellers zurückzuführen ist.

Der Oberflächenabtrag (chemisches Ätzen, Schleifen, Elektropolieren) führt nur zu sehr kleinen Veränderungen. Nur die Heraeus-Probe mit der Schleifbehandlung zeigt eine sehr viel größere Aufspaltung der Hystereseurve. Dieses kann mit der fehlenden Oberflächenhärtung erklärt werden, die am Wah Chang-Material durchgeführt wurde.

Nach der Wärmebehandlung bei 800°C verringert sich die Magnetisierungsfläche der Wah Chang Proben stark, da das Material — im Gegensatz zu den Heraeus-Proben — nicht mit dieser Temperatur endbehandelt wurde.

Nach der Wärmebehandlung bei 1400°C mit Titanverdampfung und anschließendem chemischem Ätzen zeigen alle Proben — unabhängig vom Hersteller, Oberflächenabtrag und Restwiderstandsverhältnis RRR — identische und dekungsgleiche Kurven. Die Aufspaltung der Magnetisierungskurven ist nochmals stark verringert. Die Proben zeigen oberhalb eines äußeren Magnetfeldes von $B_a = 140$ mT ein reversibles Verhalten und eine sehr kleine Nullmagnetisierung von $-\mu_0 M_0 = 5 \pm 5$ mT. Die kritischen Magnetfelder liegen bei $B_{c1}(4.2 \text{ K}) = 130 \pm 10$ mT (mit einem theoretischen Feldüberhöhungsfaktor von

1.2) und $B_{c2}(4.2 \text{ K}) = 248 \pm 10 \text{ mT}$.

Die Suszeptibilitätsmessung reagiert sehr sensitiv auf die Oberflächenschicht. Dieses wird deutlich bei den unbehandelten Proben, die einen sehr breiten Übergang von der Supra- zur Normalleitung zeigen. Die Übergänge des Probenkerns und der Oberflächenschicht sind deutlich zu erkennen. Nach dem Oberflächenabtrag mit chemischem Ätzen oder Schleifen ist der Übergang verschwunden und das obere kritische Magnetfeld B_{c2} und das Oberflächenmagnetfeld B_{c3} sind klar erkennbar. Der Amplitudensprung des induzierten Signals von der Supra- zur Normalleitung wird durch die Wärmebehandlungen bei 800°C und 1400°C nochmals deutlich verringert, bei denen der RRR -Wert stark ansteigt.

Der auf der Basis des Skineffektes hergeleitete Zusammenhang zwischen dem Amplitudensprung ΔU , der Dicke d der Probe und dem Restwiderstandsverhältnisses RRR :

$$\Delta U \sim e^{-d\sqrt{RRR}} \quad (7.1)$$

konnte bestätigt werden.

Die Oberflächensensitivität der Suszeptibilitätsmessung ist in den mit Titan bedampften Proben ersichtlich, die bis zu einem äußeren Magnetfeld von $B_a = 2 \text{ T}$ keinen Übergang von der Supra- zur Normalleitung zeigen. Das obere kritische Magnetfeld kann mit $B_{c2}(4.2 \text{ K}) = 236 \pm 10 \text{ mT}$ und das Oberflächenmagnetfeld mit $B_{c3}(4.2 \text{ K}) = 455 \pm 15 \text{ mT}$ angegeben werden.

Die verallgemeinerten Ginsburg-Landau-Parameter berechnen sich zu $\kappa_1(4.2 \text{ K}) = 1.11 \pm 0.05$ und $\kappa_2(4.2 \text{ K}) = 1.07 \pm 0.10$. Das Verhältnis R von dem oberen kritischen Magnetfeld B_{c2} zu dem Magnetfeld der Oberflächensupraleitung B_{c3} wird mit $R(4.2 \text{ K}) = 2.27 \pm 0.14$ bestimmt.

Für eine Reinigung der Proben muß eine Oberflächenschicht abgetragen werden. Hier hat sich das chemische Ätzen mit einem Abtrag von $70 \mu\text{m}$ bewährt. Um die Meßkurven miteinander vergleichen zu können, bedarf es der gleichen Wärmebehandlung bei 800°C . Die besten Ergebnisse sind nach der Wärmebehandlung bei 1400°C erzielt worden.

Für die weiteren Untersuchungen ist es ratsam, andere Probengeometrien zu verwenden. Die quadratische Form von $9 \times 9 \times 2.8 \text{ mm}^3$ bewirkt in den Proben sehr starke Entmagnetisierungen, so daß Präzisionsmessungen — insbesondere bei der Bestimmung des unteren kritischen Magnetfeldes B_{c1} in der Magnetisierungsmessung — nicht möglich sind. Dieses Magnetfeld könnte eine Rolle in der theoretischen Limitierung der maximalen elektrischen Beschleunigungsfeldstärke E_{acc} von Hohlraumresonatoren spielen und müßte genau vermessen werden. Eine weitere Möglichkeit in Bezug auf das Niob ist die Untersuchung der Wärmebehandlungen in dem Bereich zwischen 800°C und 1400°C .

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. P. Schmüser bedanken, der mir diese Aufgabe stellte und durch Diskussionen und Anregungen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Dr. habil. J. Halbritter danke ich für die fernmündliche Betreuung, für die Erklärungen der Grundlagen der Supraleitung und der Bereitstellung seiner umfangreichen Quellensammlung.

Für den elektronischen Aufbau der Meßapparatur und die Bereitstellung seiner Werkstatt und seines Büros danke ich M. Stolper, der in jeder Phase ein geduldiger Zuhörer war. Dr. H.D. Brück danke ich für die Programmierung des Softwarepaketes, das die Steuerung und Auswertung der Daten der Magnetisierungsmessung übernimmt, und die schnelle Beantwortung aller physikalischen Probleme. Dr. P.D. Gall danke ich für den manchmal sehr mühevollen Aufbau der Datenbank und so manchen guten Schwatz ...

Dr. M. Pekeler danke ich für seine Hilfe in der Aufbau- und Meßphase und die moralische Unterstützung.

Dr. F. Herrmann danke ich für die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop, für die Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse und dem Vortrag bei dem 8th Workshop of RF Superconductivity 1997 in Padua, Italien, auf dem wichtige Ergebnisse dieser Diplomarbeit vorgestellt wurden.

M. Geitz danke ich für die vielen kleinen Hilfen — vor allem bei PAW-Problemen —, die gute Stimmung im Büro und so manchen netten Kinoabend.

Der Gruppe um O. Peters danke ich für den Aufbau der Meßapparatur, insbesondere C. Hagedorn für die Verwirklichung jeder noch so ausgefallenen Idee, B. Henschel für das Wickeln aller Spulen, E. Krohn für so manchen erstaunlichen handwerklichen Tip, J. Holz für sehr schnelle Hilfe und E. Dinges für die Hilfe beim CAD-Zeichnen.

Großer Dank gebührt auch K. Escherich für seine unbürokratische Beschaffung der erforderlichen Materialien, ohne die diese Diplomarbeit nicht möglich gewesen wäre.

Für den reibungslosen Ablauf der Messungen Tag wie Nacht danke ich der TTF-Kryokontrollgruppe um R. Lange mit J. Eschke, G. Grygiel, W. Maschmann, C. Albrecht, O. Paschold, K. Jensch, H. Hintz, N. Jacobowsky und der HERA-Kryokontrollgruppe. Jürgen sei für seine vielen kleinen nützlichen Tips

gedankt.

Für die Hilfe bei der Probenpräparation danke ich A. Mattheisen. Dr. D. Reschke danke ich für die Bereitstellung seiner umfangreichen Literatursammlung.

Der Gruppe um D. Hubert danke ich für die Ofenglühungen der Proben.

Für die vielen Messungen des Restwiderstandsverhältnisses RRR danke ich Huaming Wen. W. Singer danke ich für seine Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse.

Dr. E. Mahner danke ich für die abwechslungsreichen Diskussionen und eine ereignisreiche Meßwoche, die wesentlich zum Verständnis des Meßprinzips beigetragen hat.

P. Kneisel vom CEBAF und D. Bloess vom CERN danke ich für die Anfertigung der elektropolierten Proben.

Die schönen Stunden in der Volleyballtruppe vom II. Institut für Experimentalphysik waren doch der Höhepunkt eines jeden Wochenanfangs ...

Zu Hause danke ich Wiebke, Uli, Charlotte, Bianca, Birte, der Badmintontruppe und Claudia, die mir so manches Mal den Kopf wieder zurechtgerückt haben.

Selbst der VW-Bus hat diese Zeit ohne größere Reparaturen überstanden.

Meinen Eltern danke ich dafür, daß sie mir diese Ausbildung ermöglicht haben und für ihre Unterstützung und Verständnis besonders in der letzten Zeit.

Anhang A

Kenndaten der Proben aus der Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessung nach den einzelnen Behandlungsschritten

Die Magnetisierungskurven — jeweils Hysterese- und Neukurve — der Proben 1 bis 6 sind in den Abbildungen 6.4, 6.5, 6.8, 6.9, 6.12 und 6.13 dargestellt, die Suszeptibilitätskurven mit Phase in den Abbildungen 6.6, 6.7, 6.10, 6.11, 6.14 und 6.15. In jeder Grafik sind jeweils alle Meßkurven einer Probe nach den einzelnen Behandlungsschritten aufgetragen. Die Suszeptibilitätsmessungen wurden alle mit einem Erregermagnetfeld von $B_a = 9.6 \mu\text{T}$ und einer Erregerfrequenz von $f_e = 175 \text{ Hz}$ durchgeführt.

In den Tabellen A.1, A.2, A.3 und A.4 sind alle Parameter, kritischen Magnetfelder und weitere Meßgrößen der Proben nach den verschiedenen Behandlungsschritten aufgeführt. Dabei werden folgende Abkürzungen benutzt:

1. RRR ist das Restwiderstandsverhältnis, das nach der Wirbelstrommethode [SP 95] gemessen wurde.
2. ΔU ist der Amplitudensprung der Suszeptibilitätsmessung von der Supra- zur Normalleitung nach der *Volumeneichung* (ohne *Dickeneichung*).
3. $\Delta\phi$ ist der Phasensprung der Suszeptibilitätsmessung von der Supra- zur Normalleitung
4. B_{c1}^* entspricht dem unteren kritischen Magnetfeld B_{c1} , das für Magnetisierungskurven mit einer großen Aufspaltung gemessen wurde (Kapitel 6.2.1.1).
5. B_{c2}^m beschreibt das obere kritische Magnetfeld B_{c2} , aus der Magnetisierungsmessung, B_{c2}^s stammt aus der Suszeptibilitätsmessung, B_{c3} ist das

Oberflächenmagnetfeld. Für die unbehandelten Proben wurde zusätzlich zwischen den Magnetfeldern des Kerns (k) und der Oberflächenschicht (o) unterschieden.

6. A_{neu} ist die Fläche unter der Neukurve.
7. j_{hyst} ist die mittlere Hysteresestromdichte, die nach Gleichung 6.4 definiert ist.
8. $-\mu_0 M_0$ stellt die Nullmagnetisierung ohne äußeres Gleichstrommagnetfeld dar.
9. R^m und R^s sind die Verhältnisse der kritischen Magnetfelder B_{c3} und B_{c2}^m bzw. B_{c2}^s nach D. Saint-James und P.G. Gennes [SJG 65] (Gleichung 2.21):

$$R = \frac{B_{c3}}{B_{c2}}. \quad (\text{A.1})$$

Für die unbehandelten Proben wird wieder zwischen Kern (k) und Oberflächenschicht (o) unterschieden.

Alle Daten sind für die Temperatur von $T = 4.2$ K angegeben.

| Probe | Masse [g] | Dicke [mm] | RRR | ΔU [μV] | $\Delta\phi$ [$^\circ$] |
|-------|-----------|------------|-------|------------------------------|---------------------------|
| 1 | 1.970 | 2.854 | 271 | 243.2 | 28.96 |
| 2 | 1.993 | 2.874 | 363 | 200.9 | 22.16 |
| 3 | 1.973 | 2.857 | 272 | 242.9 | 29.02 |
| 4 | 1.991 | 2.872 | 350 | 201.1 | 22.12 |
| 5 | 1.968 | 2.852 | 270 | 243.5 | 28.92 |
| 6 | 1.995 | 2.876 | 335 | 200.8 | 22.20 |

| Probe | B_{c1}^* [mT] | B_{c2}^n [mT] | $B_{c2}^{s^k}$ [mT] | B_{c3}^k [mT] | $B_{c2}^{s^\circ}$ [mT] | B_{c3}° [mT] |
|-------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------|-------------------------|---------------------|
| 1 | 132 | 260 | 303 | 464 | 518 | 797 |
| 2 | 212 | 289 | 304 | 450 | 498 | 797 |
| 3 | 132 | 258 | 318 | 454 | 514 | 793 |
| 4 | 201 | 294 | 298 | 455 | 502 | 796 |
| 5 | 132 | 260 | 324 | 459 | 534 | 797 |
| 6 | 183 | 289 | 299 | 449 | 540 | 806 |

| Probe | A_{neu} [T^2] | j_{hyst} [A/mm^2] | $-\mu_0 M_0$ [mT] | R^{s^k} | R^{s° |
|-------|-----------------------------------|--|-------------------|-----------|---------------|
| 1 | 0.01496 | 11.801 | 105 | 1.53 | 1.57 |
| 2 | 0.02909 | 35.24 | 228 | 1.48 | 1.60 |
| 3 | 0.01554 | 12.723 | 111 | 1.43 | 1.54 |
| 4 | 0.02654 | 31.301 | 212 | 1.43 | 1.59 |
| 5 | 0.01489 | 11.752 | 103 | 1.57 | 1.49 |
| 6 | 0.02491 | 28.261 | 194 | 1.50 | 1.49 |

Tabelle A.1: Kenndaten der unbehandelten Proben (Abkürzungen siehe S. 115)

| Probe | Masse [g] | Dicke [mm] | RRR | ΔU [μV] | $\Delta\phi$ [$^\circ$] |
|-------|-----------|------------|-------|------------------------------|---------------------------|
| 1 | 1.760 | 2.662 | 212 | 548.5 | 58.36 |
| 2 | 1.835 | 2.732 | 389 | 185.9 | 22.26 |
| 3 | 1.558 | 2.466 | 213 | 558.1 | 55.44 |
| 4 | 1.630 | 2.537 | 361 | 227.2 | 28.70 |
| 5 | 1.685 | 2.591 | 212 | 556.9 | 59.66 |
| 6 | 1.725 | 2.629 | 335 | 211.4 | 29.30 |

| Probe | B_{c1}^* [mT] | B_{c2}^m [mT] | B_{c2}^s [mT] | B_{c3} [mT] |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| 1 | 135 | 237 | 256 | 449 |
| 2 | 201 | 241 | 246 | 480 |
| 3 | 139 | 252 | 251 | 468 |
| 4 | 201 | 242 | 287 | 477 |
| 5 | 175 | 362 | 438 | 778 |
| 6 | 180 | 278 | 365 | 583 |

| Probe | A_{neu} [T^2] | j_{hyst} [A/mm^2] | $-\mu_0 M_0$ [mT] | R^m | R^s |
|-------|-----------------------------------|--|-------------------|-------|-------|
| 1 | 0.01584 | 13.054 | 101 | 1.89 | 1.73 |
| 2 | 0.02479 | 32.512 | 210 | 1.99 | 1.95 |
| 3 | 0.01704 | 16.656 | 117 | 1.86 | 1.86 |
| 4 | 0.02470 | 32.469 | 197 | 1.97 | 1.66 |
| 5 | 0.02420 | 27.492 | 171 | 2.15 | 1.77 |
| 6 | 0.02424 | 30.042 | 185 | 1.75 | 1.34 |

Tabelle A.2: Kenndaten der geätzten und geschliffenen Proben (Abkürzungen siehe S. 115)

| Probe | Masse [g] | Dicke [mm] | RRR | ΔU [μV] | $\Delta\phi$ [$^\circ$] |
|-------|-----------|------------|-------|------------------------------|---------------------------|
| 1 | 1.760 | 2.662 | 252 | 393.9 | 46.88 |
| 2 | 1.835 | 2.732 | 487 | 176.9 | 16.90 |
| 3 | 1.558 | 2.466 | 258 | 402.4 | 45.62 |
| 4 | 1.630 | 2.537 | 451 | 227.2 | 18.40 |
| 5 | 1.685 | 2.591 | 250 | 556.9 | 44.76 |
| 6 | 1.725 | 2.629 | 471 | 211.4 | 17.26 |

| Probe | B_{c1}^* [mT] | B_{c2}^m [mT] | B_{c2}^s [mT] | B_{c3} [mT] |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| 1 | 135 | 245 | 242 | 455 |
| 2 | 125 | 249 | 233 | 488 |
| 3 | 131 | 253 | 234 | 450 |
| 4 | 125 | 245 | 233 | 503 |
| 5 | 150 | 296 | 269 | 586 |
| 6 | 140 | 289 | 253 | 523 |

| Probe | A_{neu} [T^2] | j_{hyst} [A/mm^2] | $-\mu_0 M_0$ [mT] | R^m | R^s |
|-------|-----------------------------------|--|-------------------|-------|-------|
| 1 | 0.01542 | 12.631 | 99 | 1.86 | 1.88 |
| 2 | 0.01299 | 7.536 | 63 | 1.96 | 2.09 |
| 3 | 0.01572 | 13.661 | 99 | 1.78 | 1.92 |
| 4 | 0.01335 | 8.577 | 61 | 2.06 | 2.16 |
| 5 | 0.01865 | 15.853 | 101 | 1.98 | 2.18 |
| 6 | 0.01533 | 10.173 | 74 | 1.81 | 2.07 |

Tabelle A.3: Kenndaten der bei 800°C gegluhten Proben (Abkürzungen siehe S. 115)

| Probe | Masse [g] | Dicke [mm] | RRR | ΔU [μV] | $\Delta\phi$ [$^\circ$] |
|-------|-----------|------------|-------|------------------------------|---------------------------|
| 1 | 1.422 | 2.326 | 383 | 305.7 | 37.60 |
| 2 | 1.513 | 2.420 | 745 | 135.4 | 12.50 |
| 3 | 1.277 | 2.169 | 373 | 326.3 | 35.64 |
| 4 | 1.319 | 2.215 | 663 | 144.4 | 15.04 |
| 5 | 1.401 | 2.304 | 388 | 310.9 | 39.64 |
| 6 | 1.447 | 2.352 | 637 | 130.6 | 13.66 |

| Probe | B_{c1} [mT] | B_{c2}^m [mT] | B_{c2}^s [mT] | B_{c3} [mT] |
|-------|---------------|-----------------|-----------------|---------------|
| 1 | 106 | 246 | 237 | 453 |
| 2 | 110 | 249 | 237 | 451 |
| 3 | 111 | 246 | 236 | 454 |
| 4 | 110 | 249 | 235 | 452 |
| 5 | 109 | 252 | 236 | 469 |
| 6 | 110 | 246 | 233 | 452 |

| Probe | A_{neu} [T^2] | j_{hyst} [A/mm^2] | $-\mu_0 M_0$ [mT] | R^m | R^s |
|-------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------|-------|-------|
| 1 | 0.00907 | 3.056 | 6 | 2.32 | 2.24 |
| 2 | 0.00923 | 2.882 | 3 | 2.26 | 2.15 |
| 3 | 0.00926 | 3.311 | 5 | 2.21 | 2.13 |
| 4 | 0.00928 | 2.523 | 3 | 2.26 | 2.14 |
| 5 | 0.00934 | 3.378 | 7 | 2.31 | 2.17 |
| 6 | 0.00924 | 3.009 | 5 | 2.24 | 2.12 |

Tabelle A.4: Kenndaten der bei 1400°C mit Titanbedampfung geglühten Proben (Abkürzungen siehe S. 115)

Anhang B

Modell für die Magnetisierung eines harten Supraleiters

Für die Berechnung der Magnetisierung eines harten Supraleiters wird ein Zylinder mit dem Radius r und der Länge l in einem äußeren Magnetfeld B_a betrachtet. Das Volumen wird in $N = \frac{r}{\Delta x}$ Rohre mit dem Radius $r_i = r - i \Delta x$ und der Wandstärke Δx aufgeteilt, wobei i eine Laufvariable von 0 bis N ist. Für das Magnetfeld B_{i+1} im Inneren des Rohres i wird angenommen, daß das an der äußeren Oberfläche anliegende Magnetfeld B_i durch eine magnetfeldabhängige Stromdichte j (Kim [KHS 63], Gleichung 2.26) abgeschirmt wird:

$$j(B) = \frac{\alpha}{B_0 + B} \quad B_{i+1} = B_i - \mu_0 j(B_i) \Delta x \quad . \quad (\text{B.1})$$

Damit kann die Stromdichte $j(B_i)$ für die N Rohre der Wandstärke Δx berechnet werden. Das magnetische Moment \mathbf{m} mit der allgemeinen Definition:

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \int \mathbf{r} \times \mathbf{j} dV \quad , \quad (\text{B.2})$$

dem Volumen V und dem Radius r berechnet sich zu

$$\mathbf{m}_i = \frac{1}{2} (r - i \Delta x) \mathbf{j}_i; 2\pi (r - i \Delta x) \Delta x l = \pi (r - i \Delta x)^2 \Delta x l \mathbf{j}_i \quad . \quad (\text{B.3})$$

Für die Magnetisierung \mathbf{M} mit der allgemeinen Definition:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i \quad V = \pi r^2 l \quad (\text{B.4})$$

erhält man:

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \left(1 - i \frac{\Delta x}{r}\right)^2 \Delta x \mathbf{j}_i \quad . \quad (\text{B.5})$$

Anhang C

Funktionsweise von Integrator und Lock-in-Verstärker

Auf die Funktionsweisen der beiden Hauptmeßgeräte soll näher eingegangen werden. In der Magnetisierungsmessung werden die induzierten Signale mit einem digitalen Integrator gemessen. Für die induzierten Wechselspannungssignale der Suszeptibilitätsmessung wird ein Lock-in-Verstärker benutzt.

C.1 Integrator

In der Magnetisierungsmessung werden die induzierten Spannungen in einem vorgegebenen Zeitintervall mit einem digitalen Integrator gemessen.

Die Grundidee dabei ist, das analoge Meßsignal in eine Frequenz umzuwandeln und diese mit einem digitalen Zähler zu erfassen. Eine Blockschaltung eines digitalen Integrators ist in Abb. C.1 dargestellt.

Die in der Spule induzierte Spannung U wird in dem Vorverstärker V_1 so verstärkt, daß die Spannung in einem Intervall zwischen -5 V und $+5$ V liegt. Die Verstärkung (Gain) G liegt im Bereich zwischen $1 - 1000$:

$$U_1 = G \cdot U \quad . \quad (C.1)$$

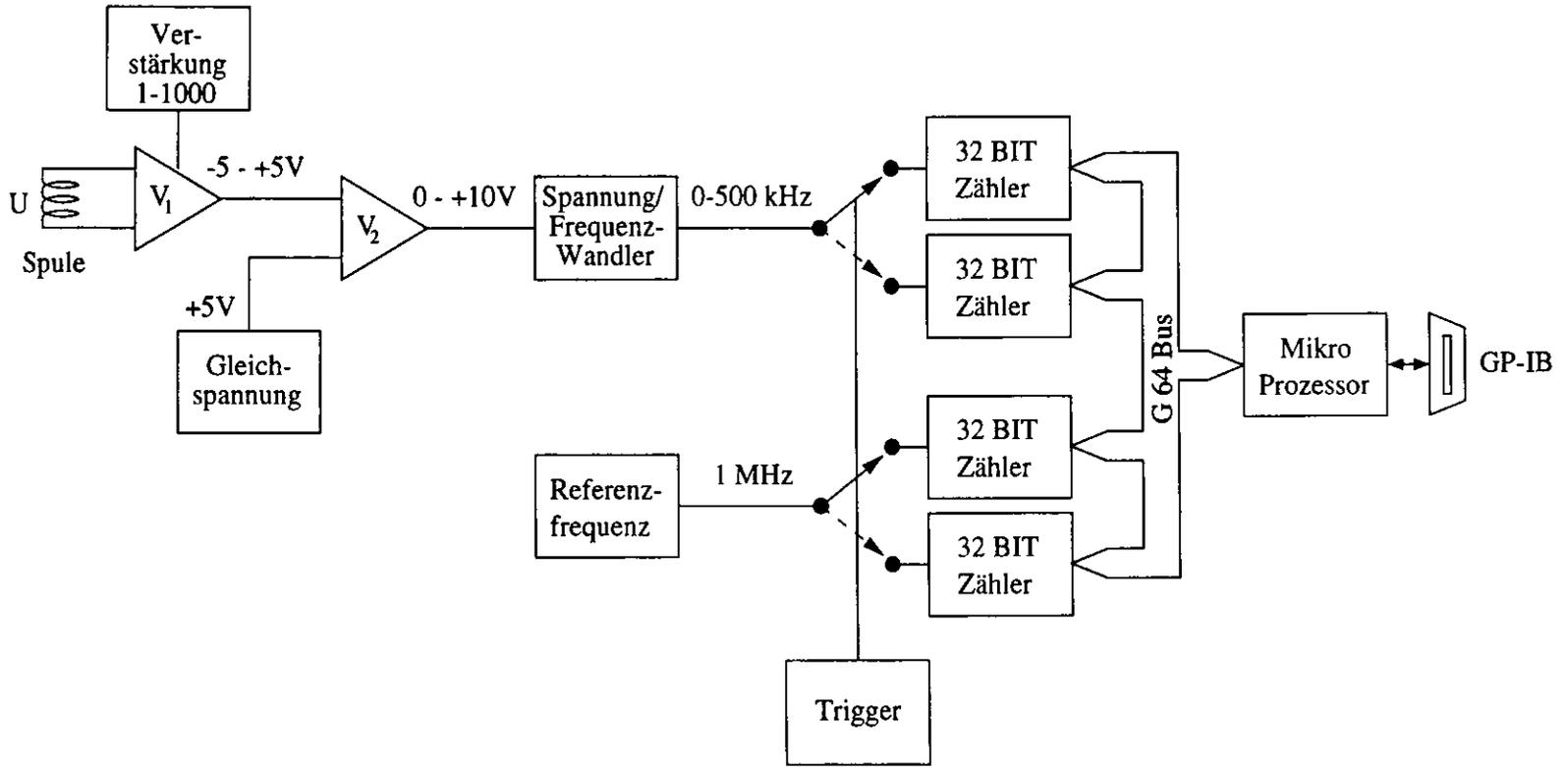
Der zweite Verstärker V_2 addiert dazu eine konstante Spannung von $+5$ V, so daß nur positive Meßwerte im Bereich von $0 - 10$ V verarbeitet werden. Die weiteren Elektronikbauteile benötigen unipolare Signale:

$$U_2 = U_1 + 5 \text{ V} = G \cdot U + 5 \text{ V} \quad . \quad (C.2)$$

Ein Spannungs-Frequenz-Wandler konvertiert die Spannung U_2 in eine Frequenz f_{mess} mit der Empfindlichkeit C und der Maximalfrequenz f_{max} :

$$f_{\text{mess}} = C \cdot U_2 = C \cdot G \cdot U + \frac{1}{2} f_{\text{max}} \quad \text{mit } C = \frac{f_{\text{max}}}{10\text{V}} \quad . \quad (C.3)$$

Abbildung C.1: Blockdiagramm eines Integrators



Die Maximalfrequenz f_{\max} des verwendeten Integrators beträgt 500 kHz. Gleichzeitig wird eine Referenzfrequenz f_{ref} erzeugt, die doppelt so groß ist wie die Maximalfrequenz:

$$f_{\text{ref}} = 2 f_{\max} \quad . \quad (\text{C.4})$$

Die Eingangsspannung U hängt mit den beiden Frequenzen in folgender Weise zusammen:

$$U = \frac{f_{\text{mess}} - \frac{1}{4} f_{\text{ref}}}{C \cdot G} \quad . \quad (\text{C.5})$$

Die beiden Frequenzen f_{mess} und f_{ref} werden in den beiden 32 Bit-Zählern im vorgegebenen Zeitintervall von t_1 bis t_2 erfaßt. Es sind jeweils zwei Zähler vorhanden, die mit einem Trigger umgeschaltet werden. Dadurch kann jeweils einer die Messung fortsetzen, während der andere vom Mikroprozessor ausgelesen wird. Die übertragenden Zählergebnisse der Meßfrequenz N_{mess} und der Referenzfrequenz N_{ref} ergeben sich aus:

$$N_{\text{mess}} = \int_{t_1}^{t_2} f_{\text{mess}} dt \quad N_{\text{ref}} = \int_{t_1}^{t_2} f_{\text{ref}} dt \quad . \quad (\text{C.6})$$

Somit erhält man für die Integration der Meßspannung U aus (C.5) :

$$\int_{t_1}^{t_2} U dt = \frac{N_{\text{mess}} - \frac{1}{4} N_{\text{ref}}}{C \cdot G} \quad . \quad (\text{C.7})$$

Die integrierte Spannung (linker Term) wird von dem Mikroprozessor in den Einheiten Voltsekunde berechnet.

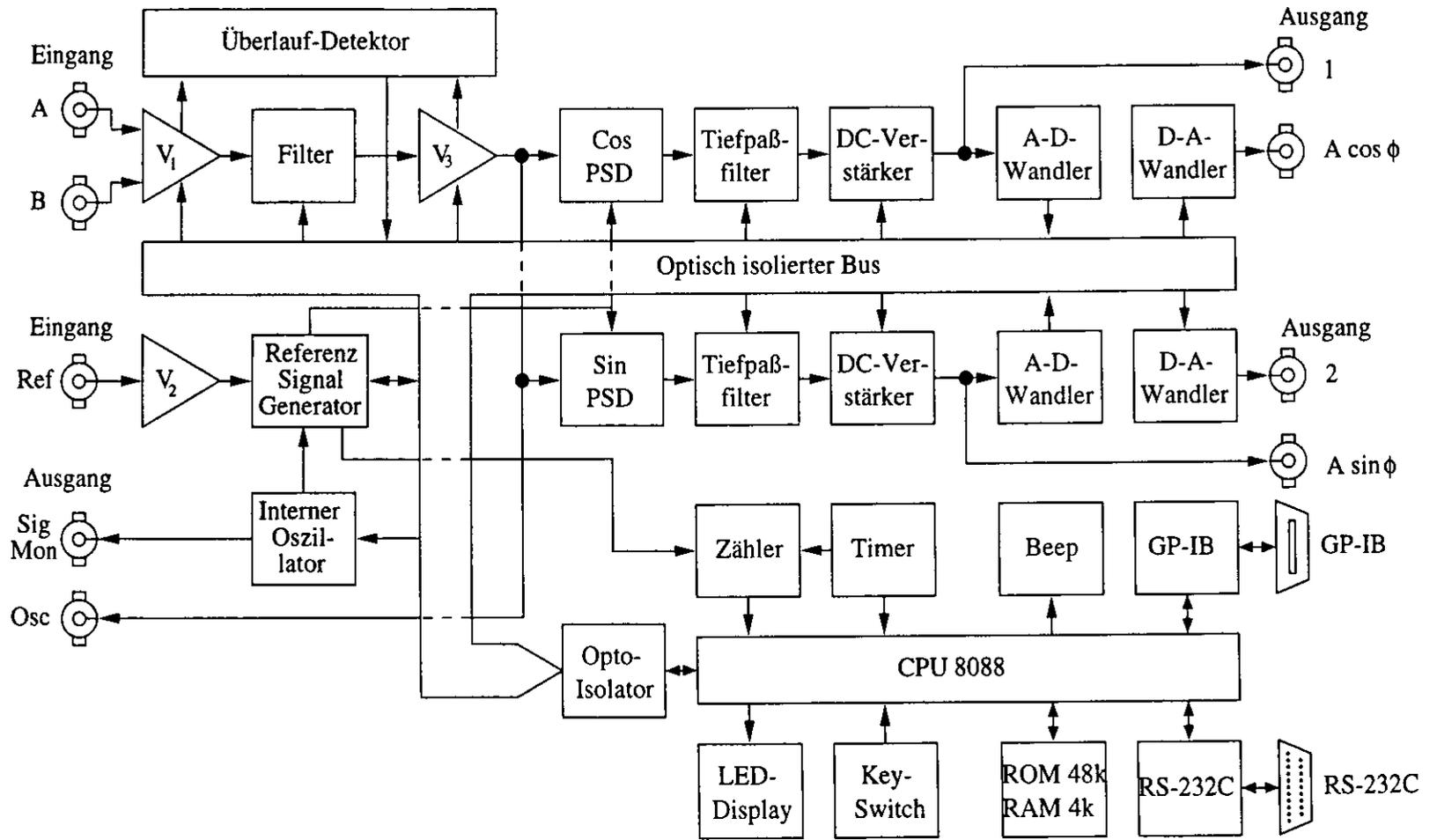
C.2 Lock-in-Verstärker

Mit der Lock-in-Technik ist es möglich, sehr kleine Wechselspannungen, die von einem starken Rauschen überlagert werden, zu verstärken und zu messen. Die Nutzsignale müssen dazu periodisch sein und eine feste Phasenlage zu einem Referenzsignal mit gleicher Frequenz haben.

Man kann einen Lock-in-Verstärker als einen extrem schmalbandigen Resonanzverstärker mit Güten von $Q > 10^5$ auffassen. So wird das Signal-Rauschverhältnis, also der Verhältnis von Signal- zur Rauschspannung, deutlich verbessert.

Es soll jetzt näher auf die Funktionsweise der Lock-in-Technik eingegangen werden. Ein Blockdiagramm eines Lock-in-Verstärkers ist in Abb. C.2 dargestellt. Als Referenzfrequenz wird der eingebaute interne Oszillator benutzt, welcher gleichzeitig als Wechselspannungsquelle für die Erregerspule der suszeptibilitätsmessung dient. Die mit der Nachweisspule gemessenen Signale gelangen

Abbildung C.2: Blockdiagramm eines Lock-in-Verstärkers



über die zwei Eingänge A und B an einen Wechselspannungsvorverstärker V_1 und Hauptverstärker V_3 . Ein einstellbarer Filter, z.B. mit Bandpaßfilterverhalten, kann dazwischen geschaltet werden. Dadurch werden zum einen Signalanteile mit Frequenzen in der Nähe der Resonanzfrequenz herausgefiltert, zum anderen wird vermieden, daß der Hauptverstärker in einem nichtlinearen Betrieb arbeitet. Das wesentliche Bauelement eines Lock-in-Verstärkers ist der *Phasensensitive Detektor* (PSD). Er multipliziert das Meßsignal mit einem Rechtecksignal, das von dem Referenz-Signal-Generator aus der Referenzfrequenz erzeugt wird. Für ein sinusförmiges Signal U mit einer Phaseverschiebung ϕ gegenüber der Referenzspannung gilt [HS 93]:

$$U(t) = A \sin(\omega_0 t + \phi) \quad . \quad (C.8)$$

Eine Rechteckspannung s wird beschrieben durch:

$$s(t) = \sum_n \frac{1}{2n+1} \sin((2n+1)\omega_0 t) \quad . \quad (C.9)$$

Bei der Multiplikation von Meß- und Rechteckspannung mit ihren jeweils ungeradzahigen Vielfachen von der Referenz- bzw. Meßfrequenz ω_0 entstehen nach den Additionstheoremen nur geradzahige Vielfache, u.a. auch eine Gleichspannungskomponente mit $f = 0$ Hz. In dem nachgeschalteten Tiefpaßfilter werden bei einer hinreichend kleinen Grenzfrequenz die Oberwellen herausgefiltert. Dieses verlangt aber eine große Zeitkonstante des Tiefpaßfilters. Um ein Meßsignal stabil messen zu können, muß die Meßzeit dementsprechend lang genug sein, so daß die Ausgangsspannung den Sättigungszustand erreicht hat. Durch die Mittelwertbildung $\overline{U(t)}$ des Tiefpaßfilters erhält man ein Gleichstromergebnis, das von der Phasenverschiebung ϕ abhängt:

$$\overline{U(t)} = \frac{2}{\pi} A \cos \phi \quad . \quad (C.10)$$

Wie aus dem Namen „Lock-in“ ersichtlich, muß die Phasenlage zwischen Referenz und Meßsignal konstant sein. Sollte die Phase ϕ statistisch schwanken, z.B. durch eine mechanische Schwingung der Nachweisspule relativ zur Erregerspule, oder sollte dem Meßsignal ein Rauschsignal überlagert sein, so wird diese Störung bei der Mittelwertbildung, die im Tiefpaßfilter erfolgt, unterdrückt.



Literaturverzeichnis

- [Abr 57] A.A. Abrikosov, *On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group*, Sov. Phys. JETP **5**, 1174 (1957).
- [AU 73] J. Auer, H. Ullmaier, *Magnetic Behavior of Type II Superconductors with Small Ginsburg-Landau Parameters*, Phys. Rev. B **7**, 136 (1973).
- [BAC 71] H. Brechna, M.A. Allen, J.K. Cobb, *Magnetization and Suszeptibility Measurements of Polycrystalline Niobium*, J. Appl. Phys. **42**, 103 (1971).
- [BCS 57] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [Bea 62] C.P. Bean, *Magnetization of Hard Superconductors*, Phys. Rev. Lett. **8**, 250 (1962).
- [BKW 68] H. Berndt, N. Kartscheff, H. Wenzl, *Einfluß von Neutronenstrahlung bei 4.6 K auf die Supraleitungseigenschaften von Niob*, Z. angew. Phys. **24**, 305 (1968).
- [BR 91] B. Bonin, R.W. Röth, *Q-Degradation of Niobium Cavities due to Hydrogen Contamination*, Proceedings of the 5th Workshop of RF Superconductivity, Herausgeber D. Proch, 210 (1991).
- [Buc 94] W. Buckel, *Supraleitung*, VHC Verlagsgesellschaft mbH, 5. Auflage, 1994.
- [DeS 63] W. DeSorbo, *Effect of Dissolved Gases on Some Superconducting Properties of Niobium*, Phys. Rev. **132**, 107 (1963).
- [DF 61] B.S. Deaver, W.M. Fairbank, *Experimental Evidence for Quantized Flux in a Superconducting Cylinder*, Phys. Rev. Lett. **7**, 43 (1961).
- [DN 61] R. Doll, M. Näbauer, *Experimental Proof of Magnetic Flux Quantization in a Superconducting Ring*, Phys. Rev. Lett. **7**, 50 (1961).

- [ET 65] G. Ebner, L. Tewordt, *Temperature Dependence of the Surface Upper Critical Field of Superconducting Alloys*, Z. Phys. **185**, 421 (1965).
- [ET 67] U. Eßmann, H. Träuble, *The Direct Observation of Individual Flux Lines in Type II Superconductors*, Phys. Lett. **24A**, 526 (1967).
- [Fli 65] R.B. Flippen, *The Radial Velocity of Magnetic Field Penetration in Type II Superconductors*, Phys. Lett. **17**, 193 (1965).
- [Fre 68] R.A. French, *Intrinsic Type-II Superconductivity in Pure Niobium*, Cryogenics **8**, 301 (1968).
- [FSS 66] D.K. Finnemore, T.F. Stromberg, C.A. Swenson, *Superconducting Properties of High-Purity Niobium*, Phys. Rev. **149**, 231 (1966).
- [GC 34] C.J. Gorter, H.B.G. Casimir, Physica **1**, 306 (1934).
- [GGHKY 76] A. Das Gupta, W. Gey, J. Halbritter, H. Küpfer, J.A. Yasaitis, *Inhomogeneities in Superconducting Niobium Surfaces*, J. Appl. Phys. **47**, 5, 2146 (1976).
- [GL 50] V.L. Ginsburg, L.D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20**, 1044 (1950).
- [Gor 59] L.P. Gorkov, *Microscopic Derivation of the Ginsburg-Landau Equations in the Theory of Superconductivity*, Sov. Phys. JETP **36**, 1364 (1959).
- [Gor 60] L.P. Gorkov, *Theory of Superconducting Alloys in a Strong Magnetic Field near the Critical Temperature*, Sov. Phys. JETP **37**, 998 (1960).
- [Hal 89] J. Halbritter, *ARXPS Analysis and Oxidation of Niobium Compounds*, Electrochimica **24**, 1153 (1989).
- [Hal 97] J. Halbritter, Private Mitteilung.
- [Hen 96] H. Hengst, *Metallographische Untersuchung von Niob-Proben*, Firma MAN B&W Diesel AG Hamburg, Werkstoffprüflabor, Auftragsnummer: 012654, 1996.
- [HS 93] J. Hansen-Schmidt, *Vorlesung Elektronik*, Uni Hamburg, Sommersemester 1993.
- [HW 66] E. Helfand, N.R. Werthamer, *Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field H_{c2}* , Phys. Rev. **147**, 288 (1966).

- [Kad 59] H. Kaden, *Wirbelströme und Schirmung in der Nachrichtentechnik*, Springer Verlag Berlin, 2. Auflage, 1959.
- [KCS 80] H.R. Kerchner, D.K. Christen, S.T. Sekula, *Equilibrium Properties of the Fluxoid Lattice in Single-Crystal Niobium. I. Magnetization Measurements*, Phys. Rev. B **21**, 86 (1980).
- [KHS 63] Y.B. Kim, C.F. Hemsted, A.R. Strnad, *Magnetization and Critical Supercurrents*, Phys. Rev. **129**, 528 (1963).
- [Kre 96] H. Kreye, *Diffusion von Titan in Niob*, Materialuntersuchungen an der Universität der Bundeswehr Hamburg am Institut für Werkstoffkunde, 1996.
- [KS 67] R.H. Kernohan, S.T. Sekula, *Neutron Irradiation Effects in Superconducting Niobium*, J. Appl. Phys. **38**, 4904 (1967).
- [KS 70] V.R. Karasik, I.Y. Shebalin, *Superconducting Properties of Pure Niobium*, Sov. Phys. JETP **30**, 1068 (1970).
- [KSH 74] P. Kneisel, O. Stolz, J. Halbritter, *On Surface Preparation and Measurement of Niobium used in High-frequency Cavities*, J. Appl. Phys. **45**, 5, 2296 (1974).
- [KSK 74] C.C. Koch, J.O. Scarbrough, D.M. Kroeger, *Effects of Interstitial Oxygen on the Superconductivity of Niobium*, Phys. Rev. B **9**, 888 (1974).
- [LL 35] F. London, H. London, *The Electromagnetic Equations of the Superconductor*, Proc. Roy. Soc. **A149**, 71 (1935).
- [LL 85] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Elektrodynamik der Kontinua; Lehrbuch der theoretischen Physik VIII*, Akademie-Verlag Berlin, 5. Auflage, 1985.
- [Mah 89] E. Mahner, *Induktive T_c - und H_{c2} -Messungen an Niob, Nb_3Sn und $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* , Diplomarbeit an der Universität Wuppertal, April 1989.
- [Mak 65] K. Maki, *Magnetic Properties of Intrinsic London Superconductors*, Phys. Rev. **139**, A 868 (1965).
- [MM 63] E. Maxwell, M.Strongin, *Filamentary Structure in Superconductors*, Phys. Rev. Lett. **10**, 212 (1963).
- [MM 65] B.W. Maxfield, W.L. McLean, *Superconducting Penetration Depth of Niobium*, Phys. Rev. **139**, A 1515 (1965).

- [MO 33] W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **11**, 787 (1933).
- [MS 65] T. McConville, B. Serin, *Ginsburg-Landau Parameters of Type-II Superconductors*, *Phys. Rev.* **140**, A 1169 (1965).
- [MSW 96] K.H. Mess, P. Schmüser, S. Wolff, *Superconducting Accelerator Magnets*, World Scientific, 1996.
- [Mü 87] G. Müller, *Superconducting Niobium in High RF Magnetic Fields*, Proceedings of the 3th Workshop of RF Superconductivity, Argonne, WUB **87-21**, (1987).
- [OS 95] R. Onken, N. Steinhauser, *Aufbau eines Experimentes und Messungen zum Multipacting-Effekt*, Diplomarbeit am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY), TESLA **95-08**, Mai 1995.
- [Pie 88] H. Piel, *Superconducting Cavities*, Proceedings of the CERN Accelerator School, Hamburg 1988, Herausgeber S. Turner, CERN **89-04**, 149 (1988).
- [Res 95] D. Reschke, *Feldbegrenzungen und Verlustmechanismen in supra-leitenden 3 GHz-Beschleunigungsresonatoren aus Niob*, Doktorarbeit an der Universität Wuppertal, Juli 1995.
- [Sch 95a] T. Schilcher, *Wärmeleitvermögen von Niob bei kryogenischen Temperaturen*, Diplomarbeit an der Universität Regensburg, TESLA **95-12**, Juni 1995.
- [Sch 95b] F. Schölz, *Niobium Production from Ore to High Quality Sheet Material*, R & D Issues in the Field of Superconducting Cavities, Herausgeber D. Proch, TESLA **95-09**, 30 (1995).
- [Sch 96] F. Schoelz, *Materialuntersuchungen an Niob-Proben*, Firma W.C. Heraeus GmbH, (1996).
- [Sch 97] P. Schmüser, Private Mitteilung.
- [Sin 94] W. Singer, *Influence of some Preparing or Treatment Procedures onto the NB 300 Quality*, R & D Issues in the Field of Superconducting Cavities, Herausgeber D. Proch, TESLA-Report (unveröffentlicht), 42 (1994).
- [Sin 97] W. Singer, Private Mitteilung.
- [SJG 65] D. Saint-James, P.G. Gennes, *Onset of the Superconductivity in Decreasing Fields*, *Phys. Lett.* **7**, 306 (1965).

- [SM 63] M. Strongin, E. Maxwell, *Complex AC Suszeptibility of some Superconducting Alloys*, Phys. Lett. **6**, 49 (1963).
- [SMKJB 95] H. Safa, D. Moffat, F. Koechlin, E. Jacques, Y. Boudigou, *Nb Purification by Ti Gettering*, Proceedings of the 7th Workshop of RF Superconductivity, Herausgeber B. Bonin, 649 (1995).
- [SP 95] W. Singer, D. Proch, *The Eddy Current Method for the RRR Measurement of Superconductive Materials*, Proceedings of the 7th Workshop of RF Superconductivity, Herausgeber B. Bonin, 547 (1995).
- [SS 63] T.F. Stromberg, C.A. Swenson, *Complex AC Suszeptibility of some Superconducting Alloys*, Phys. Lett. **6**, 49 (1963).
- [TC 96] TESLA-Collaboration, *TESLA TEST FACILITY LINAC-Design Report*, Herausgeber D.A. Edwards, TESLA **95-01**, 1996.
- [Tin 63] M. Tinkham, *Effect of Fluxoid Quantization on Transitions of Superconducting Films*, Phys. Rev. **129**, 2413 (1963).
- [Web 68] G.W. Webb, *The Ratio of the Upper Two Critical Fields in Pure Nb*, Solid State Comm. **6**, 33 (1968).
- [WS 95] M. Wake, K. Saito, *Magnetization Measurements of Niobium for Superconducting Cavity Material Evaluation*, KEK Report **95-6**, (1995).

