Bestimmung der kritischen Felder von oberflächen- und temperaturbehandeltem Niob durch Wechselfeld-Suszeptometrie

Diplomarbeit
von
Bernd Steffen

vorgelegt an der
Fakultät für Physik und Astronomie
der Universität Würzburg

angefertigt am
Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) Hamburg

Hamburg, im April 2003

Gutachter der Diplomarbeit: Prof. Dr. H. Fraas (Universität Würzburg)
Prof. Dr. P. Schmüser (Universität Hamburg)

Abstract

In this thesis, the superconducting properties of the surface of niobium samples are investigated using AC susceptibility measurements, with a special interest on the influence of different surface treatments and UHV annealing at low temperatures. The differences between chemically and electropolished samples, as well as the influence of annealing at temperatures between 100 and 145°C for various time periods are examined. The samples are compared by means of the surface critical field and the critical surface current density between the upper critical field of the bulk material and surface critical field.

These values can be increased by removing a layer of 80–160 μm through electropolishing, as compared to the buffered chemical etching (BCP). A further increase has been achieved by annealing the samples under ultra-high vacuum (UHV) at 120° for 48 hours. The variation of annealing temperatures between 100 and 144°C and durations between 24 and 192 hours shows a clear dependency on these parameters: A higher temperature results in increased critical surface fields B_{c3} and current densities J_c. At temperatures of 100 and 123°C, these values increase with longer annealing.

At 144°C, the critical field and the critical current density increase during the first 32 hours. After this, they remain constant or decrease. This behaviour can be described qualitatively by the diffusion of oxygen.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die supraleitenden Eigenschaften der Oberfläche von Niobproben mit Hilfe der Wechselfeld-Suszeptometrie untersucht. Das Interesse gilt dabei dem Einfluss von unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen sowie des UHV-Temperns bei niedrigen Temperaturen. Es werden die Unterschiede zwischen chemisch gebeizten und elektropolierten Proben und der Einfluss des Temperns bei Temperaturen zwischen 100°C und 145°C für verschiedene Zeiten untersucht. Als Vergleichsgrößen dienen dabei das kritische Oberflächenfeld und die kritische Oberflächenstromdichte zwischen dem oberen kritischen Feld und dem kritischen Oberflächenfeld.

Elektropolierte Proben zeigen dabei nach einem Oberflächenabtrag von 80-160 μm für dies Größen höhere Werte als Proben, die mit einer chemischen Beizung (BCP) behandelt wurden. Eine UHV-Temperaturbehandlung für 48 Stunden bei ca. 120°C führt bei chemisch gebeizten und elektropolierten Proben zu einer Erhöhung dieser Werte. Die Variation der Tempertemperaturen zwischen 100°C und 144°C und der Temperzeiten zwischen 24 und 192 Stunden zeigt eine deutliche Abhängigkeit der oben genannten Effekte von diesen Parametern. Dabei führt eine höhere Temperatur zu höheren kritischen Oberflächenfeldern und Stromdichten. Ebenso erhöht bei 100°C und 123°C eine längere Temperzeit diese Größen.

Bei 144°C steigen das Oberflächenfeld und die Stromdichte zunächst mit längeren Temperzeiten an und bleiben dann bei Temperzeiten länger als ca. 32 Stunden konstant oder weisen sogar einen Rückgang auf. Dieses Verhalten kann qualitativ durch die Diffusion von Sauerstoff erklärt werden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **7**

2. Physikalische Grundlagen **11**
2.1. Theoretische Grundlagen der Supraleitung in Magnetfeldern . . . 11
2.1.1. Supraleiter 1. Art . . . 15
2.1.2. Supraleiter 2. Art . . . 16
2.1.3. Das Oberflächenfeld H_{c3} . . . 21
2.1.4. Supraleiter in HF-Feldern . . . 24
2.2. Proben nicht-idealer Geometrie im Magnetfeld . . . 27
2.3. Das Restwiderstandsverhältnis RRR . . . 28
2.4. Normalleiter im Wechselfeld: der Skin-Effekt und die komplexe Suszeptibilität . . . 29
2.5. Der Einfluss von Sauerstoff auf die supraleitenden Eigenschaften von Niob . . . 32

3. Experimenteller Aufbau **37**
3.1. Messprinzip . . . 37
3.2. Messaufbau . . . 40
3.2.1. Kryostat . . . 40
3.2.2. DC-Magnet . . . 40
3.2.3. Spulensystem . . . 41
3.2.4. Messelektronik . . . 43
3.3. Signalinterpretation und Kalibrierung . . . 43
3.3.1. Einfluss der Probenform . . . 44

4. Probenpräparation **46**
4.1. Herstellung der Niobbleche . . . 46
4.2. Oberflächenpräparation von Hohlraumresonatoren . . . 47
4.3. Chemisches Beizen: BCP . . . 48
4.4. Elektropolieren . . . 48
4.5. Präparation und Oberflächenbehandlung der verwendeten Proben 49

5. Ergebnisse und Diskussion **51**
5.1. Erläuterung einer Beispielmessung 51
5.2. Vorbereitungsmessungen 55
5.2.1. Messungen bei verschiedenen Anregungsfrequenzen 55
5.2.2. Messungen mit verschiedenen Anregungsamplituden 56
5.2.3. Messungen bei verschiedenen Temperaturen 58
5.3. Chemisch gebeizte Proben 62
5.3.1. Ungetemperte Proben, Herstellervergleich 62
5.3.2. Effekt der Temperung bei etwa 120°C für 48 Stunden . . . 62
5.3.3. Veränderung getemperter Proben durch ein erneutes BCP 64
5.3.4. Variation der Temperzeiten und -temperaturen 66
5.4. Elektropolierte Proben 68
5.5. Änderung der Oberflächenschicht der Proben durch das Tempern 71
5.6. Veränderung der Oberflächeneigenschaften durch die Elektropolitur 75

6. Zusammenfassung und Ausblick **76**

A. Anhang **79**
A.1. Zusätzliche Abbildungen 79
A.2. Frequenzabhängiger Widerstand des Spulensystems 82
A.3. Matlab-Programm zur Datenaufbeitung 83
A.4. Proben mit ihren Behandlungsschritten 88
A.5. Charakteristsche Punkte der Messungen 89

Abbildungsverzeichnis **94**

Tabellenverzeichnis **97**

Literaturverzeichnis **98**

1. Einleitung

Die Hochenergiephysik erforscht die Eigenschaften der Elementarteilchen und die Kräfte, die zwischen ihnen wirken. Dazu werden Teilchenbeschleuniger genutzt, mit deren Hilfe Elementarteilchen wie z. B. Elektronen und Positronen mit hoher Energie zur Kollision gebracht werden. Zur Beschleunigung der Teilchen werden Hohlraumresonatoren eingesetzt. In diesen Resonatoren wird eine elektromagnetische Welle angeregt, die die geladenen Teilchen entlang der Resonatorachse beschleunigt. Zwei wichtige Kennzahlen eines Resonators sind dabei der mittlere Beschleunigungsgradient E_{acc}, der die Feldstärke beschreibt, mit der Teilchen im Resonator beschleunigt werden, und der Gütefaktor Q_0, der das Verhältniss von Resonanzfrequenz und Bandbreite des Resonators ist. Der Gütefaktor ist ein Maß für die im Resonator auftretenden Verluste, ein Resonator hoher Güte weist geringe Verluste auf. In Teilchenbeschleunigern werden normalleitende oder supraleitende Resonatoren eingesetzt. Letztere bieten den Vorteil, dass die elektrischen Verluste in den Wänden verschwindend gering sind und daher der Gütefaktor Q_0 sehr groß ist.

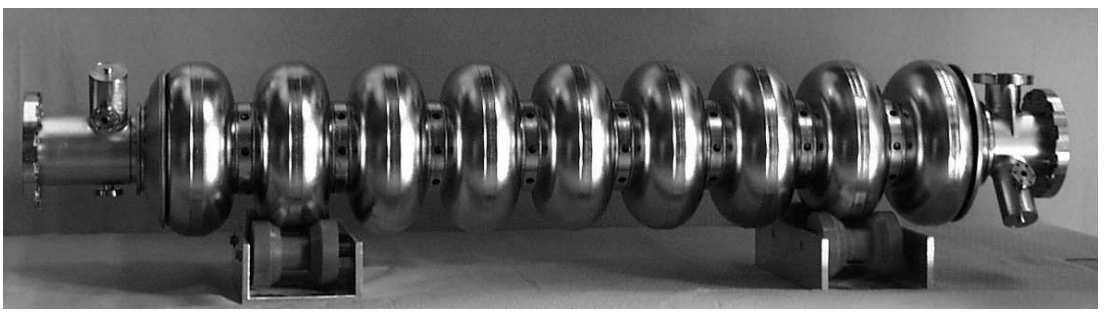


Abbildung 1.1.: Neunzelliger 1,3 GHz-TESLA-Resonator aus Niob

Während vor ca. 30 Jahren der maximal erreichbare Beschleunigungsgradient für supraleitende Resonatoren noch bei ca. 5 MV/m lag, erreichen heute einzelne Resonatoren Werte von über 35 MV/m. Dieser Fortschritt ist unter Anderem auf die intensiven Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Rahmen der internationalen Kollaboration des TESLA-Projekts (TeV Energy Superconducting Linear Accelerator) zurückzuführen. Beim TESLA-Projekt handelt es sich um einen geplanten Elektronen-Positronen-Linearbeschleuniger, bei dem supraleitende 1,3 GHz-Resonatoren aus Niob eingesetzt werden sollen (Abb. 1.1) [BFR+01]. Am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) wurde dazu seit 1992

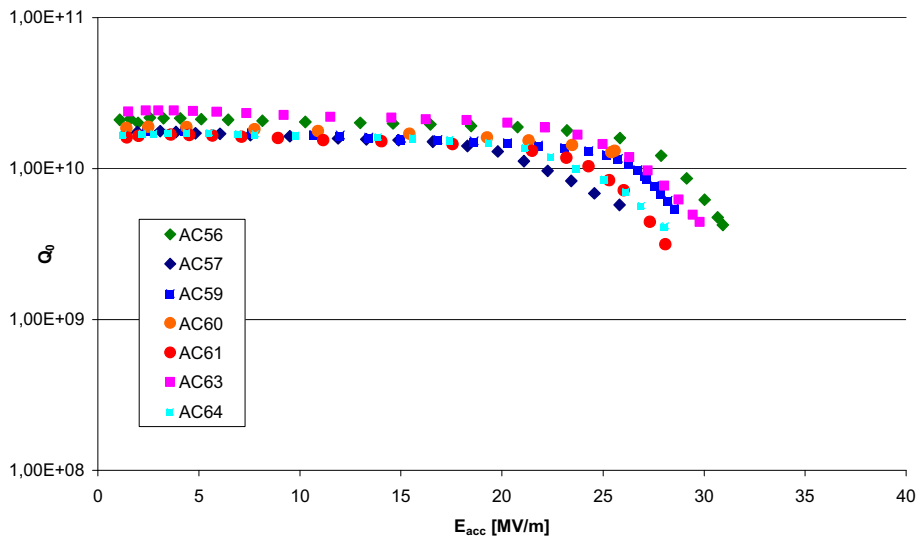


Abbildung 1.2.: Gütefaktor Q_0 in Abhängigkeit vom Beschleunigungsgradienten E_{acc} einiger bei DESY chemisch gebeizten neunzelligen Resonatoren.

die TESLA-Testanlage (TESLA Test Facility, TTF) aufgebaut, um die technische Durchführbarkeit des TESLA-Projektes zu prüfen und die Entwicklung der supraleitenden Beschleunigungstechnologie voran zu treiben.

Die maximale Beschleunigungsfeldstärke von Niobresonatoren wird durch verschiedene Effekte begrenzt. Die nach der Theorie limitierende Größe ist das Hochfrequenzfeld, das an der defektfreien Resonatoroberfläche einen kritischen Wert B_{sh} nicht überschreiten darf. Oberhalb dieser Feldstärke dringen Flussschläuche in den Supraleiter ein und führen zu Verlusten. Dabei liegt der Wert für hochfrequente Magnetfelder etwas höher als B_{c1}, dem für statische Magnetfelder kritischen Wert (s. Abschnitt 2.1). Für Niob ist $B_{sh} \approx 1,2\ B_{c1}$ [PKH98].

Bei einer Temperatur von $T = 2\,\mathrm{K}$ beträgt das kritische Feld für reines Niob etwa $B_{sh} = 200\,\mathrm{mT}$, was bei der Geometrie der TESLA-Resonatoren einer effektiven Beschleunigungsfeldstärke von $50\,\mathrm{MV/m}$ entspricht.

In der Praxis liegt die maximale Beschleunigungfeldstärke deutlich niedriger. Zum einen kommt es bei hohen elektrischen Feldstärken zur Feldemission von Elektronen durch Partikel auf der Resonatoroberfläche. Die emittierten Elektronen werden durch das Feld beschleunigt und entziehen dem Feld so Energie. Da die Elektronen nicht entlang der Resonatorachse beschleunigt werden, verlassen sie den Resonator nicht, sondern treffen die Resonatorwand und deponieren die aufgenommene Energie dort. Zum anderen führen normalleitende Materialdefekte zu einem lokal erhöhten Oberflächenwiderstand und damit zu einer lokalen Erwärmung. Wenn die entstehende Wärme nicht ausreichend zum Heliumbad an der Außenseite des Resonators abgeführt werden kann, entstehen normalleitende Bereiche, die sich ausbreiten und zum thermischen Zusammenbruch des Resona-

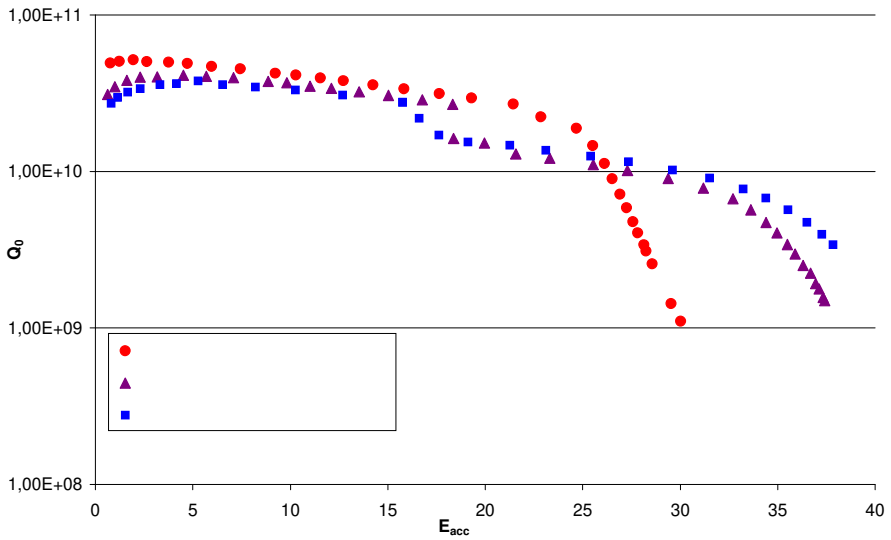


Abbildung 1.3.: Gütefaktor Q_0 in Abhängigkeit vom Beschleunigungsgradienten E_{acc} eines einzelligen, elektropolierten Resonators vor und nach UHV-Temperung bei 100°C und 120°C.

tors führen.

Die Verwendung von hochreinem Niob mit hoher Wärmeleitfähigkeit für die Herstellung der Resonatoren, sowie verschiedene Behandlungsverfahren, wie z. B. Glühen im UHV-Ofen (Ultrahochvakuum) mit einer Titan-Getterschicht, helfen normalleitende Defekte zu vermeiden und eine gute Abführung der entstehenden Wärme ans Heliumbad zu gewährleisten. Die Reinigung durch eine chemische Beizung der Oberfläche und Hochdruckspülen mit Reinstwasser, sowie der Zusammenbau der Resonatoren im Reinraum minimiert die Verunreinigung der Oberfläche, so dass heute am DESY bei neunzelligen Resonatoren Beschleunigungfeldstärken von durchschnittlich 25 MV/m erreicht werden. Abb. 1.2 zeigt den gemessenen Gütefaktor Q_0 in Abhängigkeit vom Beschleunigungsgradienten E_{acc} der dritten Produktionsserie neunzelliger Resonatoren, die bei DESY chemisch gebeizt wurden.

Eine weitere Verbesserung der maximalen Feldstärke kann durch eine Elektropolitur der Resonatoroberfläche erzielt werden. Durch dieses elektrochemische Verfahren wird eine geringere Rauigkeit der Oberfläche erreicht. Elektropolierte Resonatoren erreichen Feldstärken von $E_{acc} \geq 30\,\mathrm{MV/m}$, allerdings erfolgt oberhalb von etwa 25 MV/m ein steiler Abfall des Gütefaktors. Durch eine Temperaturbehandlung (Temperung) im Ultrahochvakuum bei Temperaturen von 100°C bis 120°C für ca. 48 Stunden wird dieser steile Abfall deutlich verringert, so dass höhere Gradienten bei höheren Gütefaktoren erreicht werden können (Abb. 1.3). Dieser Effekt kann auch bei chemisch gebeizten Resonatoren beobachtet werden, wenn diese ausreichend hohe Gradienten erreichen ($> 20 - 25\,\mathrm{MV/m}$) [VCC98, VCCR99].

Der Einfluss dieses Temperns bei niedrigen Temperaturen auf die Eigenschaften der Nioboberfläche ist noch nicht ausreichend erforscht. Eine systematische Untersuchung dieses Einflusses ist mit zahlreichen Messungen verbunden und ist an Resonatoren sehr zeitaufwendig. Zusätzlich erschweren die oben erwähnten Effekte (Feldemission von Elektronen oder normalleitende Defekte) die Messungen, da sie teilweise verhindern, dass eine Feldstärke von über 25 MV/m erreicht wird, bei der der Einfluss des Temperns erst sichtbar wird.

In dieser Arbeit wird daher untersucht, welche supraleitenden Eigenschaften der Oberfläche von Niobproben sich mit Hilfe der experimentell weniger aufwendigen Methode der Wechselfeld-Suszeptometrie bestimmen lassen. Weiterhin wird analysiert, wie sich diese durch unterschiedliche Oberflächenbehandlungen und das Tempern bei niedrigen Temperaturen verändern. Hierzu müssen zunächst geeignete Messparameter für die verwendeten Proben ermittelt und dann Messungen an Proben mit verschieden behandelten Oberflächen durchgeführt werden. Es werden dabei die Unterschiede zwischen chemisch gebeizten und elektropolierten Proben untersucht sowie der Einfluss des Temperns bei Temperaturen zwischen 100°C und 145°C für verschiedene Zeiten.

2. Physikalische Grundlagen

2.1. Theoretische Grundlagen der Supraleitung in Magnetfeldern

Supraleiter wurden bei ihrer Entdeckung durch Heike Kammerlingh Onnes 1911 [Onn11] allein durch das Verschwinden der elektrischen Widerstands unterhalb einer bestimmten Sprungtemperatur, der kritischen Temperatur T_c, charakterisiert. 1933 entdeckten W. Meissner und R. Ochsenfeld [MO33], dass ein äußeres Magnetfeld, das im normalleitenden Zustand das Material vollständig durchdringt, beim Eintritt in die supraleitende Phase aus dem Inneren der Probe heraus gedrängt wird (*Meissner-Ochsenfeld-Effekt*). Dabei ist der Endzustand unabhängig davon, ob die Probe im Magnetfeld unter T_c abgekühlt und das Feld demzufolge aus dem Material heraus gedrängt wurde oder ob das Magnetfeld erst im supraleitenden Zustand angelegt wurde und die Supraleitung ein Eindringen des Feldes in die Probe verhindert. Dadurch wurde gezeigt, dass die Supraleitung bezüglich der Temperatur und des Magnetfeldes wegunabhängig und damit ein thermodynamischer Zustand ist. Die Supraleitung wird daher durch die kritische Temperatur T_c und das kritische Magnetfeld $H_c(T)$ beschrieben. Für Letzteres gilt näherungsweise:

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

Die Funktion $H_c(T)$ trennt also im Phasendiagramm (Abb. 2.1) den supraleitenden vom normalleitenden Bereich.

Phasenübergänge finden statt, wenn der neue Zustand eine niedrigere Enthalpie hat als der alte. Die hier relevanten Größen sind die (Gibbs´schen) freien Enthalpien pro Volumeneinheit $G_n(T, H)$ und $G_s(T, H)$ im normal- und im supraleitenden Zustand. Das thermodynamische kritische Magnetfeld $H_{c,th}$ ist daher als das Feld definiert, bei dem die freien Enthalpien pro Volumeneinheit im normal- und im supraleitenden Zustand gleich sind. Ein Magnetfeld hat eine Energiedichte von $\mu_0/2 \cdot H^2$. Da dieses Feld durch den Meissner-Ochsenfeld-Effekt aus dem supraleitenden Material verdrängt wird, muss die freie Enthalpie im supraleitenden Zustand um diese Energie zunehmen, während die Enthalpie im normalleitenden Zustand vom Magnetfeld unbeeinflusst bleibt (Abb. 2.2).

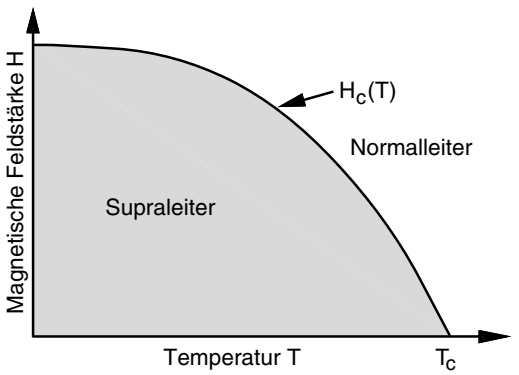


Abbildung 2.1.: Phasendiagramm eines Supraleiters 1. Art; Abhängigkeit des kritischen Magnetfelds von der Temperatur.

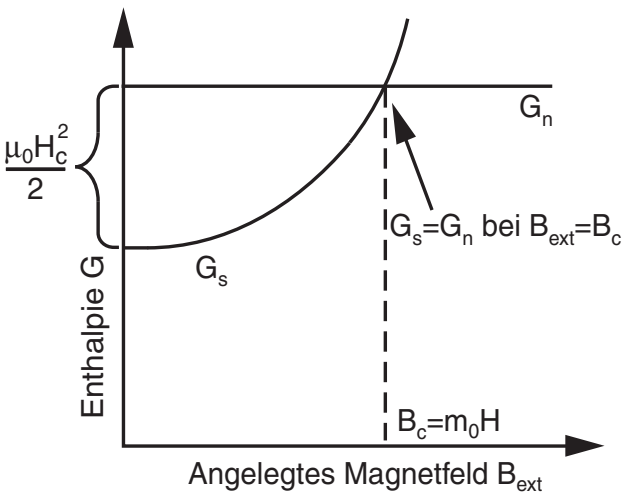


Abbildung 2.2.: Temperaturverhalten der Gibbs´schen freien Enthalpie G für den supra- und normalleitenden Zustand, der Schnittpunkt bestimmt die kritische Temperatur T_c, nach [Sch02].

Es gilt also:

$$\begin{aligned} G_s(0,H) &= G_s(0,0) + \frac{\mu_0}{2} \cdot H^2 \\ G_n(0,H) &= G_n \\ G_s(0,H_{c,th}) &= G_n \\ &\Rightarrow \frac{\mu_0}{2} \cdot H_{c,th}^2 = G_n - G_s(0,0) \quad . \end{aligned} \tag{2.2}$$

Die Größe $\mu_0/2 \cdot H_{c,th}^2 = G_n - G_s(0,0)$ kann dabei als Kondensationsenergie pro Volumeneinheit der Cooper-Paare (s. u.) interpretiert werden [Sch02].

Mit der *London´schen Gleichung* (2.3) lieferten H. und F. London 1935 eine phänomenologische Erklärung des Meissner-Ochsenfeld-Effekts [LL35]. Dabei gingen sie vom *Zweiflüssigkeitsmodell* aus, das 1935 von K. Gorter und H. Casimir vorgeschlagen wurde [GC34] und nach dem sich die Dichte der Elektronen n_e im Material unterhalb der kritischen Temperatur T_c in eine Dichte der supraleitenden Elektronen n_s und eine der normalleitenden Elektronen n_n aufteilt, wobei $n_e = n_s + n_n$. Die Londonsche Gleichung verbindet dabei die Dichte der supraleitenden Ströme $\boldsymbol{J_s}$ mit der Dichte supraleitender Elektronen n_s und dem Magnetfeld $\boldsymbol{B}$:

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{J_s} = -\frac{n_s e^2}{m_e} \boldsymbol{B} \quad , \tag{2.3}$$

wobei m_e die Elektronenmasse und e die Elementarladung sind. Mit der Maxwellgleichung $\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{J_s}$ folgt für das Feld im Inneren des Supraleiters:

$$\nabla^2 \boldsymbol{B} - \frac{\mu_0 n_s e^2}{m_e} = 0 \quad . \tag{2.4}$$

Für einfache Geometrien, z. B. wenn der Supraleiter sich über einen Halbraum erstreckt und das Feld parallel zur Oberfläche zeigt, lässt sich die Differentialgleichung lösen und man erhält:

$$B(x) = B(0) \exp\left(-x/\lambda_L\right) \qquad \text{mit} \quad \lambda_L = \sqrt{\frac{m_e}{\mu_0 n_s e^2}} \quad . \tag{2.5}$$

Das Magnetfeld fällt also im Inneren des Supraleiters exponentiell ab mit der *London´schen Eindringtiefe* λ_L als charakteristische Länge (siehe Abb. 2.3). Die Eindringtiefe liegt im Bereich einiger zehn Nanometer und variiert mit der Temperatur:

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right)^{-\frac{1}{2}} \quad . \tag{2.6}$$

Eine theoretische Erklärung der London´schen Gleichung fanden erst 1957 Bardeen, Cooper und Schrieffer [BCS57] in ihrer mikroskopischen Beschreibung der Supraleitung. Die BCS-Theorie geht davon aus, dass die supraleitenden Ströme

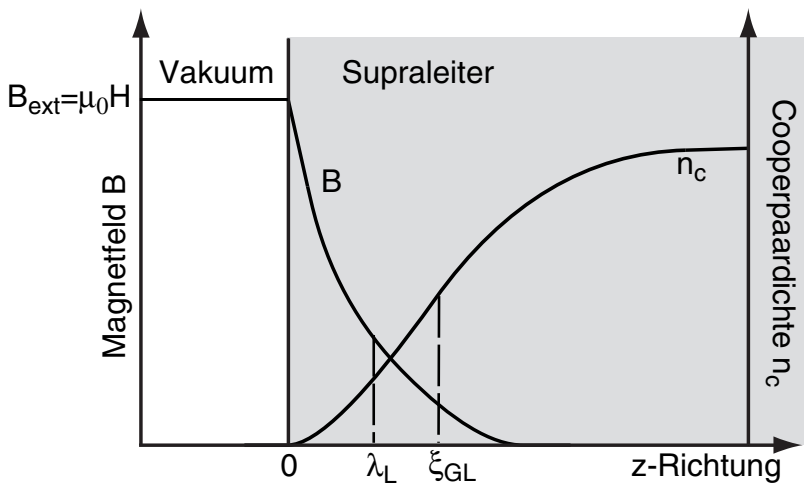


Abbildung 2.3.: Verlauf des eindringenden Magnetfeldes und der Cooperpaardichte in der Oberflächenschicht eines Supraleiters (unterhalb von H_c bzw. H_{c1}).

nicht von einzelnen Elektronen, sondern von sog. *Cooper-Paaren* getragen werden. In Cooper-Paaren wechselwirken je zwei Elektronen mit entgegengesetzten Impulsen und Spins über quantisierte Gitterschwingungen (*Phononen*) miteinander und bilden dadurch einen gebundenen, gegenüber zwei einzelnen Elektronen energetisch abgesenkten Zustand. Der Wert der London´schen Eindringtiefe ändert sich durch diesen Wechsel vo Einzelelektronen zu Cooper-Paaren nicht ($n_s \rightarrow n_c = {}^1\!/_2 n_s,\ e \rightarrow 2e$ und $m_e \rightarrow m_c = 2m_e$). Da Cooper-Paare Bosonen sind, können sie alle einen gemeinsamen Zustand, den BCS-Grundzustand, besetzen, der von den Zuständen der normalleitenden Einzelelektronen durch eine Energielücke von $2\Delta(T)$ getrennt ist. Dabei gilt:

$$1,76\, k_B T_c = \Delta(0) \qquad \text{mit} \qquad k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}\ {}^{\mathrm{J}}\!/_{\mathrm{K}} \quad . \tag{2.7}$$

Die Cooper-Paare bilden einen kohärenten Zustand und sind über einen mittleren Abstand von 100 bis 1000 nm miteinander korreliert [Buc90]. Diese sog. BCS-Kohärenzlänge ξ_{BCS}

$$\xi_{BCS} = \frac{\hbar v_F}{\Delta} \tag{2.8}$$

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

In der *Ginzburg-Landau-Theorie* [GL50] beschreibt die Kohärenzlänge ξ_{GL} die kürzeste Entfernung, in der die Cooperpaardichte n_c variieren kann. Die Ginzburg-Landau-Theorie wurde vor der BCS-Theorie entwickelt, für bestimmte Temperatur- und Feld-Bereiche folgen die Ginzburg-Landau-Gleichungen aber auch aus der BCS-Theorie [Gor59].

Da das Magnetfeld in eine dünne Schicht an der Oberfläche des Supraleiters exponentiell abfallend eindringt, muss in dieser Schicht weniger Energie aufge-

wendet werden, um das Feld zu verdrängen. Man könnte also annehmen, dass es für ein supraleitendes Material energetisch sinnvoll wäre, sich in dünne, abwechselnd normal- und supraleitende Schichten zu unterteilen und auf diese Weise das Magnetfeld eindringen zu lassen. Allerdings wird dabei nicht nur Energie gespart, sondern es geht auch Kondensationsenergie der Cooper-Paare verloren, da die Cooperpaardichte zum Rand der supraleitenden Schicht abnimmt.

Nimmt man vereinfacht an, dass ein äußeres Magnetfeld $B = \mu_0 H$ konstant bis in eine Tiefe von λ_L eindringt und die Cooperpaardichte ab einer Tiefe von ξ_{GL} ihren konstanten Wert annimmt, so verringert sich die Verdrängungsenergie pro Fläche um $\Delta\varepsilon_{Mag}$ und es wird $\Delta\varepsilon_{Kond}$ weniger Kondensationsenergie frei:

$$\Delta\varepsilon_{Mag} = -\lambda_L \frac{B^2}{2\mu_0}\,, \qquad \Delta\varepsilon_{Kond} = \xi_{GL}\frac{B^2}{2\mu_0} \quad . \tag{2.9}$$

In der Summe

$$\varepsilon = \Delta\varepsilon_{Mag} + \Delta\varepsilon_{Kond} = (\xi_{GL} - \lambda_L)\frac{B^2}{2\mu_0} \tag{2.10}$$

ist also zum Aufbau normalleitender Bereiche im Supraleiter zusätzliche Energie nötig, wenn $\xi_{GL} > \lambda_L$. Für $\xi_{GL} < \lambda_L$ ist es energetisch vorteilhaft, dass sich der Supraleiter in normal und supraleitende Bereiche teilt. Man unterscheidet daher zwei Typen von Supraleitern:

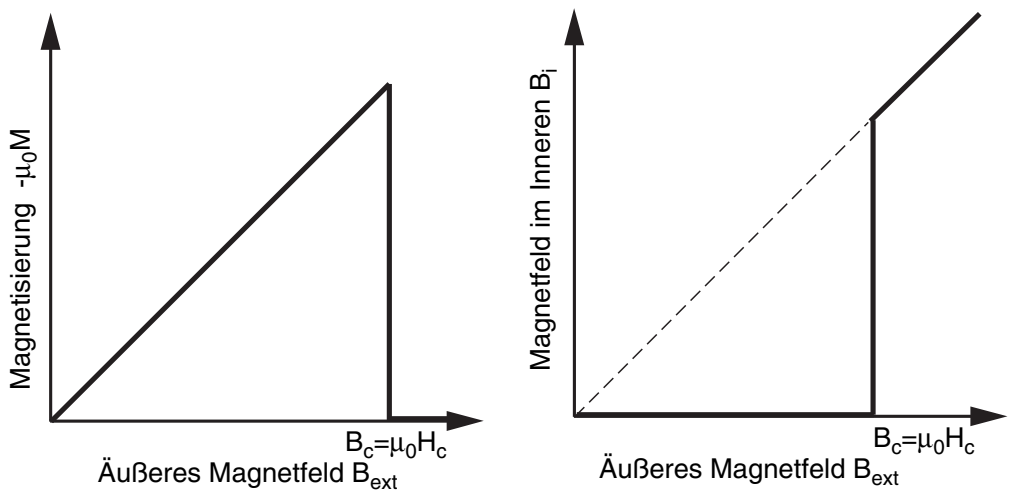
$$\begin{aligned} &\text{Supraleiter 1. Art mit } \kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_{GL}} \;<\; \frac{1}{\sqrt{2}} \qquad \text{und} \\ &\text{Supraleiter 2. Art mit } \kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_{GL}} \;>\; \frac{1}{\sqrt{2}} \qquad , \end{aligned}$$

wobei $\kappa = {}^{\lambda_L}/_{\xi_{GL}}$ *Ginzburg-Landau-Parameter* genannt wird. Der Faktor ${}^{1}/_{\sqrt{2}}$ ergibt sich aus der genaueren Behandlung durch die Ginzburg-Landau-Theorie.

2.1.1. Supraleiter 1. Art

Supraleiter 1. Art, verdrängen ein äußeres Magnetfeld vollständig aus ihrem Inneren, bis das kritische Magnetfeld H_c überschritten wird. Oberhalb von H_c bricht die Supraleitung zusammen, da sie energetisch ungünstiger wird (s. o.), und das Material wird mit einen Phasenübergang 1. Ordnung normalleitend [BCS57]. In der *Meissner-Phase*, unterhalb von H_c, kompensieren Abschirmströme in der Oberfläche einer Probe geeigneter Geometrie (langer Stab bzw. lang gestreckter Ellipsoid parallel zur Feldrichtung) das Außenfeld im Inneren der Probe vollständig. Bei anderen Geometrien sind Feldüberhöhungseffekte zu beachten (siehe Abschnitt 2.2). Die Abschirmströme erzeugen dabei ein magnetisches Moment m in der Probe, die dadurch eine Magnetisierung M erfährt:

$$M = \frac{m}{V} \quad , \tag{2.11}$$



(a) (b)

Abbildung 2.4.: (a)Magnetisierung und (b) Magnetfeld im Inneren eines Supraleiters 1. Art (stabförmige Probe parallel zum Feld) in Abhängigkeit vom außen angelegten Magnetfeld $B_{ext} = \mu_0 H$.

wobei V das Probenvolumen ist.

Bei einer vollständigen Verdrängung des Feldes aus seinen Inneren verhält sich der Supraleiter unterhalb von H_c also wie ein idealer Diamagnet (siehe Abb. 2.4) und es gilt:

$$-\frac{B_{ext}}{\mu_0} = -H = M = \chi H = \frac{\chi B_{ext}}{\mu_0} \quad \Rightarrow \quad \chi = -1 \quad , \tag{2.12}$$

mit der Suszeptibilität χ.

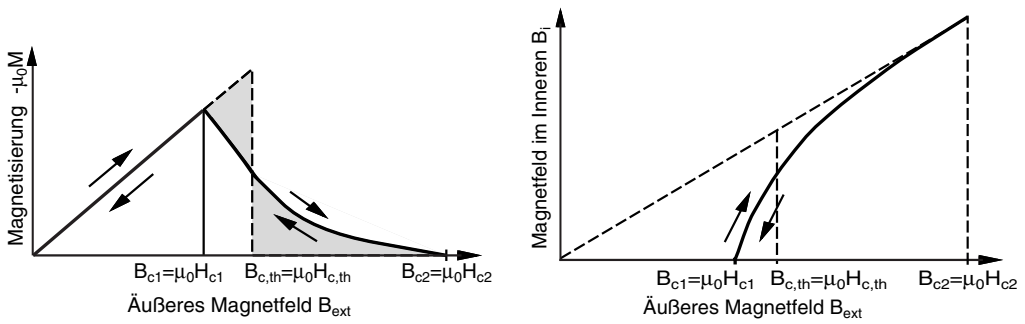
Die oben erwähnte Differenz der freien Enthalpien $G_n(T, H)$ und $G_s(T, H)$ im normal- und im supraleitenden Zustand kann durch die Integration der Magnetisierungskurve berechnet werden:

$$G_n(T, 0) - G_s(T, 0) = -\int_0^{H_c} M \, \mathrm{d}H = \frac{\mu_0}{2} H_{c,th}^2 \quad . \tag{2.13}$$

Beim Supraleiter 1. Art entspricht also das kritische Magnetfeld H_c dem thermodynamischen kritischen Magnetfeld $H_{c,th}$.

2.1.2. Supraleiter 2. Art

Supraleiter 2. Art verhalten sich In Magnetfeldern unterhalb eine kritischen Feldstärke H_{c1} wie Supraleiter 1. Art unterhalb von H_c: das Magnetfeld wird vollständig aus dem Inneren des Supraleiters verdrängt. Wenn das äußere Magnetfeld größer als H_{c1} wird, tritt der oben beschriebene Fall ein, dass es für



(a) (b)

Abbildung 2.5.: (a) Magnetisierung und (b) Magnetfeld im Inneren eines Supraleiters 2. Art (stabförmige Probe) in Abhängigkeit vom außen angelegten Magnetfeld $B_{ext} = \mu_0 H$.

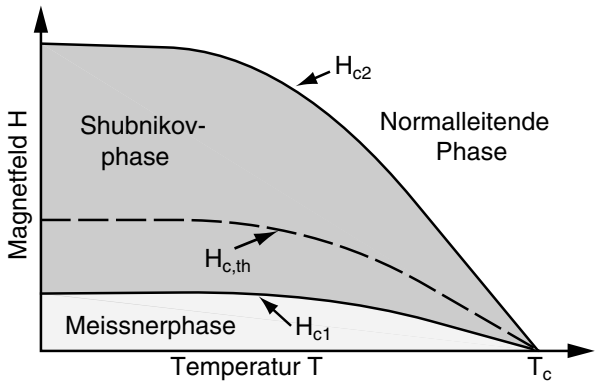


Abbildung 2.6.: Phasendiagramm eines Supraleiters 2. Art; Temperaturabhängigkeit der kritischen Felder H_{c1}, $H_{c,th}$ und H_{c2}.

den Supraleiter energetisch günstiger ist, sich in abwechselnd normal und supraleitende Bereiche zu unterteilen, es entsteht eine Mischphase, auch Shubnikov-Phase genannt. Dabei dringt Magnetfeld in die normalleitenden Bereiche ein, die Magnetisierung wird also dem Betrage nach kleiner, d. h. die Suszeptibilität steigt ($\chi > -1$). Mit wachsendem Magnetfeld steigt der Anteil der normalleitenden Bereiche, bis bei einem oberen kritischen Magnetfeld H_{c2} die gesamte Probe mit einen Phasenübergang 2. Ordnung normalleitend wird. Die Magnetisierung und das Magnetfeld im Inneren sind in Abb. 2.5 dargestellt, das entsprechende Phasendiagramm mit dem Temperaturverhalten von H_{c1}, H_{c2} und $H_{c,th}$ zeigt Abb. 2.6.

Das thermodynamische kritische Feld $H_{c,th}$ wird bei Supraleitern 2. Art über die Gleichungen (2.2) und (2.13) definiert. Das Integral der Magnetisierung M

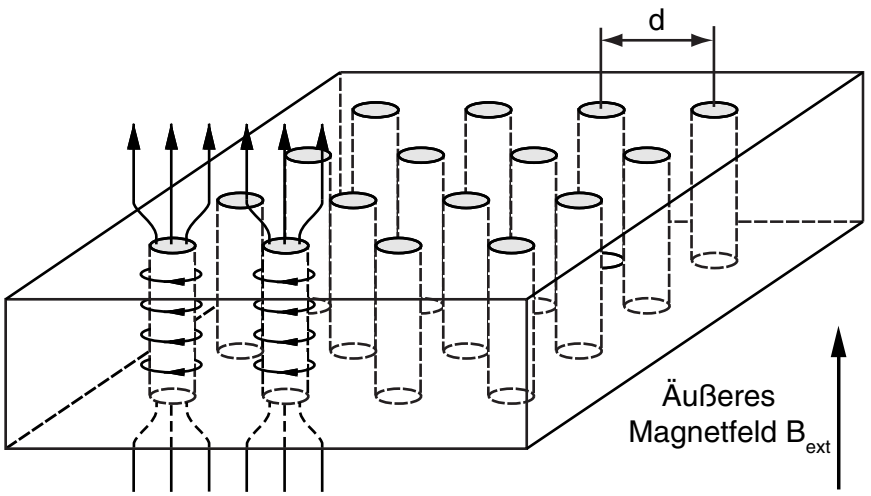


Abbildung 2.7.: Anordnung der Flussschläuche in einem Supraleiter 2. Art mit $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$.

über das Feld H wird also gleich $\frac{\mu_0}{2} H_{c,th}^2$ gesetzt:

$$-\int_0^{H_{c2}} M \, \mathrm{d}H = \frac{\mu_0}{2} H_{c,th}^2(T) \quad . \tag{2.14}$$

Die quantitative Beschreibung von Supraleitern 2. Art leistet die 1957 von A. A. Abrikosov [Abr57] erweiterte Ginzburg-Landau-Theorie und deren von L. P. Gorkov [Gor59] gezeigte Verbindung zur BCS-Theorie; diese Theorien sind auch unter dem Namen GLAG-Theorie bekannt. Abrikosov beschreibt die Shubnikov-Phase durch das Eindringen von magnetischem Feld ins supraleitende Material in Form von *Flussschläuchen*, die je ein elementares *Flussquant* $\Phi_0 = {}^{h}/_{2e}$ enthalten (Abb. 2.7). Jeder Flussschlauch besteht aus einem normalleitendem Kern, den ein Suprastrom umgibt, der das Magnetfeld des Kerns nach außen kompensiert. Dabei fällt das Magnetfeld B zur Mitte des Schlauchs exponentiell ab, während die Cooperpaardichte n_c exponentiell ansteigt, beides wieder mit den charakteristischen Längen λ_L bzw. ξ_{GL} (siehe Abb. 2.8), der normalleitender Kern hat also eine Fläche von etwa $\pi\xi_{GL}^2$.

Die Flussquantisierung ergibt sich dabei aus der Existenz einer makroskopischen Wellenfunktion der supraleitenden Elektronen, deren Phase auf einem Kreisintegral um einen Flussschlauch nur um ein ganzzahliges Vielfaches von 2π variieren kann.

Experimentell wurde die Flussquantisierung 1961 durch R. Doll und M. Näbauer in München und gleichzeitig von B. S. Deaver und W. M. Fairbank in Stanford nachgewiesen [DN61, DF61].

Die Flussschläuche ordnen sich dabei in einem regelmäßigen Gitter gleichseitiger Dreiecke an, wie es von Abrikosov vorhergesagt wurde. Den experimentellen Nachweiss leisteten 1967 U. Eßmann und H. Träuble, indem sie die Flussschläuche

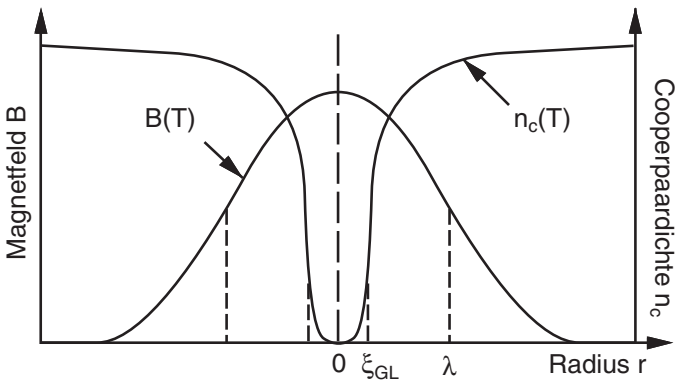


Abbildung 2.8.: Verlauf des eindringenden Feldes und der Cooperpaardichte über den Querschnitt eines Flussschlauches.

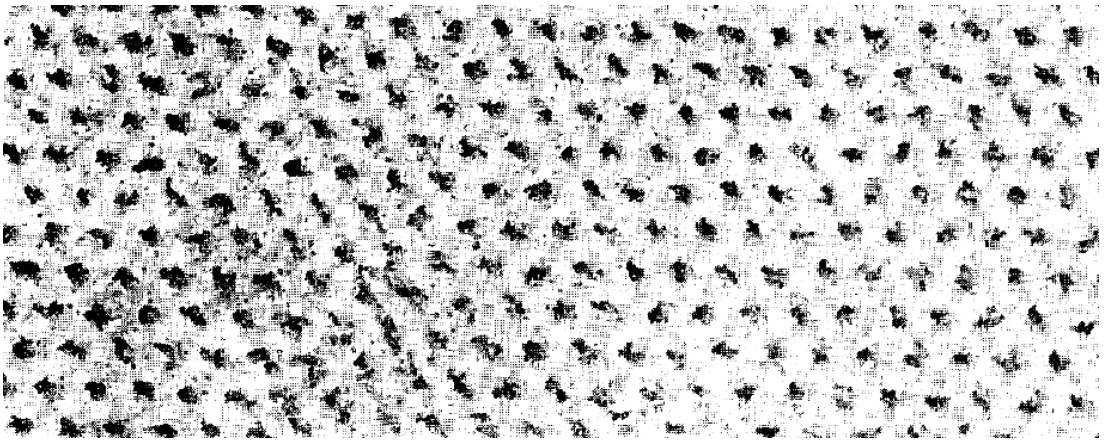


Abbildung 2.9.: Durch Bedampfen mit Eisen sichtbar gemachte Flussschläuche in einer Niobplatte. Man sieht deutlich die Anordnung der Flussschläuche im Dreiecksgitter. Aus [ET71].

in einer Niobplatte durch Bedampfen mit Eisen sichtbar machten (siehe Abb. 2.9) [ET67, ET71].

Bringt man also einen Supraleiter 2. Art in ein Magnetfeld H mit $H_{c1} < H < H_{c2}$, so dringen so viele Flussquanten Φ_0 ein, dass die mittlere Flussdichte gleich $B = \mu_0 H$ ist. Es entsteht also im Dreiecksgitter ein Abstand $d = \sqrt{2\Phi_0}/(\sqrt{3}B)$ zwischen benachbarten Flussschläuchen [Sch02]. Die Supraleitung im Inneren des Materials bricht zusammen, wenn die gesamte Fläche von den normalleitenden Kernen eingenommen wird, also bei:

$$B_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{GL}^2(T)} \quad . \tag{2.15}$$

Ein Sonderfall bilden die Supraleiter 2. Art mit $\kappa \approx 1/\sqrt{2}$, also auch reines Niob. Bei diesen kommt es zusätzlich zur elektromagnetischen Abstoßung zwischen

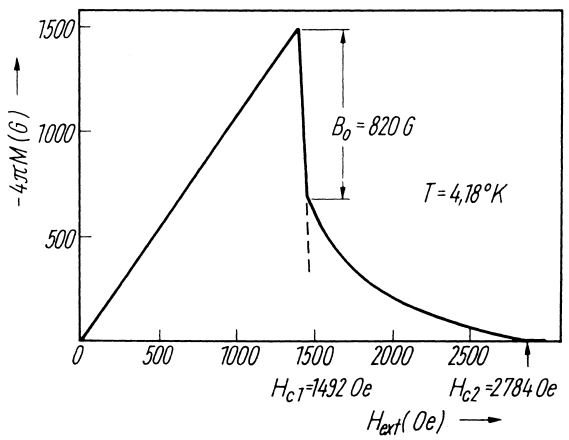


Abbildung 2.10.: Magnetisierungskurve eines Niob-Einkristalls bei $T = 4,18\,\mathrm{K}$ ($D = 0,016$), aus [Kum71].

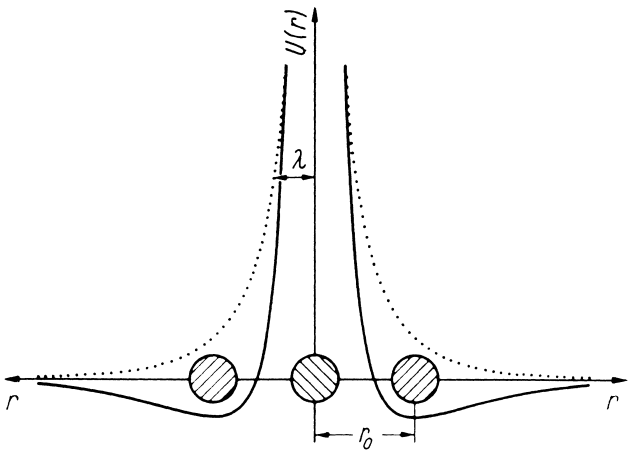


Abbildung 2.11.: Möglicher Verlauf der Wechselwirkungsenergie zwischen zwei benachbarten Flusslinien mit Anziehung ($r_0 = d_0$), aus [Kum71].

Tabelle 2.1.: Materialparameter für die supraleitenden Eigenschaften von reinem Niob, aus [SHH82].

T_c	=	9,25 K	$\lambda_L(0)$	=	32-36 nm	ξ_0	=	39-41 nm
			$H_{c2}(0)$	=	4,0 kOe	$H_{c,th}(0)$	=	2,0 kOe
$H_{c1}(4,2\,\mathrm{K})$	=	1,53 kOe	$H_{c2}(4,2\,\mathrm{K})$	=	2,68 kOe			

gleichgerichteten Fussschläuchen auch zu einer anziehende Wechselwirkung. Diese führt zu einer Änderung in der Magnetisierungskurve (Abb. 2.10). Es kommt zu einem Sprung um B_0 bei H_{c1}, da hier so viel magnetischer Fluss eindringt, dass sich die Flussquanten in einen Gitter mit dem Gitterabstand $d_0 = \sqrt{2\Phi_0}/(\sqrt{3}B_0)$ anordnen, bei dem sie ein Minimum im Potential erreichen. Danach dringen mit steigender Feldstärke H weiter Flussquanten ein und ihr Abstand verringert sich, bis H_{c2} erreicht ist [Krä70]. Einen möglichen Verlauf des Potentials zeigt Abb. 2.11. Die gepunktete Linie zeigt hier das aus der Ginzburg-Landau-Theorie bekannte abstoßende Verhalten durch (elektro-)magnetische Abstoßung. Charakteristische Länge ist hierfür die Eindringtiefe λ. Die physikalische Ursache der anziehenden Wechselwirkung konnte theoretisch noch nicht erklärt werden, man kann sie aber mit einer Änderung der Kondensationsenergie in Verbindung bringen, da im Falle $\lambda \approx \chi_0$ der Kern der Flusslinien sehr ausgedehnt sein kann und so eine Überlappung auftritt [Kum71].

Für das Temperaturverhalten von H_{c2} fand M. Tinkham [Tin63] an supraleitenden Filmen:

$$H_{c2}(T) = \frac{4\pi\mu_0}{\Phi_0}\lambda_L^2(T)H_{c,th}^2(T) \quad . \tag{2.16}$$

Mit den Gleichungen (2.1) und (2.6) ergibt sich also:

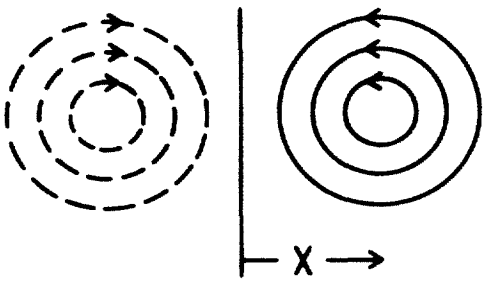
$$H_{c2}(T) = \frac{4\pi\mu_0}{\Phi_0}\lambda_L^2(0)H_{c,th}^2(0)\frac{1-(T/T_c)^2}{1+(T/T_c)^2} \quad . \tag{2.17}$$

Die wichtigsten Parameter der Supraleitung für reines Niob sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

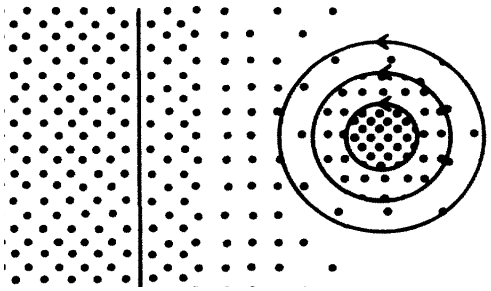
2.1.3. Das Oberflächenfeld H_{c3}

Oberhalb von H_{c2} ist das Innere des Supraleiters normalleitend. Eine dünne Schicht in der Größenordnug von ξ an der Oberfläche kann jedoch weiter supraleitend sein, wenn das Magnetfeld parallel zur Oberfläche ist.

Bei der theoretischen Herleitung von H_{c2} wurden Oberflächeneffekte vernachlässigt, H_{c2} ist also das obere kritische Feld im Inneren der Supraleiters. D. Saint-James und P. G. de Gennes [SJG63] und unabhängig davon C. P. Bean und J. D. Livingston [BL64] zeigten, dass die Energie der Flussschläuche durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche abgesenkt werden kann.



(a) Anziehende Kraft durch Wechselwirkung mit dem Bild-Flussschlauch.



(b) Abstoßende Kraft durch Wechselwirkung mit dem eindringenden äußerem Feld, die Dichte der Punkte stellt die lokale Felddichte dar.

Abbildung 2.12.: Schematische Darstellung der Kräfte auf einen Flussschlauch nahe der Oberfläche,aus [BL64].

Nach Bean und Livingston wirken auf einen Flussschlauch in der Nähe der Oberfläche zwei Kräfte (Abb. 2.12): eine anziehende durch die Wechselwirkung mit einem imaginären Bild-Flussschlauch jenseits der Oberfläche und eine abstoßende durch die Wechselwirkung mit dem eindringenden äußeren Feld. Der Bild-Flussschlauch wird hier angenommen, um die notwendige Randbedingung zu erfüllen, dass kein Strom senkrecht zur Oberfläche fließt, also vom Vakuum in den Supraleiter, ähnlich wie bei Lösung elektrostatischer Problemstellungen mithilfe von imaginären Bildladungen. Er hat den selben Abstand zur Oberfläche wie der betrachtete Flussschlauch, aber die gegensinnige Flussrichtung.

Durch die anziehende Kraft zur Oberfläche steigt die Energie E pro Länge des Flussschlauchs mit steigendem Abstand x von der Oberfläche um den Betrag $E_{anz}(x)$. Für $x \gg \xi$ und $\lambda \gg \xi$ gilt [BL64]:

$$E_{anz}(x) = \left(\frac{\Phi_0}{4\pi\lambda}\right)^2 K_0\left(\frac{2x}{\lambda}\right) \quad , \tag{2.18}$$

wobei Φ_0 ein Flussquant und K_0 die modifizierte Besselfunktion 2. Art sind. Für $x \ll \xi$ geht $E_{anz}(x)$ gegen null wie $e^{-2x/\lambda}$, so dass die oben angegebene Funktion für $x \leq \xi$ so abgeändert werden muss, dass $E \to 0$ für $x \to 0$ und nicht $E \to -\infty$ mit $K_0 \to \infty$ für $x \to 0$. Dieser Verlauf von $E(x)$ ist in Abb. 2.13 ($H = 0$) dargestellt.

Das externe Feld fällt im Supraleiter wie $He^{-x/\lambda}$ und hat dieselbe Richtung wie der Flusschlauch. Es entsteht also eine abstoßende Kraft und dadurch ein zusätzlicher Beitrag $E_{abst}(x)$ zu $E(x)$ von

$$E_{abst}(x) = \frac{\Phi_0}{4\pi} H e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad . \tag{2.19}$$

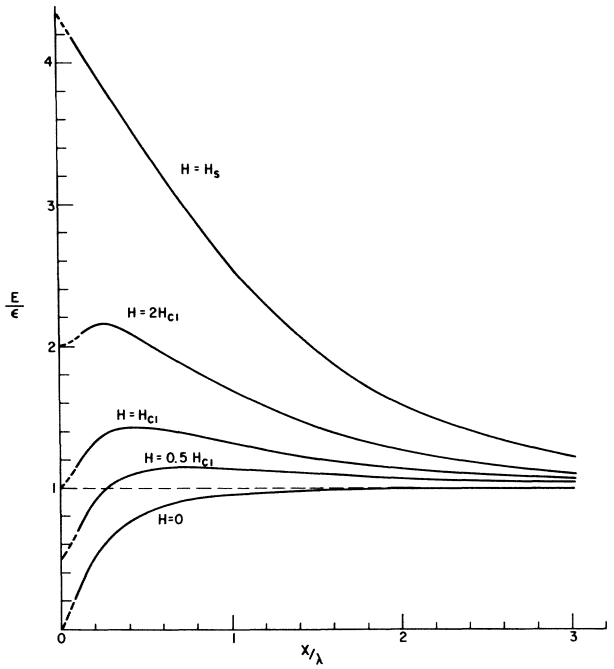


Abbildung 2.13.: Abhängigkeit der Energie E pro Länge eines Flussschlauchs von seinem Abstand x von der Oberfläche für verschiedene Felder, aus [BL64].

Insgesamt ergibt sich also

$$E(x) = \varepsilon - E_{anz}(x) + E_{abst}(x) = \varepsilon - \left(\frac{\Phi_0}{4\pi\lambda}\right)^2 K_0\left(\frac{2x}{\lambda}\right) + \frac{\Phi_0}{4\pi} H e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad , \quad (2.20)$$

wobei ε die Energie pro Länge eines Flussschlauchs weit entfernt von der Oberfläche ist. Für ε gilt:

$$\varepsilon \approx \left(\frac{\Phi_0}{4\pi\lambda}\right)^2 \log\left(\frac{\lambda}{\xi}\right) \quad . \quad (2.21)$$

Der Änderung der Energie des Flussschlauchs mit seiner Lage ist in Abb. 2.13 für verschiedene Felder dargestellt. Diese Abbildung zeigt auch eine Potentialbarriere, die das Eindringen von Fluss oberhalb von H_{c1} verhindert. Erst oberhalb von H_S verschwindet diese Barriere. Durch Feldüberhöhungen an Kanten oder Unebenheiten der Fläche kann das Feld H_S allerdings auch bei äußeren Magnetfeldern $B_{ext} < H_S$ überschritten werden, so dass dann schon bei Feldern zwischen H_{c1} und H_S Flusschläuche eindringen.

D. Saint-James und P. G. de Gennes lösen die linearisierte Ginzburg-Landau-Gleichung

$$\frac{1}{2m_c}\left(-i\hbar\nabla - 2e\frac{A}{c}\right)^2 \Psi + \alpha\Psi = 0 \quad , \quad (2.22)$$

mit der Randbedingung

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = 0 \quad \text{für} \quad x = 0, \tag{2.23}$$

wobei $B = \text{rot}\, A$ das angelegte Feld und Ψ die Wellenfunktion der Cooperpaare sind. Die Randbedingung beschreibt wieder, dass kein Strom vom Vakuum in den Supraleiter fließt.

Daraus berechnen sie das Feld H_{c3}, bis zu dem die Oberflächensupraleitung existiert (ohne die Einschränkung $\lambda \gg \xi$,) als:

$$H_{c3} = 1,695\,\sqrt{2}\,\kappa\,H_{c,th} = 1,695\,H_{c2} \quad . \tag{2.24}$$

Dabei wird angenommen, dass das Feld parallel zur Oberfläche angeordnet ist und dass die Probengröße und die Biegungsradien der Oberfläche groß gegen $\xi(T)$ sind. Aus dieser Gleichung ergibt sich auch, dass eine Oberflächensupaleitung bei Feldern größer als $H_{c,th}$ nur bei Supraleitern mit $\kappa < \frac{1}{1,695\sqrt{2}} = 0,42$ auftreten kann.

Die Theorie sagt den temperaturunabhängigen Quotienten $H_{c3}/H_{c2} = 1,695$ für extrinsische Supraleiter 2. Art (Legierungen) voraus. Für intrinsische Typ II Supraleiter (z. B. reines Nb, V) gilt dieser Wert nur für $T \approx T_c$. Das temperaturunabhängige Verhalten von Legierungen wurde bestätigt, für sehr reines Niob maß G. W. Webb einen Anstieg von $H_{c3}/H_{c2} = 1,67$ bei $T_c = 9,25\,\text{K}$ auf $H_{c3}/H_{c2} = 1,9$ für niedrige Temperaturen [Web68] (s. Abb. 2.14) und J. E. Ostenson und D. K. Finnemore sehr nahe bei T_c einen exponentiellen Anstieg von $H_{c3}/H_{c2} = 1$ bei T_c auf 1,73 bei 8 K [OF69]. J. Kirschenbaum vermutet, dass dieses Verhalten durch Verunreinigungen in der Oberfläche durch NbO (ein Supraleiter mit $T_c = 1,3\,\text{K}$) oder Kohlenstoff verursacht wird. Er erhält in seinen Messungen $H_{c3}/H_{c2} \approx 1,9$ mit einen leichten Abfall auf $H_{c3}/H_{c2} = 1,7$ nahe T_c [Kir75].

Diese Werte gelten wie oben gesagt für Felder parallel zur Oberfläche und sinken auf $H_{c3} = H_{c2}$, wenn das Feld senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist [BS66, YKI66, RS67, OF69]. Die Richtungsabhängigkeit von H_{c3} ist in Abb. 2.15 dargestellt.

2.1.4. Supraleiter in HF-Feldern

Während bei Gleichstrom die Cooper-Paare den Strom verlustfrei transportieren und die ungepaarten, normalleitenden Elektronen gegen das elektromagnetische Feld abschirmen, ist dies bei hochfrequenten Feldern, wie sie zur Teilchenbeschleunigung genutzt werden, nicht mehr der Fall. Durch ihre Trägheit können die Cooper-Paare dem elektrischen Feld nicht mehr instantan folgen, und die Abschirmung der normalleitenden Elektronen ist nicht mehr vollständig, sie beginnen zu fließen und erzeugen Verluste, die von der Anzahl normalleitender

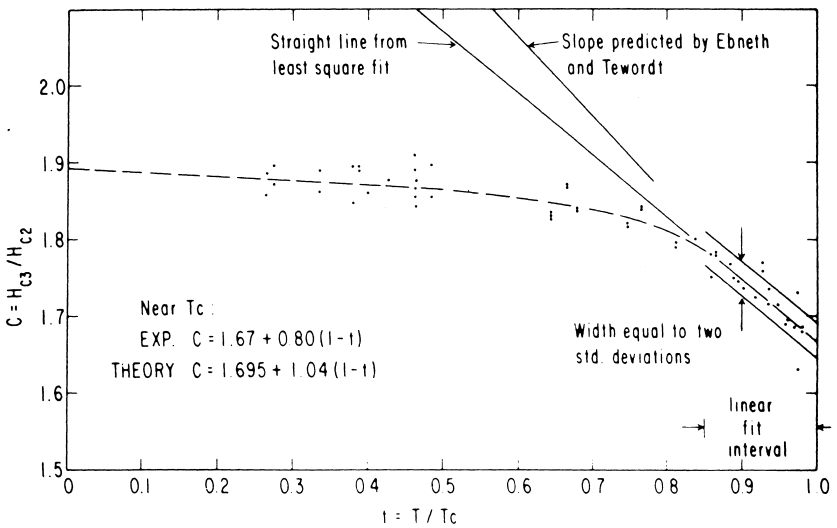
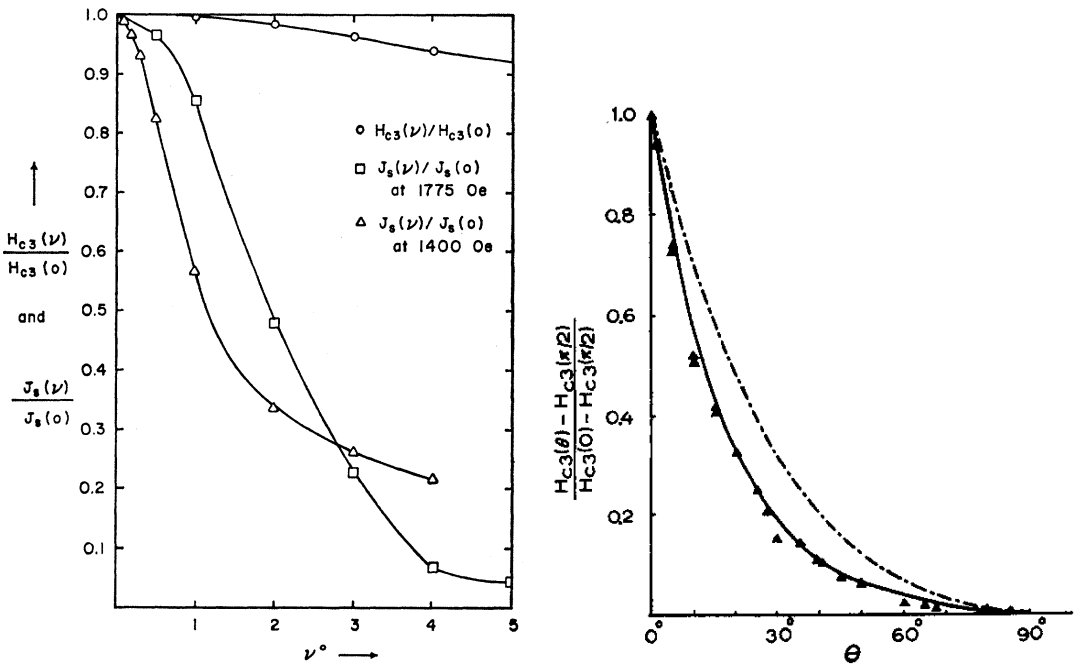


Abbildung 2.14.: Gemessenes Verhältnis der oberen kritischen Felder $^{H_{c3}}/_{H_{c2}}$ von reinen Niob in Abhängigkeit von der Temperatur, aus [Web68].



(a) (b)

Abbildung 2.15.: Richtungsabhängigkeit des kritischen Oberflächenfeldes H_{c3} und des Abschirmstroms J_S, aus (a) [RS67] und (b) [YKI66].

Elektronen und der Frequenz des Wechselfeldes f abhängen. Diese Verluste werden üblicherweise durch den *BCS-Oberflächenwiderstand* beschrieben, den man mit Hilfe des Zwei-Flüssigkeitsmodells berechnen kann [Bon96]:

$$R_{BCS}(T,f) = C \cdot \sigma_{\mathrm{nc}} \cdot \lambda_{\mathrm{eff}}^3 \frac{f^2}{T} \exp(\frac{-\Delta}{k_B T}) \quad , \tag{2.25}$$

wobei C eine materialunabhängige Konstante und σ_{nc} die Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand sind. Die *effektive Eindringtiefe* λ_{eff} berücksichtigt, dass die Eindringtiefe des Magnetfeldes in den Supraleiter von der mittleren freien Weglänge Λ der Elektronen und damit von den Verunreinigungen abhängt. A. B. Pippard fand für die Abhängigkeit der Kohärenzlänge ξ von Λ [Pip53]:

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_{GL}} + \frac{1}{\Lambda} \quad , \tag{2.26}$$

und für die effektive Eindringtiefe:

$$\lambda_{\mathrm{eff}} = \lambda_L \cdot \frac{\xi_{GL}}{\xi} \quad . \tag{2.27}$$

Aus Gleichung 2.25 folgt damit für die Abhängigkeit des Widerstands R_{BCS} von der mittleren freien Weglänge Λ [SK99]:

$$R_{\mathrm{BCS}}(\Lambda) \propto \left(1 + \frac{\xi_{GL}}{\Lambda}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \Lambda \quad . \tag{2.28}$$

$R_{\mathrm{BCS}}(\Lambda)$ weist also ein Minimum auf (s. Abb. 2.16). Genauere Rechnungen nach der BCS-Theorie von J. Halbritter zeigen, dass das Zwei-Flüssigkeitsmodells hier eine gute Näherung für $\Lambda < 500\,\mathrm{nm}$ ergibt [Hal70].

Der gesamte Oberflächenwiderstand R_{surf} besteht neben R_{BCS} noch aus dem temperaturunabhängigen Restwiderstand R_{res}, der z. B. durch Gitterfehler, Verunreinigungen im Material und auf der Oberfläche, adsorbiertes Gas und eingefrorenes Magnetfeld verursacht wird. Ein guter Niobresonator weist bei 2 K einen Oberflächenwiderstand von wenigen nΩ auf, der Anteil der dielektrischen Verluste durch die natürliche Oxidschicht (Nb_2O_3, s. Abschnitt 2.5) wurde auf unter 1 nΩ abgeschätzt [Res95].

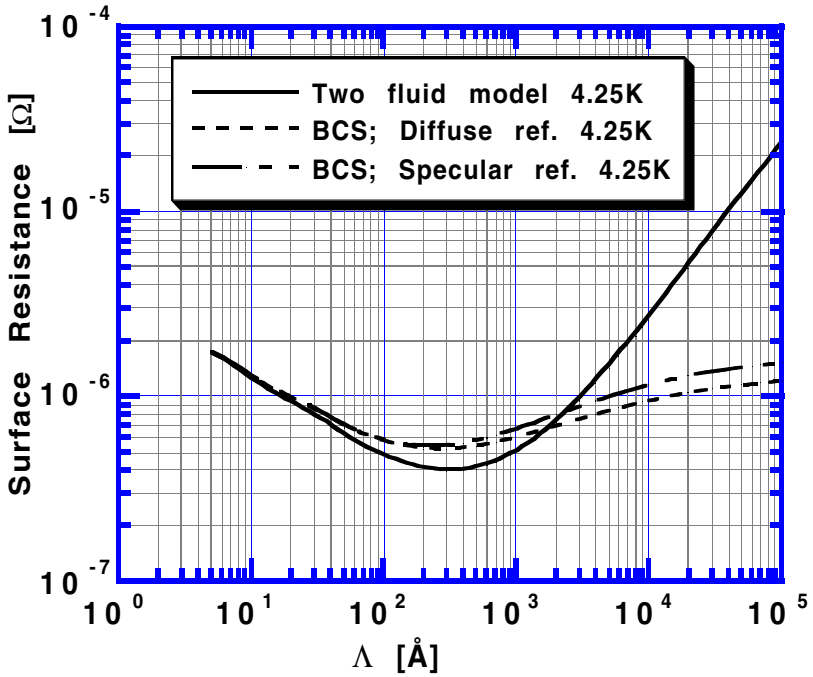


Abbildung 2.16.: Berechneter BCS-Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit von der freien Weglänge Λ nach [Hal70]; (mit: $T_c = 9,25\,\mathrm{K}$, $\alpha = 1,86$, $\lambda_L = 36\,\mathrm{nm}$, $\xi_0 = 64\,\mathrm{nm}$, $f = 1,3\,\mathrm{GHz}$; aus [SK99]).

2.2. Proben nicht-idealer Geometrie im Magnetfeld: Demagnetisierungsfaktoren

Haben Proben nicht die ideale Geometrie, sind sie also keine unendlich langen Zylinder oder langgestreckte Ellipsoide parallel zum Feld, verzerren sie das Magnetfeld und es kommt zu Feldüberhöhungen an einzelnen Bereichen der Probe. Diesem Effekt kann für Ellipsoide mit einer Hauptachse in Feldrichtung durch den sog. *Demagnetisierungsfaktor* D mit $0 \leq D \leq 1$ Rechnung getragen werden. Es gilt für die Magnetisierung bei steigendem Feld [Bra00]:

$$M(H, D) = -\frac{H}{(1-D)} \quad \text{für} \quad H \leq (1-D)H_{c1}. \tag{2.29}$$

Da bei fallender Feldstärke bereits Feld in die Probe eingedrungen ist, kommt es nicht zu einer Feldverzerrung. Daher tritt bei H_{c1} eine Hysterese auf, wie sie in den Suzeptibilitätsmessungen zu sehen ist (Abb. 5.1). Auch oberhalb von $(1-D)H_{c1}$ kommt es zu einer Verringerung der Feldverzerrung, da immer mehr Feld in der Supraleiter eindringt. Daher geht der Demagnetisierungsfaktor mit stiegender Feldstärke gegen null.

Für Nicht-Ellipsoide ist die magnetische Induktion im Inneren $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$ im Allgemeinen nicht homogen, so dass die Idee des Demagnetisierungsfaktors nicht

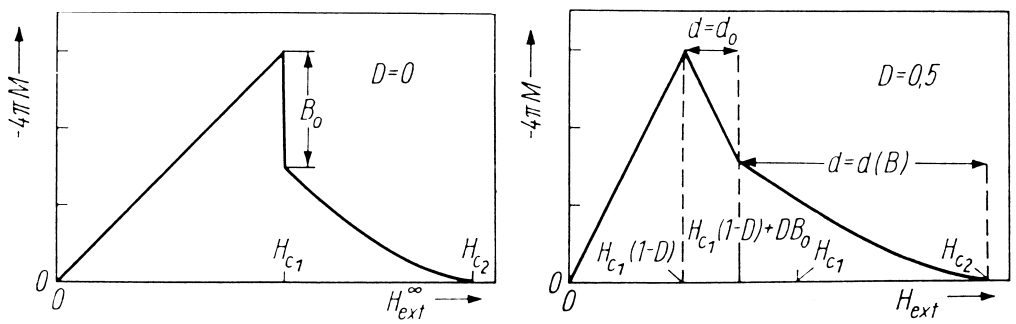


Abbildung 2.17.: (a) Magnetisierungskurve für einen Supraleiter 2. Art mit kleinem κ und $D = 0$, (b) Scherung der Magnetisierungskurve für Proben mit $D \neq 0$ führt im Feldbereich $H_{c1}(1 - D) \leq H_{ext} \leq H_{c1}(1 - D) + DB_0$ zu einem Zwischenzustand, aus [Krä70].

anwendbar ist. Wenn das magnetische Moment $\boldsymbol{m}$ der Probe parallel zum Feld liegt, kann man aber einen effektiven Demagnetisierungsfaktor definieren, der die Steigung $\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}H} = -\frac{1}{1-D}$ für $H \leq (1 - D)H_{c1}$ richtig beschreibt.

Für einen Zylinder parallel zum Feld gilt dabei [Bra00]:

$$\begin{aligned} D &= 1 - \frac{1}{1 + q\frac{a}{b}} \qquad \text{mit} \\ q &= \frac{4}{3\pi} + \frac{2}{3\pi} \tanh\left[1,27\frac{b}{a}\ln\left(1 + \frac{a}{b}\right)\right] \quad , \end{aligned} \tag{2.30}$$

wobei $\frac{a}{b}$ des Verhältnis von Durchmesser zu Höhe des Zylinders ist.

Der Einfluss des Demagnetisierungsfaktors auf die Magnetisierungskurve eines Supraleiters 2. Art mit $\kappa \approx \frac{1}{\sqrt{2}}$ ist in Abb. 2.17 dargestellt.

2.3. Das Restwiderstandsverhältnis RRR

Das Restwiderstandsverhältnis RRR (residual resistivity ratio) ist der Quotient aus dem spezifischen Gleichstromwiderstand ρ bei Raumtemperatur und dem Widerstand bei 4,2 K im normalleitenden Zustand:

$$RRR = \frac{\rho(300\,\mathrm{K})}{\rho(4,2\,\mathrm{K})} \quad . \tag{2.31}$$

Da Niob unter 9,25 K supraleitend ist, muss bei der Bestimmung des Widerstandes bei 4,2 K die Supraleitung durch ein ausreichend hohes Magnetfeld verhindert werden, oder der Wert muss aus Messungen oberhalb von T_c extrapoliert werden.

Tabelle 2.2.: $\frac{\Delta\rho}{\Delta C}$ für ausgewählte Verunreinigungen in Niob [Hör86].

Element	O	N	C	Ta
$\frac{\Delta\rho}{\Delta C}$ in $10^{-11}\frac{\Omega\mathrm{m}}{wt.ppm}$	2,64	3,49	3,33	0,12

Der spezifische Widerstand ist die Summe aus dem temperaturabhängigen Widerstand ρ_{phonon}, der durch die Streuung der Elektronen an den Phononen verursacht wird, und dem temperaturunabhängigen Restwiderstand ρ_{rest}, der durch Streuung an Fremdatomen, Fehlstellen und Gitterdefekten entsteht:

$$\rho(T) = \rho_{phonon}(T) + \rho_{rest} \quad . \tag{2.32}$$

Da bei Raumtemperatur der Restwiderstand im Allgemeinen klein gegenüber ρ_{phonon} ist, er bei tiefen Temperaturen aber dominiert und hauptsächlich durch Streuung an Fremdatomen verursacht wird, ist RRR ein gutes Maß für die Reinheit von Metallen. Für den Restwiderstand gilt in guter Näherung:

$$\rho_{rest} = \sum_i \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta C}\right)_i C_i \quad , \tag{2.33}$$

wobei $(\frac{\Delta\rho}{\Delta C})_i$ elementabhängige Koeffizienten (siehe Tabelle 2.2) und C_i die Konzentrationen der Fremdatome sind.

Aus RRR lassen sich auch die mittlere freie Weglänge Λ für Elektronen und die thermische Leitfähigkeit $\lambda(T)$ (nicht zu verwechseln mit der Eindringtiefe λ!) abschätzen. Dabei gelten für Niob folgende Näherungen:

$$\Lambda(T = 0\,\mathrm{K})(\text{in } nm) \approx 2,7 \cdot RRR \quad , \tag{2.34}$$

$$\lambda(T = 4,2\,\mathrm{K})(\text{in } \frac{W}{m \cdot K}) \approx \frac{RRR}{4} \quad . \tag{2.35}$$

2.4. Normalleiter im Wechselfeld: der Skin-Effekt und die komplexe Suszeptibilität

Bringt man eine normalleitende Probe in ein magnetisches Wechselfeld, so werden in ihrer Oberfläche Ströme induziert, die, wie beim Supraleiter, das Magnetfeld im Inneren der Probe abschirmen: der Skin-Effekt. Dabei wird das Magnetfeld mit einen charakteristischen Länge δ, der sog. *Skin-Tiefe*, exponentiell abgeschwächt. Die Skin-Tiefe ist:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\mu_0\omega}} = \sqrt{\frac{\rho}{\pi\mu_0 f}} \quad , \tag{2.36}$$

wobei ρ der spezifische Widerstand und f die Frequenz des Wechselfeldes sind. Gleichung (2.36) gilt nur, solange die mittlere freie Weglänge der Elektronen klein gegen die Skin-Tiefe ist, ansonsten kommt es zu sog. *anomalen Skin-Effekt*.

Mit dem Restwiderstandsverhältnis RRR (Gleichung (2.31)) lässt sich δ bei 4,2 K auch schreiben als:

$$\delta(4,2\,\mathrm{K}) = \sqrt{\frac{\rho(300\,\mathrm{K})}{\pi\mu_0 f RRR}} \quad . \tag{2.37}$$

Damit erhält man für Niob mit RRR=300 ($\rho(300\,\mathrm{K}) = 1,46\cdot 10^{-7}\,\Omega\mathrm{m}$) folgende Werte:

$$\delta(4,2\,\mathrm{K}) = 3,5\,\mathrm{mm} \quad \text{für } f = 10\,\mathrm{Hz} \tag{2.38}$$

$$\delta(4,2\,\mathrm{K}) = 0,35\,\mathrm{mm} \quad \text{für } f = 1\,\mathrm{kHz}. \tag{2.39}$$

Die Magnetisierung M eines isotropen Körper in einem statischen Magnetfeld $\boldsymbol{H}$ ist proportional zur Feldstärke H:

$$M = \chi H \quad . \tag{2.40}$$

Der Proportionalitätsfaktor χ wird magnetische Suszeptibilität genannt.

Für zeitabhängige Felder wird χ im Allgemeinen komplex ($\chi = \chi' + i\chi''$) und wird als *komplexe Suszeptibilität* oder *Wechselfeld-Suszeptibilität* bezeichnet. Hier soll die komplexe Suszeptibilität eines normalleitenden, langen Zylinders in einem magnetischen Wechselfeld $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H_0} e^{-i\omega t}$ berechnet werden, wobei $\boldsymbol{H_0}$ parallel zur Achse des Zylinders liegt (nach [LL90]). Dabei wird angenommen, das die Wellenlänge des Feldes sehr viel größer ist, als die Länge l des Zylinders.

Aus den Maxwell-Gleichungen

$$\mathrm{div}\boldsymbol{B} = 0, \quad \mathrm{rot}\boldsymbol{H} = \boldsymbol{j} = \sigma\boldsymbol{E} \quad \text{und} \quad \mathrm{rot}\boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{2.41}$$

folgt für das Feld $\boldsymbol{H}^{(a)}$ außerhalb des Leiters

$$\mathrm{div}\boldsymbol{B}^{(a)} = 0 \quad \text{und} \quad \mathrm{rot}\boldsymbol{H}^{(a)} = 0 \quad . \tag{2.42}$$

Für das Feld $\boldsymbol{H}^{(i)}$ im Leiter gilt nach Gleichung (2.41):

$$\mathrm{rot}\ \mathrm{rot}\boldsymbol{H}^{(i)} = \sigma \mathrm{rot}\boldsymbol{E}^{(i)} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}^{(i)}}{\partial t} \quad , \tag{2.43}$$

woraus mit $\mathrm{div}\boldsymbol{B}^{(i)} = \mu_0 \mathrm{div}\boldsymbol{H}^{(i)} = 0$ folgt:

$$\Delta \boldsymbol{H} = \mu_0 \sigma \frac{\partial \boldsymbol{H^{(i)}}}{\partial t} \quad . \tag{2.44}$$

Zusammen mit $\mathrm{div}\boldsymbol{H}^{(i)} = 0$ stellt dies ein vollständiges Gleichungssystem zur Berechnung Des Magnetfeldes im Leiter dar. Aus Stetigkeitsbedingungen für die

Felder normal ($\perp$) und tangential ($\parallel$) zur Grenzfläche zwischen Leiter und Vakuum folgt:

$$B^{\perp}_{\mathrm{Vac}} = B^{\perp}_{\mathrm{Leit}}, \quad \boldsymbol{H}^{\parallel}_{\mathrm{Vac}} = \boldsymbol{H}^{\parallel}_{\mathrm{Leit}} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{E}^{\parallel}_{\mathrm{Vac}} = \boldsymbol{E}^{\parallel}_{\mathrm{Leit}} \quad , \tag{2.45}$$

wobei Vac bzw. Leit die Komponente des jeweiligen Feldes im Vakuum und im Leiter bezeichnen.

Aus $\mathrm{div}\boldsymbol{H} = 0$ folgt $\mathrm{div}\boldsymbol{j} = 0$, so dass $j^{\perp}$ null ist, für einen elektrisch isotropen Leiter also auch $\boldsymbol{E}^{(i),\perp} = 0$.

Für ein Feld der Form $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H_0} e^{-i\omega t}$ wird Gleichung (2.44) zu

$$\Delta\boldsymbol{H} = -i\sigma\omega\mu_0\boldsymbol{H} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta\boldsymbol{H} + k^2\boldsymbol{H} = 0 \tag{2.46}$$

mit

$$k = \sqrt{i\sigma\omega\mu_0} = \sqrt{2\sigma\omega\mu_0}(1+i) = \frac{1+i}{\delta} \quad . \tag{2.47}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung mit oben genannten Randbedingungen für einen langen, normalleitenden Zylinder mit Radius r_0 in einem Magnetfeld $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H_0} e^{-i\omega t}$ parallel zur Zylinderachse ist:

$$\boldsymbol{H^{(a)}}(r) = \boldsymbol{H} \quad \text{für} \quad r > r_0 \tag{2.48}$$

$$\boldsymbol{H^{(i)}}(r) = \boldsymbol{H}\frac{J_0(kr)}{J_0(kr_0)} \quad \text{für} \quad r \leq r_0 \quad , \tag{2.49}$$

wobei J_0 die Besselfunktion nullter Ordnung ist.

Die sich ergebenden Wirbelströme verlaufen zirkular im Zylinder, d.h. die Sromdichte j hat nur eine Komponente j_ϕ. Sie lassen sich durch die z-Komponente $H_z = H$ von $\boldsymbol{H}$ gemäß

$$j = \frac{\partial H}{\partial r} \tag{2.50}$$

ausdrücken.

Das von diesen Strömen erzeugte magnetische Moment m pro Länge l des Zylinders beträgt

$$\frac{m}{l} = \frac{1}{2l}\int jr \,\mathrm{d}V = -\pi \int \frac{\partial H}{\partial r} r^2 \,\mathrm{d}r = \left(\frac{2}{kr_0}\frac{J_1(kr_0)}{J_0(kr_0)} - 1\right) HV \tag{2.51}$$

und ist parallel zur Achse. Mit $M = \frac{m}{V} = \chi H$ erhalten wir also für die komplexe Suszeptibilität χ

$$\chi = \frac{2}{kr_0}\frac{J_1(kr_0)}{J_0(kr_0)} - 1 \quad . \tag{2.52}$$

Der Imaginärteil χ'' der Suszeptibilität ist dabei über

$$Q = \frac{V}{2}\omega\chi'' H^2 \tag{2.53}$$

mit der von den Wirbelströmen (im zeitlichen Mittel) dissipierten Leistung verküpft.

In Abb. 2.18 sind Realteil χ' und Imaginärteil χ'' in Abhängigkeit von r_0/δ aufgetragen.

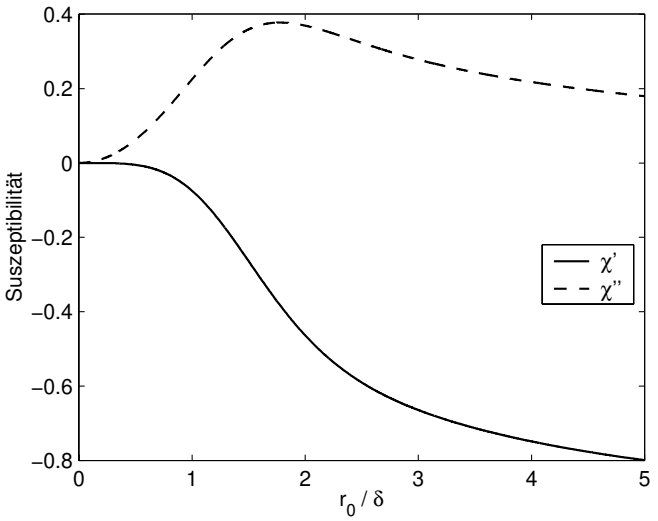


Abbildung 2.18.: Real- und Imaginärteil der Wechselfeld-Suszeptibilität eines Zylinders in einem zur Achse parallelen Feld in Anhängigkeit vom Verhältnis von Zylinderradius r_0 zu Skintiefe δ.

2.5. Der Einfluss von Sauerstoff auf die supraleitenden Eigenschaften von Niob

Verunreinigungen haben einen großen Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften. Bei Niob ist dabei Sauerstoff von besonderer Bedeutung. In diesem Abschnitt werden daher der Einfluss von Sauerstoff auf die supraleitenden Eigenschaften von Niob, sowie die Zusammensetzung der Nioboxidschicht und die Diffusion von Sauerstoff in Niob betrachtet.

Gelöste Gase auf Zwischengitterplätzen führen zu einer Senkung der kritischen Temperatur T_c und des unteren kritischen Magnetfelds H_{c1} und zu einer Erhöhung des oberen kritischen Magnetfelds H_{c2} [DeS63, KSK73]. W. DeSorbo untersucht den Einfluss von Sauerstoff und Stickstoff und findet den größeren Effekt bei Sauerstoff, der T_c um 0,93 K pro at. % senkt [DeS63]. Zu vergleichbaren Werten kommen C. C. Koch et al. bei ihren Untersuchungen an Nb-O Legierungen mit Sauerstoffanteilen von 0,024 bis 3,50 Atomprozent Sauerstoff (at. % O) [KSK73]. Die von DeSorbo und Koch et al. gemessenen Werte lassen sich durch die folgende empirische Gleichung für den Sauerstoffanteil in Abhängigkeit vom oberen kritischen Feld H_{c2} darstellen, gültig bei 4,2 K im Bereich von $2920\,\mathrm{Oe} < H_{c2} < 5200\,\mathrm{Oe}$ [GGH$^+$76]:

$$c\ (\text{in at. \% O}) = 1,475 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{Oe}^{-1}(H_{c2} - 2760\,\mathrm{Oe}) \quad . \tag{2.54}$$

An der Oberfläche von metallischem Niob entsteht in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre eine inerte Niobpentoxidschicht, die das darunter liegende Metall vor

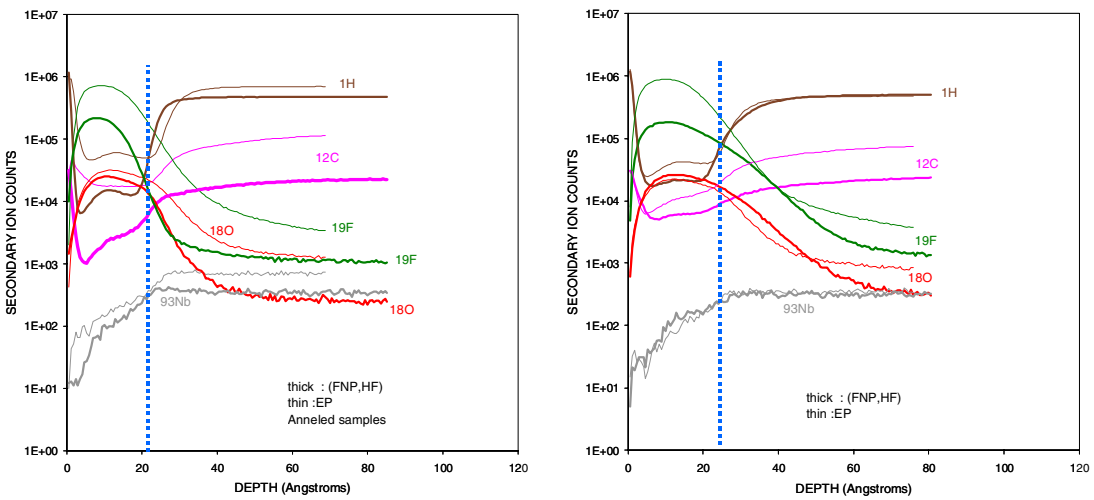


Abbildung 2.19.: Tiefenprofile von Fremdatomem in Niobproben, SIMS-Messungen aus [AARC01]. Die dicken Linien zeigen Messungen an chemisch gebeizten Proben, die dünnen Linien an elektropolierten Proben, die gepunktete Linie zeigt den Übergang von der Oxidschicht zum metallischen Niob. Die linke Abbildung zeigt Messungen an Proben mit einer 1400°C Temperaturbehandlung, die rechte ohne.

dem Eindringen von Gasatomen und dem weiteren Oxidieren schützt. Die Zusammensetzung und Dicke der Oxidschicht ist von der Temperatur, dem Druck und der Art der oxidierenden Atmosphäre abhhängig. Bei Oxidation in trockener Atmosphäre besteht sie i. Allg. aus einer ca. 1-5 nm dicken Schicht amorphem Niobpentoxids Nb_2O_5, darunter z. T. Schichten von Suboxiden (NbO_2, NbO, $NbO_{0,2}$) und dann einer Schicht mit Sauerstoff angereichertem Niobs. Diese Schichten entstehen im Laufe einiger Stunden bis Tagen. Die nasse Oxidation durch Wasser oder H_2O_2 erfolgt mit etwa 0,1 nm/s sehr viel schneller [Hal87].

Da sich Niob bei der Oxidation zu Niobpentoxid auf etwa das dreifache Volumen ausdehnt, kommt es nach J. Halbritter [Hal87, Hal01] zu Verspannungen und Rissen bis in eine Tiefe von einigen 10 nm in der Nioboberfläche. Mechanische Spannungen führen, wie Fremdatome, zu einer Senkung der kritischen Temperatur und des unteren kritischen Magnetfelds H_{c1} und zu einer Erhöhung des oberen kritischen Magnetfelds H_{c2}. Entlang der Risse können, wie entlang der Korngrenzen, Verunreinigungen leichter ins Material eindringen.

Die Dicke der Oxidschicht, die bei chemischem Beizen (BCP, s. Abschnitt 4.3) oder Elektropolitur (s. Abschnitt 4.4) entsteht, ist durch Sekundärionen-Massenspektroskopie-Messungen (SIMS) an Proben bestimmt worden und beträgt 2-3 nm. Darunter folgt eine ca. 2-4 nm dicke Schicht von sauerstoffangereichertem Niob, deren Sauerstoffgehalt mit zunehmender Tiefe abnimmt (Abb. 2.19). Die Oxidschicht der elektropolierten Probe ist direkt nach der

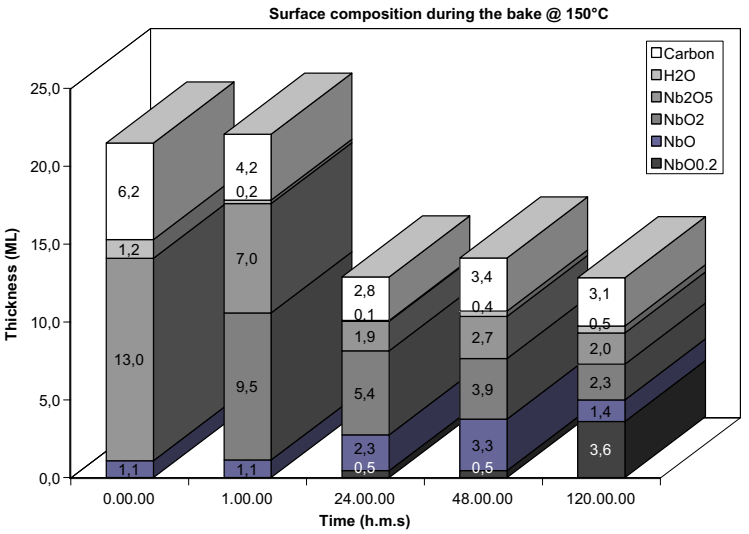


Abbildung 2.20.: Zusammensetzung der Oxidschicht während des Temperns bei 150°C, aus [Dac99]. Eine Monolage (ML) Nb_2O_5 entspricht etwa 0,4 nm.

Politur sehr dünn (< 2 nm) und wächst an Luft innerhalb von 48 Stunden auf etwa die Dicke der Schicht der chemisch gebeizten Probe [AARC01]. Aus Röntgen-Photoemissionsspektroskopie-Messungen (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ergeben sich vergleichbare Dicken der Pentoxidschicht von 10-16 Monolagen, dies entspricht ca. 3-4 nm [AAC+99].

Durch XPS-Messungen kann auch beobachtet werden, dass beim Tempern bei 110°C für 48h die Dicke der Nb_2O_5 Schicht abnimmt und Suboxide auftreten [AAB+01]. Andere XPS-Messungen an chemisch gebeizten Proben zeigen nur ein sehr geringes Signal durch die NbO_x ($x < 2,5$) Suboxide, das nach einem Tempern der Probe für eine Stunde bei 300°C unter Vakuum deutlich ansteigt [Kow01].

XPS Messungen von A. Daccà [Dac99] an Niobproben zeigen ebenfalls die Entstehung von Suboxiden und ihre Veränderung während des Temperns bei 150°C (Abb. 2.20).

Bei höheren Temperaturen nimmt die Dicke der Pentoxidschicht deutlich ab, es entsteht zunächst NbO_2, dann NbO ab ca. 300°C. Bei Temperaturen über 400°C nimmt dann die Sauerstoffkonzentration in der Oberfläche (hier hauptsächlich als NbO) stark ab und verschwindet bei ca. 1000°C fast völlig (s. Abb. 2.21) [DGMP98]. Der Sauerstoff diffundiert in tiefer liegendes Niob, ein Teil verbindet sich evtl. mit an der Oberfläche vorhandenem Kohlenstoff zu CO_2 oder CO.

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff in Niob bei Raumtemperatur ist vernachlässigbar gering, in Niob ohne Fehlstellen etwa 0,1 nm in drei Tagen [Hal87]. Für Temperaturen von ca. 100-150°C, liegt die Diffusionsgeschwindigkeit im Bereich von einigen 10 nm pro Tag, also in der Größenordnung der für die

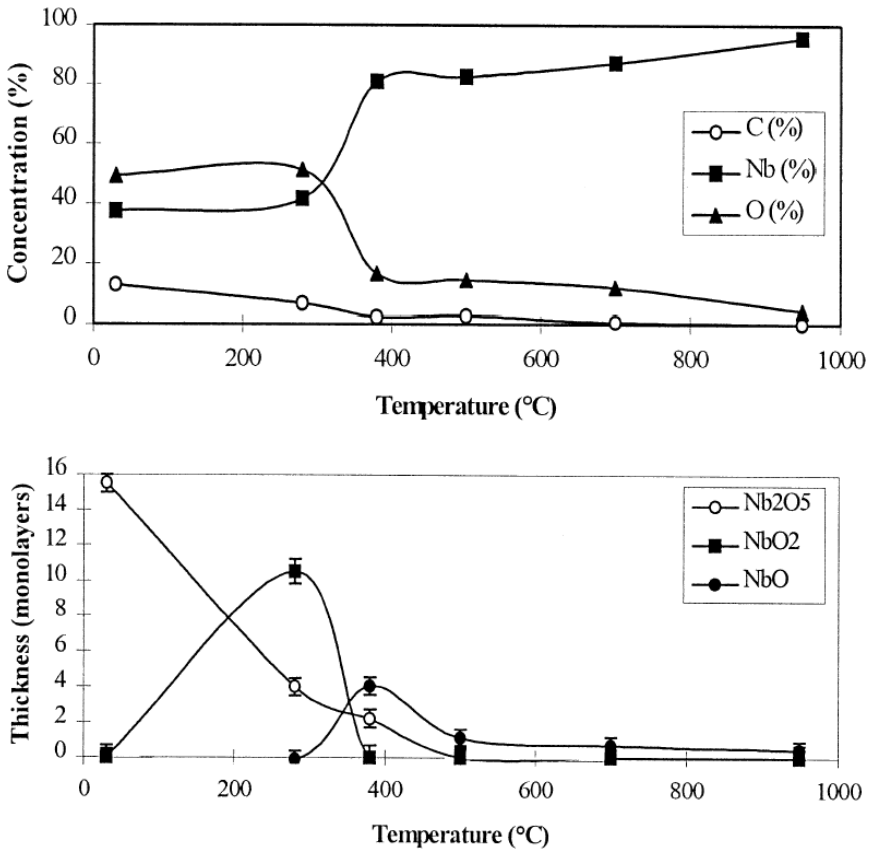


Abbildung 2.21.: Änderung der Zusammensetzung der Oxidschicht mit steigender Temperatur. Oberflächenkonzentrationen von Nb, O und C (oben) und Dicke der Nb_2O_5, NbO_2 und NbO Schichten (unten). Verbindungslinien nur zur besseren Lesbarkeit, aus [DGMP98].

Supraleitung charakteristischen Längen λ und ξ.

Die Sauerstoffkonzentration c als Funktion der Tiefe x nach der Temperzeit t kann aus der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{2.55}$$

berechnet werden.

Die Diffusionskonstante für Sauerstoff in Niob beträgt im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1600°C nach [HSFJ81]:

$$\begin{aligned} D &= 1,38 \cdot 10^{-2}\,\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{s}}\; e^{-\frac{A}{RT}} \\ &= 1,38 \cdot 10^{-2}\,\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{s}}\; e^{-\frac{13415\,\mathrm{K}}{T}} \quad , \end{aligned} \tag{2.56}$$

wobei $A = 111530\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}$ ist, T die Temperatur in Kelvin und $R = 8,314\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\cdot K}}$ die Gaskonstante.

Mit der Randbedingung, dass die gesamte Sauerstoffmenge konstant bleibt, folgt daraus [PKKG90]:

$$c(x,t) = S\frac{e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{\sqrt{\pi Dt}} \quad , \tag{2.57}$$

wobei S die Gesamtmenge Sauerstoff pro Fläche ist, die für $t = 0$ bei $x = 0$ angenommen wird, geteilt durch das Molvolumen von Niob. Mit diesem Modell kann man die Diffusion von Sauerstoff aus der sehr dünnen, sauerstoffreichen Schicht unter der Oxidschicht beschreiben. Allerdings bleibt dabei Sauerstoff unberücksichtigt, der von der Oxidschicht ins Niob abgegeben wird.

Eine andere Verteilung ergibt sich, wenn man das Modell der unbegrenzten Sauerstoffquelle betrachtet. Dabei nimmt man an, dass die Konzentration c an der Quelle ($x = 0$) auf einem konstanten Wert c_0 gehalten wird. Die Lösung der Diffusionsgleichung für die entsprechenden Randbedingungen und Anfangswerte ($c = c_0$ für $x = 0$ und $c = 0$ für $x > 0$ und $t = 0$) ist:

$$c(x,t) = c_0\,\left(1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) \quad . \tag{2.58}$$

Dieses Modell kann als erste Näherung für die Sauerstoffkonzentration unter der beim Tempern dünner werdenden Oxidschicht dienen.

Die Sauerstoffverteilungen, die sich nach den beiden Gleichungen (2.57) und (2.58) ergeben, sind für die in dieser Arbeit verwendeten Tempertemperaturen in Abb. 5.15 dargestellt.

3. Experimenteller Aufbau

Die Messung der komplexen magnetischen Suszeptibilität $\chi = \chi' + i\chi''$ ist ein etabliertes Verfahren zur Bestimmung der Eigenschaften von Supraleitern [MS63, Kho83, CKM85, GLT92]. Dabei wird mit Hilfe eines Wechselfeldes $\boldsymbol{B}_{ac}$ eine Spannung in einer Messspule induziert, die die supraleitende Probe enthält. Durch eine Variation der Probentemperatur oder eines externen Magnetfelds werden die Eigenschaften der Probe verändert, was wiederum zu einer Änderung der Induktivität der Messspule führt, die durch die induzierte Spannung bestimmt werden kann.

Werden dabei das statische Magnetfeld $\boldsymbol{B}_{ext}$ und das Wechselfeld $\boldsymbol{B}_{ac}$ parallel zur Oberläche der Probe angeordnet, kann auch die Oberflächensupraleitung untersucht werden.

3.1. Messprinzip

Die Messungen der Suszeptibilität $\chi = \chi' + i\chi''$ wurden mit einer vorhandenen Apparatur im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg mithilfe der Gegeninduktionsmethode durchgeführt. Dabei wird ein Spulensystem aus einer Primärspule (Anregungsspule) und zwei Sekundärspulen (Messspule und Kompensationsspule) eingesetzt, das wiederum in einem statischen Magnetfeld platziert ist (Abb. 3.1). Alle Spulen sind dabei auf einer gemeinsamen Achse angeordnet.

Ein Wechselstrom $I_p \propto e^{i\omega t}$ in der Primärspule erzeugt ein magnetisches Wechselfeld, das in den Sekundärspulen Spannungen induziert. Die beiden Sekundärspulen sind dabei idealerweise identisch, aber gegensinnig gewickelt und in Reihe geschaltet, so dass sich die Spannung, die in den Spulen induziert wird, genau auf Null kompensiert.

Ein vereinfachtes Ersatzschaltbild zeigt Abb. 3.2. Die Kapazitäten C_1 und C_2 und die Widerstände R_1 und R_2 werden als gleich angenommen, die Induktivitäten L_1 und L_2 und die Gegeninduktivitäten M_1 und M_2 *ohne Probe* ebenfalls, während die Gegeninduktivität M_s zwischen den beiden Sekundärspulen als vernachlässigbar klein betrachtet wird. Nach van de Klundert et al. [KRCM75] erhält man für die durch kleine Differenzen $\Delta L = L_2 - L_1$ und $\Delta M = M_2 - M_1$ induzierte Spannung ΔU :

$$\Delta U = i\omega I_p \left(\frac{\Delta M}{N} + \omega^2 M_1 C_1 \Delta L \right) \quad , \tag{3.1}$$

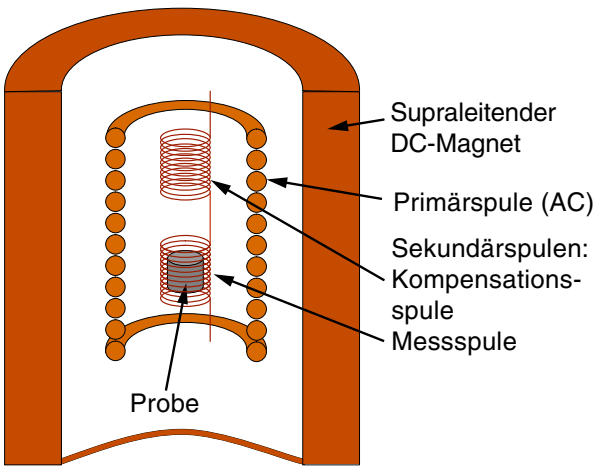


Abbildung 3.1.: Spulenanordnung zur Messung der Suszeptibilität nach der Gegeninduktionsmethode.

mit

$$N = 1 - \omega^2 L_1 C_1 + i\omega R_1 C_1 \quad . \tag{3.2}$$

Wird eine Probe in der Messspule (hier z.B. in Spule 2) platziert, ändert sich die induzierte Spannung in dieser Spule, und die Summe der induzierten Spannungen in beiden Sekundärspulen ist von Null verschieden. Dabei bewirkt die Probe eine Änderung der Induktivität L_2 und der Gegeninduktivität M_2. Es folgt:

$$\Delta L \quad = L_2 - L_1 = L_1(1 + \chi q_L) - L_1 = L_1 \chi q_f \quad \text{und} \tag{3.3}$$

$$\Delta M \quad = M_2 - M_1 = M_1(1 + \chi q_M) - M_1 = M_1 \chi q_f \quad , \tag{3.4}$$

wobei q_L und q_M Füllfaktoren sind. Im Fall von kleinen Füllfaktoren können sie dem Verhältnis von Probenvolumen V_P zu Messspulenvolumen V_{Sp} gleichgesetzt werden, sofern die Probe vollständig im Inneren der Spule ist:

$$q_L = q_M = q_f = \frac{V_P}{V_{Sp}} \quad . \tag{3.5}$$

Aus Gleichung (3.1) folgt also:

$$\Delta U = i\omega I_p q_f \chi M_1 \left(\frac{1}{N} + \omega^2 L_1 C_1 \right) \quad . \tag{3.6}$$

Wird N aus Gleichung (3.2) eingesetzt und Terme höherer Ordnung als ω^2 vernachlässigt, erhält man:

$$\Delta U = i\omega I_p q_f \chi M_1 \left(1 + 2\omega^2 L_1 C_1 - i\omega R_1 C_1 \right) \quad . \tag{3.7}$$

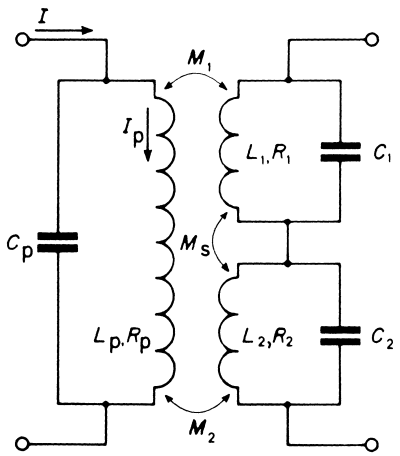


Abbildung 3.2.: Ersatzschaltbild des Spulensystems (ohne den DC-Magneten), aus [KRCM75].

Die Vernachlässigung höherer Ordnungen von ω ist gerechtfertigt, wenn die Messfrequenz ω im linearen Bereich des Spulensystems liegt, also sehr viel kleiner als seine Resonanzfrequenz ist.

Mit

$$I_p = \frac{I}{1 - \omega^2 L_p C_p + i\omega R_p C_p} \tag{3.8}$$

folgt schließlich (unter Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung):

$$\begin{aligned} \Delta U &= i\omega I M_1 q_f \chi \left(1 + \omega^2 (L_p C_p + 2L_1 C_1) - i\omega (R_p C_p + R_1 C_1\right) \\ &= i\omega I M_1 q_f \chi A e^{i\phi} \\ &= ik\chi \quad , \\ \text{mit} \quad k &= \omega I M_1 q_f A e^{i\phi} \quad , \end{aligned} \tag{3.9}$$

wobei A und ϕ vom Spulensystem und der Frequenz ω abhängige Konstanten sind.

Der in bzw. außer Phase zum Strom $Ie^{i\phi}$ induzierte Anteil der Spannung $\Delta U = \Delta U' + i\Delta U''$ ist folglich proportional zum Imaginärteil χ'' bzw. Realteil χ' der Suszeptibilität.

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta U' + i\Delta U'' = i\chi = ik\chi' - k\chi'' \\ \Rightarrow \quad \chi' &= -\frac{\Delta U''}{k} \\ \chi'' &= \frac{\Delta U'}{k} \quad . \end{aligned} \tag{3.10}$$

Bei den Messungen wird die komplexe Suszeptibilität in Abhängigkeit vom statischen Magnetfeld bestimmt, in dem sich das Spulensystem und die Probe befinden.

Da bei den Messungen ein Vorwiderstand R mit der Anregungsspule in Reihe geschaltet ist die Anregungsspannung U statt des Stroms I gemessen wird, ergibt sich:

$$k = \omega I M_1 q_f A e^{i\phi} = \omega \frac{U}{Z} M_1 q_f A e^{i\phi} = \omega U M_1 q_f A e^{i\phi} B e^{i\psi} \quad , \tag{3.11}$$
$$\text{mit} \quad Z = R + \frac{1}{i\omega C_p + \frac{1}{R_p + i\omega L_p}} \quad \text{und} \quad B e^{i\psi} = \frac{1}{Z} \quad .$$

3.2. Messaufbau

Das Messsystem besteht aus einer supraleitenden Magnetspule in einem Kryostaten, einem Probenhalter mit dem Spulensystem aus Primär- und Sekundärspulen, einem Lock-In-Verstärker und anderer Messelektronik, deren Steuerung über einen PC mithilfe der Programmierumgebung HP-VEE erfolgt. Während der Messung sind der DC-Magnet und das Spulensystem mit der Probe komplett mit flüssigem Helium bedeckt. Der Aufbau ist in Abb. 3.3 schematisch dargestellt. Eine genauere Beschreibung der einzelnen Komponenten findet man in den folgenden Abschnitten.

3.2.1. Kryostat

Als Kryostat wird ein Heliumbadkryostat aus Glas mit etwa 5 L Inhalt (abzüglich des Volumens des Magneten u.ä.) eingesetzt, was bei 4,2 K einen Betrieb von etwa fünf Stunden ermöglicht. Er ist an ein einfaches Pumpsystem angeschlossen, mit dessen Hilfe das Heliumbad auf Temperaturen bis 1,6 K abgekühlt werden kann. Allerdings ist die Einstellung der Temperatur nur durch Einstellung der Pumpleistung von Hand über ein Feinventil möglich, da die Heliumverluste bei der Temperatursteuerung durch den eingebauten Heizer die möglichen Messzeiten zu stark verkürzen. Die Temperatur konnte bei Messungen unterhalb von 4,2 K auf etwa ±0,1 K konstant gehalten werden.

Die Überwachung der Badtemperatur erfolgt durch ein Ge-Thermometer und eine Kontrolleinheit (Lakeshore Cryotronics Temperature Controller, Model DRC 91C).

3.2.2. DC-Magnet

Zur Erzeugung des statischen Magnetfeldes wird eine Solenoidspule verwendet, die aus supraleitendem Draht (Nb_3Sn in Kupfermatix) gewickelt wurde. Die Wicklungen bestehen aus acht Lagen mit je 360 Windungen sowie zwei Zusatzspulen an den Stirnseiten, um die Homogenität zu verbessern. Die Feldkonstante in der Mitte des Magneten beträgt 29,53 $\frac{\mathrm{mT}}{\mathrm{A}}$. In einem radialem Abstand von

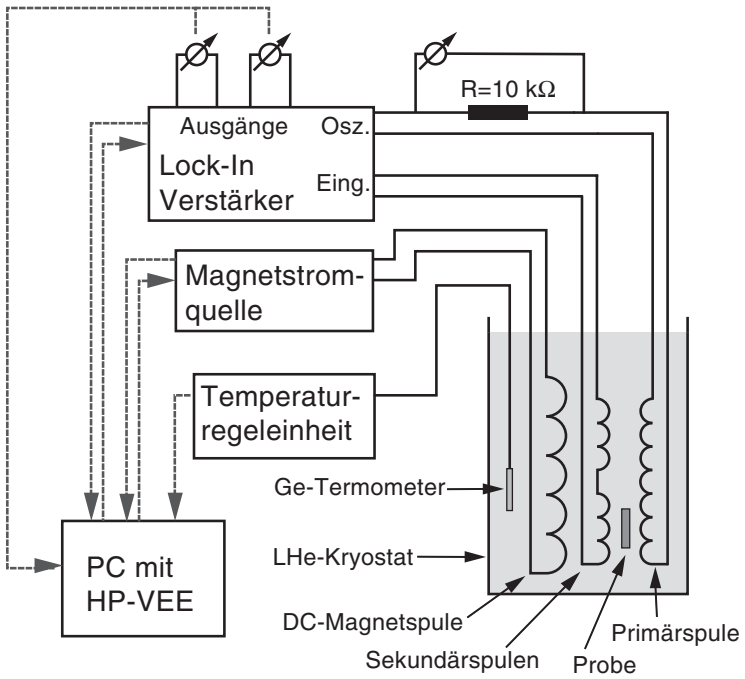


Abbildung 3.3.: Schema des Messaufbaus.

15 mm von der Magnetmitte fällt die Feldstärke um 0,2 %, in 10 mm axialem Abstand von der Magnetmitte konnte noch keine Abschwächung festgestellt werden. Nähere Angaben zum Magneten finden sich in [Fro84].

Zur Steuerung des Magneten wird eine Gleichstromquelle für supraleitende Magnete (Oxford Instruments, Intelligent Power Supply IPS 129-10) verwendet.

3.2.3. Spulensystem

Das Spulensystem besteht aus drei Spulen aus lackisoliertem Kupferdraht, die auf einen glasfaserverstärkten Teflonkern gewickelt wurden (s. Abb. 3.4). Die Primärspule mit einem Innendurchmesser von 8,9 mm und einer Länge von 34,5 mm ist zweilagig um die Sekundärspulen (die Mess- und die Referenzspule) gewickelt und besteht aus insgesamt 485 Windungen aus 0,1 mm starkem Kupferdraht. Die Sekundärspulen haben einen Innendurchmesser von 6,7 mm, eine Länge von 6 mm und einen Abstand von 10 mm untereinander. Sie bestehen aus je 1350 Windungen aus 0,05 mm starkem Kupferdraht. Dabei ist die Kompensationsspule gegensinnig zur Messspule gewickelt.

Die Pimärspule ist über einen 10 kΩ Vorwiderstand an den Oszillatorausgang des Lock-In-Verstärkers angeschlossen, während die Sekundärspulen in Reihe geschaltet und an den Messeingang des Verstärkers angeschlossen sind. Der Vorwiderstand dient dazu, den Strom durch die Primärspule zu begrenzen und ihn konstant zu halten, wenn sich der (Blind-)Widerstand der Spule ändert. Er ist bei

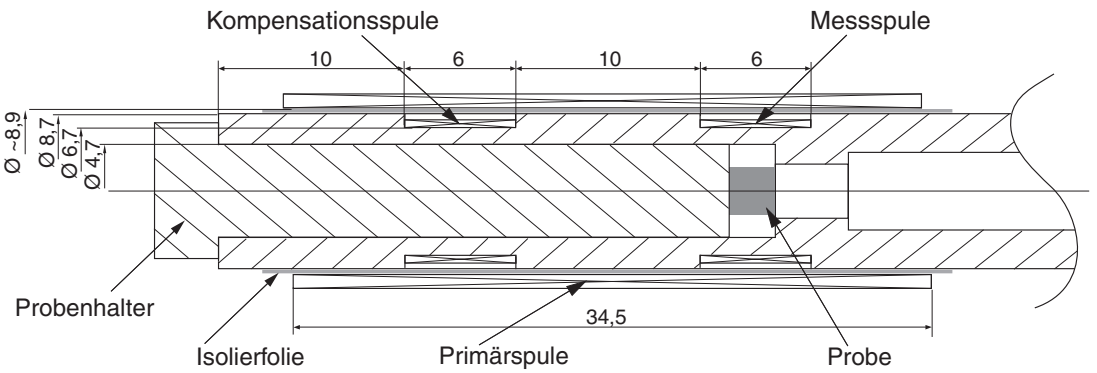


Abbildung 3.4.: Technische Zeichnung des Spulensystems, alle Längenangaben in mm.

Tabelle 3.1.: Kenndaten des verwendeten Spulensystems. Die Messungen der frequenzabhängigen Widerstände $Z(f)$ werden im Anhang A.2 gezeigt.

	Primärspule		Sekundärspule	
Länge	l_p	34,5 mm	l_s	6 mm
Radius	r_p	4,45 mm	r_s	3,85 mm
Drahtdurchmesser		0,1 mm		0,05 mm
Windungszahl	N_p	485	N_s	1350
		zweilagig		11-lagig
Volumen			V_s	279 mm^3
Widerstand bei 300 K inkl. Zuleitung	R_p	63, 2 Ω	R_s	325 Ω
Widerstand bei 4,2 K inkl. Zuleitung	R_p	32, 0 Ω	R_s	37, 0 Ω
Induktivität (berechnet)	L_p	470 μH	L_s	10, 7 mH
Kapazität (aus $Z(f)$)	C_p	1,2 nF	C_s	36 pF
Resonanzfrequenz (aus $Z(f)$)	f_p	213 kHz	f_s	260 kHz

den verwendeten Frequenzen groß gegen den Widerstand der Spule. Die Kenndaten der Spulen werden in Tabelle 3.1 gezeigt. Der Strom durch die Primärspule wird aus dem Spannungabfall über dem Vorwiderstand ermittelt.

Durch die Innenbohrung des Spulensystems ist der Probendurchmesser auf max. 4,7 mm und die Länge auf etwa 3 mm beschränkt. Längere Proben können jedoch mit einem anderen Probenhalter in der Kompensationsspule platziert werden. Dabei werden die Funktionen von Mess- und Kompensationsspule und dadurch z.T. die Vorzeichen der Messsignale vertauscht.

3.2.4. Messelektronik

Zur Erzeugung des Anregungssignals und zum Nachweis des induzierten Signals wird ein Lock-In-Verstärker (EG&G Princton Applied Research, Lock-In Amplifier Model 5302) eingesetzt. Die zum Oszillatorsignal phasengleich und um 90° phasenverschobenen Anteile des Eingangsignals werden auf zwei Digitalmultimeter (Prema, Modell 5000 DMM und 6000 DMM) gegeben, die über den PC ausgelesen werden.

Neben Frequenz und Amplitude des Anregungssignals wird am Lock-In-Verstärker die Empfindlichkeit (maximales Eingangssignal) eingestellt und werden Notch-Filter für 50 Hz und 100 Hz eingeschaltet, um eventuell vorhandene Netzeinstreuung zu unterdrücken. Diese Filter können allerdings erst bei Frequenzen größer als ca. 500 Hz verwendet werden, da sonst auch das Messsignal unterdrückt wird.

Alle Einstellungen und das Auslesen der Geräte werden über den PC vorgenommen. Dafür wurde ein vorhandenes HP-VEE Programm angepasst und erweitert.

3.3. Signalinterpretation und Kalibrierung

Zunächst werden die vom Lock-In Verstärker aufgenommenen Spannungswerte phasenverschoben. Dabei wird im Wesentlichen die Phasenverschiebung des Lock-In Verstärkers korrigiert. Die Phasenverschiebung durch die Blindwiderstände der Spulen sind vernachlässigbar klein (s. Tabelle 3.2).

Von den phasenkorrigierten Spannungswerten wird anschließend die Untergrundspannung abgezogen. Dieser Untergrund kann entweder durch Messungen ohne Probe in der Messspule bestimmt werden oder aus der Messung mit Probe. Für letzteres Verfahren wird angenommen, dass in der komplett supraleitenden Probe ($H < H_{c1}$) keine Verluste auftreten, also:

$$\chi'' = 0 \Rightarrow \Delta U' \stackrel{!}{=} 0 \quad , \tag{3.12}$$

und dass im normalleitenden Zustand ($H > H_{c3}$)

$$\chi' = 0 \Rightarrow \Delta U'' \stackrel{!}{=} 0 \tag{3.13}$$

Tabelle 3.2.: Proportionalitätskonstanten und Phasenverschiebungen aus Gleichung (3.10) und (3.11).

	A	ϕ	B	ψ
10 Hz	$1 + 5,3 \cdot 10^{-9}$	$-2,5 \cdot 10^{-6}$	$9,97 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}$	$-2,9 \cdot 10^{-10}$
100 Hz	$1 + 5,3 \cdot 10^{-7}$	$-2,5 \cdot 10^{-5}$	$9,97 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}$	$-2,9 \cdot 10^{-9}$
1 kHz	$1 + 5,3 \cdot 10^{-5}$	$-2,5 \cdot 10^{-4}$	$9,97 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}$	$-2,9 \cdot 10^{-8}$

gilt. Letztere Annahme ist nur gerechtfertigt, wenn der Skin-Effekt vernachlässigt werden kann, also die Skin-Tiefe größer ist als der Probenradius. Bei den hier verwendeten Proben gilt dies bei Frequenzen unter 70 Hz.

Da sich der Untergrund von Messungen bei 10 Hz von Messung zu Messung leicht verändert (anhängig vom Einbau der Probe), führt hier das zweite Verfahren zu besseren Ergebnissen. Bei höheren Frequenzen wird der Hintergrund für $\Delta U''$ (außer Phase) aus der Leermessung ermittelt und der Hintergrund für $\Delta U'$ (in Phase) aus der Messung der jeweiligen Probe. Da das Spulensystem zwischenzeitlich repariert werden musste, wurde der Hintergrund für Messungen vor und nach der Reparatur getrennt bestimmt.

Um absolute Werte von χ' und χ'' zu bestimmen, wird der reelle Proportionalitätsfaktor k aus Gleichung (3.10) aus den phasen- und hintergrundskorrigierten Spannungswerten unter der Annahme bestimmt, dass für $H < H_{c1}$ Die Suszeptibilität den Wert $\chi' = -1$ annimmt.

Für die Umrechnung und Korrektur der Daten wurde ein Matlab-Programm erstellt, das in Anhang A.3 aufgeführt ist.

3.3.1. Einfluss der Probenform

Wie schon in Abschnitt 2.2 erwähnt, führt eine vom langgestreckten Ellipsoid abweichende Probenform zu Feldverzerrungen und damit in der Probe (bzw. an ihrer Oberfläche) zu Magnetfeldern B_{int}, die vom angelegten Magnetfeld $B_{ext} = \mu_0 H$ abweichen. Dieses muss auch bei den gemessenen komplexen Suszeptibilitäten χ_{mess} berücksichtigt werden. Die internen (materialspezifischen) komplexen Suszeptibilitäten χ_{int} erhält man nach folgenden Formeln [GLT92]:

$$\begin{aligned} \chi_{int} &= \frac{\chi_{mess}}{1 - D \cdot \chi_{mess}} \\ \Rightarrow \quad \chi'_{int} &= \frac{\chi'_{mess} - D(\chi'^2_{mess} + \chi''^2_{mess})}{(1 - D\chi'_{mess})^2 + D^2\chi''^2_{mess}} \\ \chi''_{int} &= \frac{\chi''_{mess}}{(1 - D\chi'_{mess})^2 + D^2\chi''^2_{mess}} \quad , \end{aligned} \tag{3.14}$$

wobei D der Demagnetisierungsfaktor ist, der für $\chi_{int} = -1$ nach Gleichung (2.30) bestimmt werden kann.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass D von χ abhängt und mit dem zunehmenden Eindringen des Feldes ins Material verschwindet. Auf eine Verwendung der Gleichung (3.14) wird verzichtet, da die Veränderung von D mit steigendem Feld nicht bekannt ist. Die Umrechnung nach χ_{int} führt zwar zu einer Verzerrung der y-Achse der Messkurven, ändert die Lage der charakteristischen Punkte (Abschnitt 5.1), aus denen die kritischen Felder bestimmt werden, aber nicht. Da die hier verwendeten Proben eine einheitliche Geometrie haben, wird im Folgenden mit der gemessenen Suszeptibilität gearbeitet, die zur besseren Vergleichbarkeit auf $\chi' = -1$ für $H \ll H_{c1}$ normiert ist.

Der Demagnetisierungsfaktor wird nur bei der Ermittlung von H_{c1} berücksichtigt, sofern es nicht ausdrücklich anders erwähnt wird. Die Demagnetisierungsfaktoren für die chemisch gebeizten Proben liegt bei 0,359± 0,003 , für die elektropolierten Proben zwischen 0,326 und 0,355 .

4. Probenpräparation

4.1. Herstellung der Niobbleche

Für supraleitende Beschleunigungsresonatoren braucht man Niobbleche, die bei der Betriebstemperatur von 2 K eine möglichst gute Wärmeleitung besiten, damit Wärme, die auf der Innenseite des Hohlraumresonators entsteht, gut zur mit Helium gekühlten Außenseite abgeführt werden kann und die Temperaturerhöhung der Innenseite klein bleibt. Bei diesen tiefen Temperaturen wird die Wärmeleitung durch die (ungepaarten) Elektronen dominiert und diese werden, wie die Phononen, hauptsächlich an Fremdatomen gestreut. Daher wird für die Herstellung der Resonatoren Niob hoher Reinheit verwendet. Der Reinheitsgrad des Niobs wird allgemein durch den RRR-Wert (siehe Abschnitt 2.3) beschrieben. Die notwendige Reinheit wird durch mehrfaches Umschmelzen von Niobbarren mit geringem Tantalanteil in Vakuumöfen im Elektronenstrahlschmelzverfahren erreicht. Durch dieses Umschmelzen können vor allem die Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffanteile reduziert werden. Einige der für das Material für TESLA-Resonatoren maximal zulässigen Konzentrationen von Fremdatomen sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Die gereinigten Niobbarren werden durch Schmieden und Walzen in mehreren Schritten in 2,8 mm dicke Bleche umgeformt, wobei durch abtragende Oberflächenreinigung der Zwischenprodukte eine Verunreinigung des Niobs möglichst gut vermieden wird. Von den fertig gewalzten Blechen werden weitere ca. 5 μm durch chemisches Ätzen abgetragen und die Bleche dann für 1 - 2 Stunden in einem Vakuumofen bei $10^{-6} - 10^{-7}$ mbar und 700 - 800°C geglüht, um eine Rekristallisation zu ermöglichen und eine einheitliche Korngröße zu erreichen.

Tabelle 4.1.: Einige Technische Spezifikationen für das Niobmaterial der TESLA-Resonatoren, nach [BFR+01].

Verunreinigungen in ppm (wt)		Mechanische Eigenschaften	
Ta	≤ 500	RRR	≥ 300
O	≤ 10	Korngröße	$\approx 50\,\mu$m
N	≤ 10		
C	≤ 10		
H	≤ 2		

Aus diesen Blechen werden durch Tiefziehen Halbzellen geformt, die dann durch Elektronenstrahlschweißen zu ein- und mehrzelligen Resonatoren weiterverarbeitet werden. Für einen genauere Beschreibung der Resonatorfertigung sei z.B. auf [Aun00] verwiesen.

4.2. Oberflächenpräparation von Hohlraumresonatoren

Nach dem Zusammenbau der Resonatoren muss zunächst auf der Innenfläche die beschädigte Oberflächenschicht von 60 μm bis 100 μm abgetragen werden, um gute Hochfrequenzeigenschaften im supraleitenden Zustand zu erhalten. Zur Zeit wird am DESY hierzu das sogenannte „Buffered Chemical Polishing“ (gepuffertes chemisches Polieren, im Folgenden BCP), ein chemisches Beizverfahren verwendet, das in Abschnitt 4.3 näher beschrieben wird. Es werden hiermit zunächst 80 μm auf der Innenfläche und 30 μm auf der Außenfläche des Resonators abgetragen. Er wird dann mit Reinstwasser gespült und im Reinraum getrocknet. Es folgt ein zweistündiges Glühen bei 800°C in einem Vakuumofen (UHV, 10^{-6} mbar bis 10^{-7} mbar). Hierbei entweicht im Niob gelöster Wasserstoff und mechanische Spannungen aus vorherigen Bearbeitungsschritten können sich abbauen.

Nach einer weiteren Spülung mit Reinstwasser folgt eine zweite Hochtemperaturbehandlung in einem anderen Vakuumofen bei 1350°C – 1400°C. Um den Sauerstoff aus der Oxidschicht aufzunehmen und eine Oxidation durch das Restgas zu verhindern, wird hierbei eine dünne Titanschicht auf Innen- und Außenseite des Resonators aufgedampft. Da Titan ein stärkeres Gettermaterial als Niob ist, erreicht man hierdurch eine weitere Verringerung der Verunreinigungen im Niob. Der RRR-Wert des Materials erhöht sich dadurch auf über 500. Wieder werden durch BCP etwa 80 μm auf der Innenfläche und 30 μm auf der Außenfläche des Resonators abgetragen, um die aufgedampfte Titanschicht abzutragen und das Titan zu entfernen, das während der Behandlung entlang von Korngrenzen bis zu 60 μm ins Niob eindringt.

Nun werden die Zellen des Resonators durch leichtes mechanisches Verformen auf eine Resonanzfrequenz von 1,3 GHz abgestimmt. Es folgt ein letztes leichtes BCP von einigen Mikrometern und ein mehrmaliges Hochdruckspülen mit Reinstwasser. Nach der Trocknung in einem Reinraum der Klasse 10 kann der Resonator für erste Hochfrequenztests montiert werden.

Neben dem Abtragen der Oberfläche durch chemisches Beizen wird als zweites Verfahren für Niob-Resonatoren das sog. Elektropolieren verwendet, ein elektrochemisches Ätzverfahren, das in Abschnitt 4.4 näher beschrieben wird. Resonatoren, deren Innenflächen elektropoliert wurden, erzielen im Mittel signifikant höhere Beschleunigungsgradienten als chemisch geätzte.

Bei den Hochfrequenztests wird eine elektromagnetische Welle bei 1,3 GHz in

den auf 2 K gekühlten Resonator eingekoppelt und so eine stehende Welle im Resonator erzeugt. Dabei erreicht sehr gute Resonatoren einen Beschleunigungsgradienten von 30-40 MV/m. Dies entspricht bei der gegebenen Geometrie einem Magnetfeld von 125-165 mT auf der Innenfläche des Resonators im Bereich des Äquators, an dem die höchsten Magnetfelder auftreten. Wenn bei ersten Tests keine Anzeichen (z.B. Feldemission) von Verunreinigungen oder Beschädigungen der Resonators festzustellen sind, wird er bei 120°C für 48 Stunden getempert. Hierbei bleibt der Innenraum der Resonators unter Vakuum, während er von außen in einer Inertgas-Atmosphäre (N_2, He) erwärmt wird.

4.3. Chemisches Beizen: BCP

Die auf jeder Nioboberfläche natürlich entstehende Niobpentoxidschicht (Nb_2O_5) ist chemisch sehr stabil und wird nur von Flusssäure (HF) gelöst. Da die Nb_2O_5-Schicht das darunter liegende Niob schützt, ist HF für alle Formen des chemischen Ätzens von Niob notwendig. Elementares Niob wird aber von HF nur sehr langsam gelöst, so dass im Allgemeinen eine Mischung aus einer stark oxidierende Säure, z.B. Salpetersäure (HNO_3), und HF verwendet wird. Dabei oxidiert die Salpetersäure das Niob und die Flusssäure HF löst das entstandene Oxid. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt stark von der Konzentration und der Säuretemperatur ab. Da die Reaktion stark exotherm ist und dabei große Mengen Gas (Wasserstoff, nitrose Gase, HF) entstehen, wird Phosphorsäure (H_3PO_4) als Puffer zugesetzt, um den Verlauf der Reaktions zu verlangsamen und besser kontrollieren zu können.

Das am DESY verwendete Verfahren, das sogenannte „Buffered Chemical Polishing“ (BCP) arbeitet mit einer Säuremischung aus HF (48 %ig), HNO_3 (65 %ig) und H_3PO_4 (85 %ig) im Verhältnis 1:1:2. Für die Behandlung von Resonatoren wird diese Mischung durch die Resonatoren gepumpt und dabei auf 15°C gekühlt, was zusätzlich die Aufnahme von Wasserstoff ins Niob verringert. Es ergeben sich für dieses Verfahren Abtragraten von etwa 1 μm pro Minute. Bei der geringen Oberfläche der Proben in Verhältnis zum verwendeten Säurevolumen ist eine Kühlung hier nicht notwendig.

Nachteil dieses Verfahrens ist, dass das Material bevorzugt an den Korngrenzen abgetragen wird, wodurch sich eine größere Oberflächenrauigkeit ergibt, als dies beim Elektropolieren der Fall ist.

4.4. Elektropolieren

Neben dem BCP wird in der Resonatorpräperation auch das elektrolytische Polieren oder Elektropolieren (EP) verwendet. Dabei wird das Oxidieren des elementaren Niobs nicht mehr durch eine oxidierende Säure erreicht, sondern durch

elektrisches Anodisieren in wässriger Lösung; die in der Lösung enthaltene HF löst wieder das entstehende Oxid. Da an hervorstehenden Spitzen oder Kanten ein höhere elektrische Feldstärke entsteht, als an tiefer liegenden Bereichen, kommt es hier zu einer stärkeren Oxidation des Niobs und es ergibt sich Glättungseffekt während des Abtragens.

Der Aufbau zum Elektropolieren der Proben ist in Abb. 4.1 zu sehen, für eine genauere Beschreibung des Elektropolierens von Resonatoren sei auf [Lil01] verwiesen.

4.5. Präparation und Oberflächenbehandlung der verwendeten Proben

Die Proben, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, sind aus Randstücken von 2,8 mm dicken Blechen für die Resonatorproduktion hergestellt. Dabei wird je ein Blech der drei Hersteller W. C. Heraeus (Proben 1 bis 20), Tokio Denkai (Proben 21 bis 40) und Wah Chang (Proben 41 bis 60) verwendet. Aus diesen Blechen werden Zylinder mit einem Durchmesser von 2,8 mm elektroerodiert.

Die Proben werden nach einer Reinigung mit Reinstwasser zunächst einer BCP unterzogen, wobei 20 μm bis 30 μm abgetragen werden. Anschließend folgt ein 800°C Glühen im Vakuumofen (siehe oben) und ein weiterer Abtrag von 20 μm bis 30 μm durch BCP. Für eine Bestimmung des RRR-Wertes werden zusammen mit den Zylinderproben aus denselben Blechen präparierte, $2,8 \times 2,8 \times 29\,\mathrm{mm}^3$ große Proben verwendet. Die normalleitenden Widerstände bei Raumtemperatur und bei 4,2 K der Proben wurden von X. Singer in Vier-Punkt-Messungen bestimmt und ergeben RRR-Werte von 341 (Heraeus), 219 (Tokio Denkai) und 379 (Wah Chang) [Sin02].

Nach dieser Standardpräperation werden einzelne Proben weiteren Behandlungsschritten unterzogen. Einige Proben aller drei Hersteller werden für 48 Stunden unter Vakuum ($4 \cdot 10^{-7}$ mbar) bei einer Temperatur von 115°C bis 120°C getempert. Anfangs stand hierfür nur der DESY-Vakuumofen für die 800°C Glühung der Resonatoren zur Verfügung, so dass eine genauere Temperaturangabe nicht möglich war, da der Ofen nicht für diesen Temperaturbereich konstruiert wurde. Messungen an diesen Proben werden in Abschnitt 5.3.1 vorgestellt und mit Messungen an ungetemperten Proben verglichen.

Zum Tempern weiterer Proben bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlicher Dauer (siehe Abschnitt 5.3.4) wurde von E.-A. Knabbe eine Kristallheizung an einer vorhandenen Vakuumapparatur am Institut für Angewandten Physik der Universität Hamburg modifiziert. Mit einem Probenraum von 12 mm × 14 mm × 50 mm ist diese Heizung deutlich besser auf die Probengröße abgestimmt. Die Temperatur wird mit einem Fe-Konstantan-Thermoelement ge-

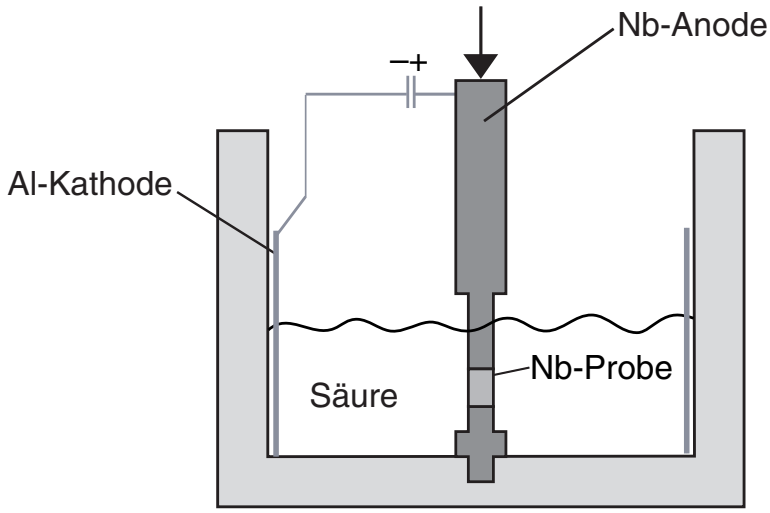


Abbildung 4.1.: Aufbau zur Elektropolitur der Proben.

messen und wurde durch Schmelzversuche an Indium (Schmelzpunkt 156,6°C) und In-Sn-Eutektikum (52 at.% In und 48 at.% Sn, Schmelzpunkt 118°C) auf ±1°C kalibriert [Kna03]. Die Proben werden bei einem Vakuum besser als 10^{-7} mbar innerhalb von ca. 1-2 Stunden von Raumtemperatur auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und die angegebene Temperzeit auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abschalten des Heizstroms kühlen sie innerhalb von ca. 1,5 Stunden auf unter 50°C ab.

Zum Vergleich wurden die zwei Proben in einem Ofen für Desorptionsmessungen am DESY getempert. Die Temperatur wird hier mit einem Platin-Widerstand (Pt100) gemessen. Das Vakuum ist mit $p < 3 \cdot 10^{-8}$ mbar besser als das der anderen Öfen, die Dauer des Aufheizens und Abkühlens liegt mit 7-10 Stunden deutlich höher. Ein Unterschied zwischen den in den beiden letzten Öfen getemperten Proben ist nicht feststellbar.

Bei allen Temperaturbehandlungen werden die Proben auf Niobblechen gelagert, um eine Verunreinigung durch andere Metalle zu vermeiden.

Zur Elektropolitur der Proben wird als Elektrolytlösung eine Mischung aus HF (40 %ig) und H_2SO_4 (96 %ig) im Verhältnis 1:9 verwendet, die angelegte Spannung beträgt ca. 17 V und wird auf ca. 14 V reduziert um die Reaktionsgeschwindigkeit zu verlangsamen, wenn die Elektrolyttemperatur 35°C erreicht. Diese Parameter entsprechen denen, die für die Elektropolitur von Resonatoren verwendet werden. Bei den Proben ergibt sich eine Abtragsrate von 0,5 μm/min bis 1 μm/min.

Im verwendeten Aufbau werden nur die Mantelflächen der Proben elektropoliert. Es kommt jedoch zu einer leichten Abrundung der Kanten.

5. Ergebnisse und Diskussion

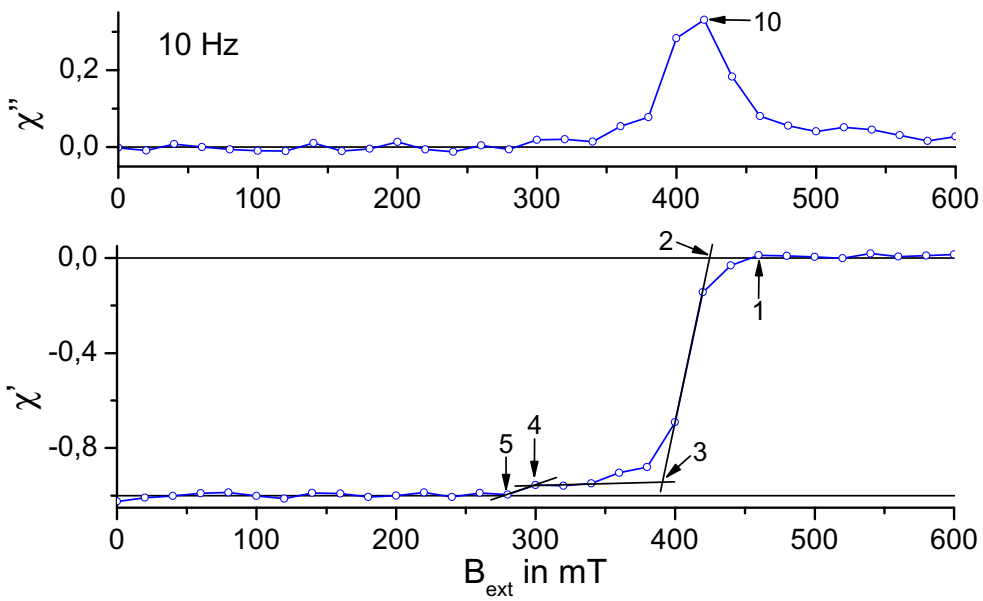
Im diesem Kapitel werden die Ergebnisse der einzelnen Messreihen vorgestellt. Zunächst werden an einem Messbeispiel (Abb. 5.1) charakteristische Punkte gezeigt und deren Bedeutung erläutert. In Abschnitt 5.2 werden Messungen gezeigt, die zur Ermittlung geeigneter Messparameter dienen. Abschnitt 5.3.1 zeigt Messungen an Proben von drei verschiedenen Niob-Herstellern nach der Standardpräparation und nach anschließendem Tempern im Vakuum für 48 Stunden bei ca. 120 °C. Einige der Proben wurden nach dem Tempern einer weiteren Oberflächenbeizung unterzogen, um die Dicke der vom Tempern beeinflussten Schicht zu untersuchen (Abschnitt 5.3.3). Bei den in Abschnitt 5.3.4 behandelten Proben wurden die Temperparameter (Temperatur und Dauer) variiert. Der Abschnitt 5.4 zeigt die Messungen an elektropolierten Proben vor und nach dem Tempern.

5.1. Erläuterung einer Beispielmessung

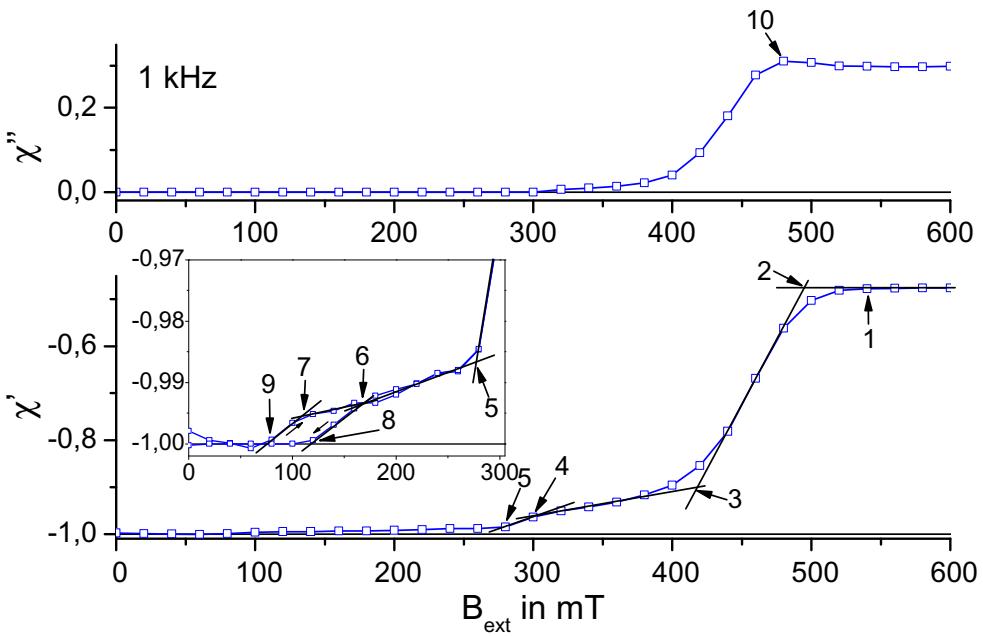
Abb. 5.1 zeigt Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität einer ungetemperten Probe bei 10 Hz und bei 1 kHz als Funktion des Magnetfeldes. Es ist zu erkennen, dass die Messkurven des Realteils bei bestimmten Werten des Magnetfeldes ihre Steigung deutlich ändern, während dazwischen annähernd lineare Bereiche liegen. Es ist also möglich, die Messkurven stückweise linear zu approximieren, wie es in der Abbildung dargestellt ist, und sie auf diese Weise zu charakterisieren. Die Feldwerte, bei denen sich die Geraden schneiden, werden für jede Messung als charakteristische Werte bestimmt. Zusätzlich werden noch das Feld, bei dem χ' seinen Wert im normalleitenden Bereich erreicht (Punkt 1), und das Feld, bei dem χ'' maximal ist (Punkt 10) hinzugenommen. Alle Messkurven ähneln sich in ihrem Verlauf, allerdings ist die Lage der charakterisierenden Feldwerte von der Behandlung der Proben abhängig. Eine vollständige Liste dieser Werte für alle Messungen findet sich in Anhang A.5.

Messungen bei 10 Hz zeigen von null bis ca. 280 mT einen flachen Verlauf von $\chi' \approx -1$ und dann einen Anstieg ab Punkt 5, der bei Punkt 4 wieder etwas flacher wird. Von Punkt 3 bis Punkt 2 steigt χ' steil auf etwa null an und bleibt dann konstant. Bei den Punkten 2 und 3 sind die Übergänge erkennbar abgerundet. Punkt 4 ist nicht bei allen Proben eindeutig zu definieren.

χ'' bleibt bei niedrigen Feldern zunächst konstant bei Null, steigt dann im Bereich des ersten Anstiegs von χ' (um Punkt 4) zunächst leicht an, dann steiler



(a)



(b)

Abbildung 5.1.: Beispielmessung der Suszeptibilität bei (a) 10 Hz und (b) 1 kHz jeweils bei 4,2 K und einer Wechselfeldamplitude von 5,1 μT (rms). Die Ziffern bezeichnen die charakteristischen Punkte der Messung, nähere Erläuterungen im Text.

auf seinen Maximalwert (Punkt 10) im Bereich des starken Anstiegs von χ' (Gerade von Punkt 3 nach Punkt 2) und fällt wieder auf eine konstantes Niveau, das größer als null ist. Bei einem Teil der Messungen treten neben dem Hauptmaximum kleinere Nebenmaxima auf.

Bei 1 kHz sind durch das geringere Rauschen auch bei niedrigen Feldestärken Details erkennbar (siehe Ausschnitt in Abb. 5.1, man beachte den geänderten Maßstab). Auch hier bleibt χ' bei von Null steigendem Feld zunächst konstant und steigt dann bei Punkt 9 an, diese Steigung wird bei Punkt 7 wieder etwas flacher, um dann nach weiteren leichten Änderungen der Steigung bei Punkt 5 deutlich steiler zu steigen. Wie bei der 10 Hz Messung wird die bei Punkt 4 wieder etwas flacher und bei Punkt 3 wieder deutlich steiler, allerdings steigt nicht bis auf Null sondern nur auf Werte um $-0,5$ und bleibt dann konstant. Bei Messungen mit fallendem Magnetfeld ergibt sich bis Punkt 6 ein identischer Verlauf, zwischen den Punkten 6 und 8 fällt χ' auf den Minimalwert und bleibt dann konstant. Der Punkt 6 bzw. 8 liegt dabei bei höheren Magnetfeldern als der Punkt 7 bzw. 9, es kommt hier also zu einer Hysterese. Die Punkte 7 und 8 sind nicht bei allen Proben eindeutig zu erkennen.

Die Entwicklung von χ'' ist hier ähnlich wie bei den 10 Hz Messungen, der Wert im normalleitenden Zustand bleibt allerdings fast auf dem Maximalwert.

Die gemessene Suszeptibilität hängt von den supraleitenden Eigenschaften der Probe ab, insbesondere von der Fähigkeit, supraleitende Abschirmströme zu tragen. Diese Eigenschaften werden durch das angelegte statische Magnetfeld beeinflusst. Solange das Magnetfeld vollständig aus der Probe verdrängt wird (Meissnerphase), beträgt die Suszeptibilität $\chi' = -1$. Zur ersten Abweichung von diesem Wert kommt es bei steigender Feldstärke, wenn das angelegte Magnetfeld den Wert $B = \frac{B_{FP}}{1-D}$ erreicht; Teil einer der Probe sehen hier aufgrund von Feldüberhöhungen also das Feld B_{FP} („First Penetration“). Durch Flusspinning liegt B_{FP} oberhalb von B_{c1}. Bei Messungen mit fallender Feldstärke kommt es nicht zur Feldüberhöhung (siehe Abschnitt 2.2), deshalb ist hier das Auftreten einer Hysterese zu beobachten. Bei fallender Feldstärke verzögert das Flusspinning die vollständige Verdrängung des Magnetflusses aus dem Supraleiter bis zu einem Feld von $B_{CE} \leq B_{c1}$ („Complete Expulsion“). Die durch das Flusspinning verursachte Differenz $B_{FP} - B_{CE} \approx 25 \pm 15\,\mathrm{mT}$ ist bei den durchgeführten Messungen gering und mit einen großen Fehler behaftet, deshalb wird im Folgenden daraus nur ein Wert für $B_{c1} \approx \frac{B_{FP}+B_{CE}}{2}$ abgeschätzt.

Oberhalb von B_{FP} dringen Flussschläuche zunächst an den Kanten der Zylinderprobe ein, d.h. die Probe geht im Bereich der Kanten von der Meissner-Phase in die Shubnikov-Phase. Da auch die Shubnikov-Phase supraleitend ist, wird das Wechselfeld weiterhin fast vollständig abgeschirmt und die gemessene Suszeptibilität ändert sich nur wenig. Es dringen nun dem steigendem Feld entsprechend Flussschläuche ein, bis das obere kritische Magnetfeld B_{c2} erreicht ist und das Innere der Probe normalleitend wird (bei Punkt 5). Es bleibt jedoch eine supraleitende Oberflächenschicht erhalten, die das Innere der Probe wei-

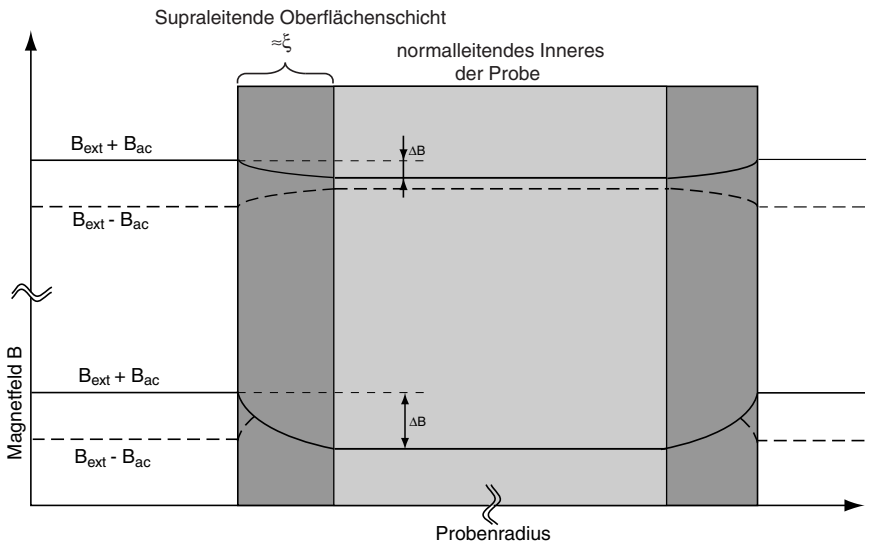


Abbildung 5.2.: Feldverlauf in der Oberflächenschicht für ein angelegtes Magnetfeld B_{ext} zwischen B_{c2} und Punkt 3 (unten) und für ein Feld zwischen Punkt 3 und B_{c3} (unten). Dargestellt ist jeweils der Feldverlauf zu den Zeitpunkten, in denen das sinusförmige B_{ac} Wechselfeld maximal und minimal ist.

ter gegen das Wechselfeld der Primärspule abschirmt (Abb. 5.2 (unten)). Mit weiter steigendem Magnetfeld sinkt die Cooperpaardichte. Dadurch wächst die Eindtingtiefe λ; die kritische Stromdichte der Oberflächenschicht und das Feld ΔB, dass die Oberflächenschicht abschirmen kann, sinken. Wenn $\Delta B/2$ kleiner wird als die Amplitude des Wechselfelds B_{ac}, wird dieses Wechselfeld nicht mehr vollständig abgeschirmt und und dringt in das (normalleitende) Innere der Probe ein (Abb. 5.2 (oben)). Dadurch steigt die gemessene Suszeptibilität stark an. Sie erreicht ihren Maximalwert, wenn die kritische Stomdichte auf null gesunken ist, also wenn die Oberflächensupraleitung beim Erreichen von B_{c3} zusammenbricht.

Bei höheren Frequenzen werden durch den normalleitenden Skineffekt Teile des Probeninneren abgeschirmt, so dass auch im vollständig normalleitenden Zustand die Suszeptibilität kleiner als null bleibt. Zur Abschätzung sei hier angenommen, dass das Feld bis zur Skintiefe δ unabgeschwächt eindringt, während tiefer liegende Bereiche vollständig abgeschirmt werden. Da die gemessene Suszeptibilität mit dem Probenvolumen V_P normiert wird, ergibt sich:

$$\chi'(B > B_{c3}) = \chi'(B = 0) \cdot \frac{V_{abges.}}{V_P} = -\frac{\pi(r-\delta)^2 h}{\pi r^2 h} = -\frac{(r-\delta)^2}{r^2} \quad , \qquad (5.1)$$

wobei $V_{abges.}$ das abgeschirmte Volumen, r der Probenradius und h die Probenhöhe sind. Für eine Frequenz von 1 kHz und RRR=300 erhält man $\delta = 0,35\,\text{mm}$ und damit $\chi'(B > B_{c3}) \approx -0,53$. Die genauere Rechnung nach Gleichung (2.52) führt zu niedrigeren Werten von $\chi'(B > B_{c3}) \approx -0,73$ (s. u). Die

bei 1 kHz gemessenen Werte liegen zwischen $-0,39$ und $-0,54$. Durch die Verluste der (normalen) Abschirmströme wird χ'' für Felder oberhalb B_{c3} größer als null.

Aus der Messung bei 10 Hz lassen sich also das obere kritische Magnetfeld B_{c2} der Probe (entspricht Punkt 5) und das kritische Oberflächenfeld B_{c3} (entspricht Punkt 1) ermitteln, während die Messung bei 1 kHz das untere kritische Feld B_{c1} (aus Punkt 9 mit dem Korrekturfaktor $(1 - D)$ und aus Punkt 8) und ebenfalls das obere kritische Feld B_{c2} liefert.

5.2. Vorbereitungsmessungen

Zur Ermittlung geeigneter Messparameter wurden Messungen mit verschiedenen Frequenzen und Amplituden des AC-Magnetfeldes und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

5.2.1. Messungen bei verschiedenen Anregungsfrequenzen

Bei Messungen bei 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz zeigte es sich, dass niedrige Frequenzen (10 Hz) stark durch mechanische Schwingungen gestört werden, so dass es auch bei langen Messzeiten nicht möglich ist, kleine Änderungen des Messsignals im Bereich um B_{c1} zu sehen. Für Messungen bei 100 Hz sind ebenfalls lange Messzeiten nötig (ca. 2 Stunden für eine Messung von 0-800 mT), die Signale sind dann aber auch unterhalb von B_{c2} rauscharm. Messungen bei 1 kHz können sehr viel schneller durchgeführt werden (ca. 35 Minuten für eine Messung von 0-800 mT). Abb. 5.3 zeigt gemessene Suszeptibilitäten bei 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz. Man erkennt im vergrößerten Ausschnitt gut die Abweichung der Suszeptibilität von -1 beim ersten Eindringen von Feld in die Probe und den deutlich stärkeren Anstieg bei B_{c2}.

Bei höheren Frequenzen kommt es zu einer Abschirmung des Magnetfeldes durch die normalleitenden Abschirmströme des Skin-Effekts. Dadurch bleibt die Suszeptibilität der Proben auch in DC-Feldern deutlich oberhalb von B_{c3} kleiner als null. Durch den Vergleich der oberhalb von B_{c3} gemessen Suszeptibilität mit der aus Gleichung (2.52) berechneten Suseptibilität eines normalleitenden Zylinders kann die Leitfähigkeit und damit RRR der Probe im normalleitenden Zustand bestimmt werden. Da eine falsche Normierung die absoluten Werte von χ' und χ'' verfälschen kann, werden die RRR-Werte aus dem Verhältnis χ''/χ' ermittelt. Die so ermittelten RRR-Werte von 80-170 liegen deutlich unter denen, die aus Vier-Punkt-Messungen an größeren Proben aus denselben Blechen ermittelt wurden (220-380, s. Abschnitt 4.5). Die Vier-Punkt-Messung mittelt über den gesamten Probenquerschnitt, während für die Wechselfeld-Suszeptometrie nur die Leitfähigkeit im Bereich der Skintiefe δ, bei 1 kHz etwa 0,3 mm, relevant ist. Daher resultiert der Unterschied zwischen den nach beiden Verfahren er-

mittelten Werten vermutlich aus oberflächennahen Verunreinigungen, die unter Umständen durch eine ungenügende Kühlung beim Elektroerodieren entstanden sind. Abbildung 5.4 zeigt die Abhängigkeit der Suszeptibilität eines Niobzylinders mit Radius $r = 1,3\,\mathrm{mm}$ bei einer Frequenz von 1 kHz vom RRR-Wert.

Es kann außerdem eine deutliche Verschiebung der Punkte 1, 2 und 10 zu höheren Feldern mit steigender Frequenz beobachtet werden, dadurch findet eine Verbreiterung des Übergangs zwischen Punkt 3 und Punkt 2 statt. Eine Erklärung dieser Frequenzabhängigkeit konnte in Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden.

Für die weiteren Untersuchungen wurden jeweils Messungen bei 10 Hz und bei 1 kHz gemacht, aus denen die kritischen Felder B_{c1}, B_{c2} und B_{c3} ermittelt wurden.

5.2.2. Messungen mit verschiedenen Anregungsamplituden

Wird eine hohe Amplitude des anregenden Wechselfeldes gewählt, findet der Übergang von Punkt 3 nach 2 bereits bei Feldern unterhalb von B_{c3} statt, da der Strom, der benötigt ist, um das Wechselfeld abzuschirmen, die kritische Stromdichte der Oberflächenschicht überschreitet. Bei entsprechend hohen Amplituden (bei ungetemperten BCP-Proben etwa $0,5\,\mathrm{mT}$ (rms) bei 5 K [CS03]) findet dieser Übergang kurz oberhalb von B_{c2} statt, erst bei hinreichend kleinen Amplituden werden Werte nahe bei B_{c3} erreicht.

Abb. 5.5 zeigt Messungen bei 10 Hz und verschiedenen Amplituden des Wechselfeldes. Für die folgenden Messungen wurde ein Feld von $5{,}1\,\mu\mathrm{T}$ (rms) gewählt, da der Übergang hinreichend nahe bei B_{c3} stattfindet und das induzierte Messsignal proportional zur Amplitude ist und daher bei niedrigeren Amplituden entsprechend abnimmt.

Die Oberflächenstromdichte J und (Volumen-)Stromdichte j der Abschirmströme lassen sich abschätzen, wenn man die zylindrische Probe oberhalb von H_{c3} als supraleitenden Hohlzylinder mit Durchmesser d, Höhe h und Wandstärke $a \ll d$ betrachtet. Um das Wechselfeld mit der Amplitude B_{ac} zu kompensieren, muss der in der Wand fließende Strom I_0 ein entsprechendes Gegenfeld erzeugen:

$$B_{ac} \approx \frac{\mu_0 I_0}{\sqrt{h^2+d^2}} \quad \Rightarrow \quad I_0 \approx \frac{B_{ac}\sqrt{h^2+d^2}}{\mu_0} \quad . \tag{5.2}$$

Damit gilt für die Amplituden des Abschirmstroms J_0 pro Längeneinheit und der Stromdichte j_0:

$$J_0 = \frac{I_0}{h} \approx \frac{B_{ac}\sqrt{h^2+d^2}}{\mu_0 h} \quad \text{und} \tag{5.3}$$

$$j_0 = \frac{I_0}{a \cdot h} \approx \frac{B_{ac}\sqrt{h^2+d^2}}{\mu_0 a h} \quad . \tag{5.4}$$

Mit der Geometrie der Proben $h \approx d$, der Amplitude des anregenden Felds $B_{ac} = \sqrt{2}\, B_{ac}(\mathrm{rms})$ und der Annahme, dass supraleitende Abschirmströme bis in

eine Tiefe von ξ fließen, also $a = \xi$, gilt:

$$J_0 \approx \frac{2\ B_{ac}(\text{rms})}{\mu_0} \quad \text{und} \tag{5.5}$$

$$j_0 \approx \frac{2\ B_{ac}(\text{rms})}{\mu_0 \xi} \quad . \tag{5.6}$$

Mit $\xi \approx 30\,\text{nm}$ erhält man für die Oberflächenstromdichte J_0 und die (Volumen-)Stromdichte j_0 in der Oberflächenschicht:

$$\begin{aligned} &J_0 \approx 0,08\,\tfrac{\text{A}}{\text{cm}}\,, \quad j_0 \approx 27\,\tfrac{\text{kA}}{\text{cm}^2} \quad \text{für} \quad B_{ac}(\text{rms}) = 5,1\,\mu\text{T} \quad \text{und} \\ &J_0 \approx 8,0\,\tfrac{\text{A}}{\text{cm}}\,, \quad j_0 \approx 2,7\,\tfrac{\text{MA}}{\text{cm}^2} \quad \text{für} \quad B_{ac}(\text{rms}) = 500\,\mu\text{T} \quad . \end{aligned} \tag{5.7}$$

Am Beginn des steilen Anstiegs (Punkt 3) übersteigt die Oberflächenstromdichte J_0 die kritische Oberflächenstromdichte J_c und das Innere des „Hohlzylinders“ wird nur noch teilweise abgeschirmt. Da dies (bei 5 K) bei $B_{ac}(\text{rms}) = 500\,\mu\text{T}$ in der Nähe von H_{c2} geschieht, entspricht die kritische Oberflächenstromdichte etwa $J_c \approx 8,0\,\frac{\text{A}}{\text{cm}}$. Nach Abrikosov [Abr65] gilt für die kritische Oberflächenstromdichte J_c:

$$J_c(\text{in A/cm}) = \frac{5\ H_{c,th}(\text{in Oe})}{3\sqrt{3\pi}\kappa} \left(1 - \frac{H}{H_{c3}}\right)^{3/2} \quad . \tag{5.8}$$

Daher sollte bei 100-fach kleinerer Anregung $B_{ac}(\text{rms}) = 5,1\,\mu\text{T}$ und entsprechend 100-fach kleinerem Strom der Übergang etwa bei

$$\frac{H}{H_{c3}} = 1 - \left(\frac{1}{100}\right)^{2/3} = 0,95 \tag{5.9}$$

geschehen.

Bei 10 Hz findet der Übergang an (ungetemperten und getemperten) BCP-Proben bei $H/H_{c3} = 0,83$ statt. Dies würde einem Exponenten $n = 2,5$ in Gleichung (5.10) entsprechen.

Messungen der Oberflächenströme an $Nb_{0,55}Ta_{0,45}$-Proben von R. V. Bellau [Bel66] zeigen eine Abbhängigkeit der Form

$$J_c \propto (H_0 - H)^n \quad , \tag{5.10}$$

mit $H_0 \approx H_{c3}$. Abrikosov [Abr65] berechnet einen theoretischen Wert von $n = 3/2$ (Gleichung (5.8)). Bellau ermittelt aus seinen Messungen Werte von $6 \geq n \geq 2$, dabei fällt n mit abnehmender Rauigkeit der Oberfläche. Die von Bellau bei 4,2 K gemessenen Werte für $J_c(H = H_{c2})$ liegen mit 1-5 A/cm etwa einen Faktor 20 unter den nach der Theorie erwarteten.

Der in Gleichung (5.7) abgeschätzte Wert für $J_c \approx 8\,\text{A/cm}$ ist um einen Faktor 12,5 kleiner als der nach Gleichung (5.8) berechnete ($J_c \approx 100\,\text{A/cm}$).

J. R. Hopkins und D. K. Finnemore [HF74] messen bei 8,34 K an Niob $J_c(H = H_{c2}) = 0,2\,\text{A/cm}$.

5.2.3. Messungen bei verschiedenen Temperaturen

Da im verwendeten Kryostaten die Temperatur nur bei 4,2 K und 1,6 K über die langen Messzeiten ausreichend konstant gehalten werden kann (s. Abschnitt 3.2.1), werden nur bei diesen Temperaturen Messungen durchgeführt. Die Messungen bei 1,6 K liefern jedoch wenig zusätzliche Informationen (siehe Abb. 5.6), so dass sie nur anfangs an einzelnen Proben durchgeführt wurden. Die gemessenen kritischen Felder B_{c1} und B_{c2} sind in Abb. 5.7 zeigen das nach den Gleichungen (2.1) und (2.17) erwartete Temperaturverhalten. Dieses Phasendiagramm zeigt auch den Vergleich mit anderen Messungen an den gleichen Niob-Proben [Saw02]. Die durchgezogenen Linien sind dabei Anpassungen nach den Gleichungen (2.1) und (2.17) und den Werten aus Tabelle 5.2.

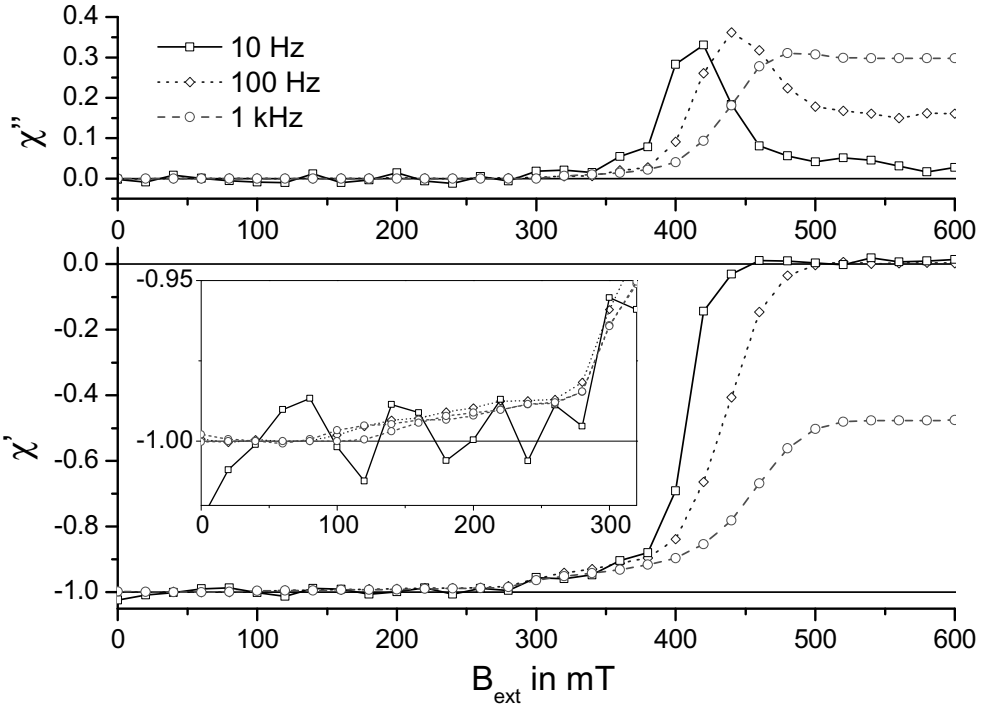


Abbildung 5.3.: Gemessene Suszeptibilität einer elektropolierten Probe bei 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

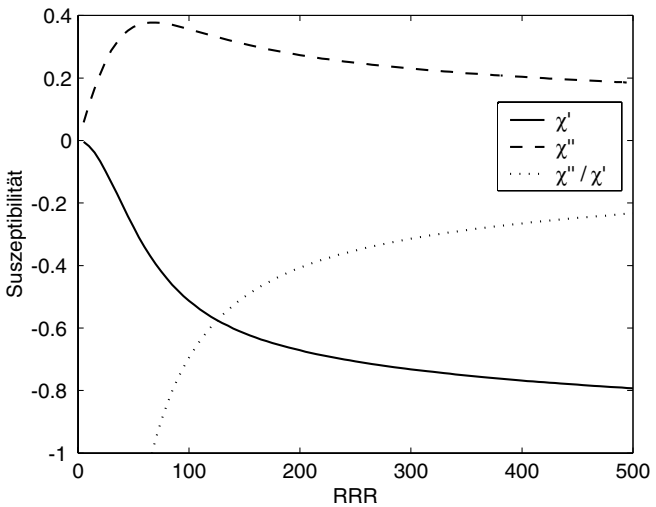


Abbildung 5.4.: Real- und Imaginärteil der Wechselfeld-Suszeptibilität eines Niobzylinders mit Radius $r = 1,3\,\mathrm{mm}$ in einem zur Achse parallelen Wechselfeld der Frequenz 1 kHz in Anhängigkeit von RRR.

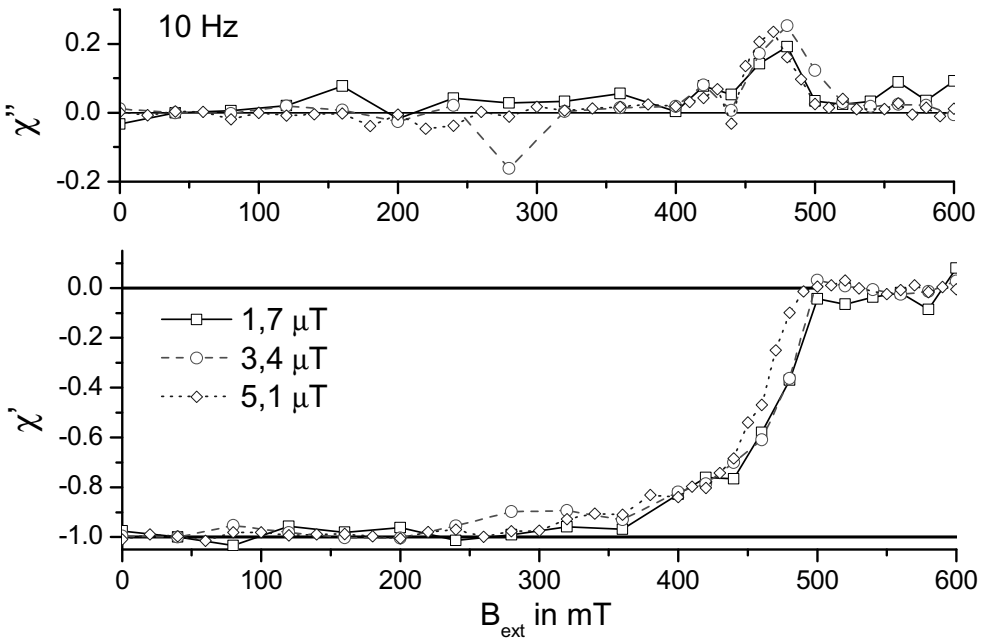


Abbildung 5.5.: Gemessene Suszeptibilität bei 10 Hz mit verschiedener Stärke des anregenden Wechselfelds (1,7 μT, 3,4 μT und 5,1 μT rms).

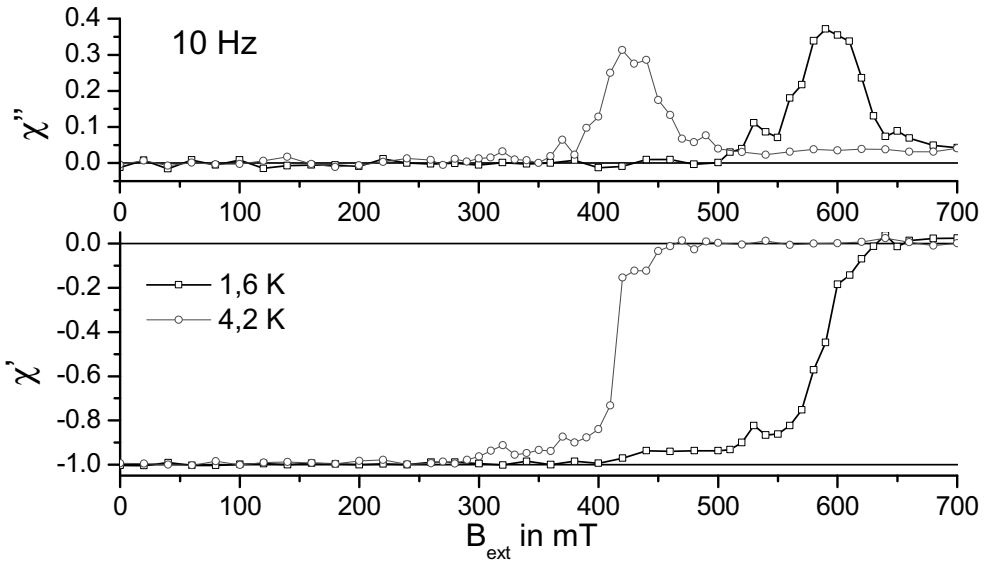


Abbildung 5.6.: Vergleichsmessung bei 4,2 K und 1,6 K.

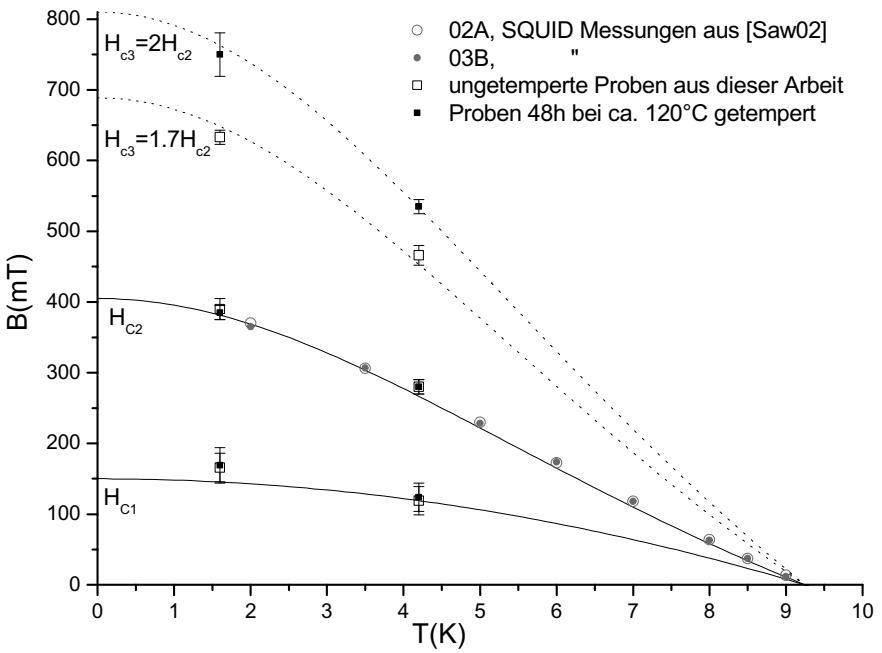


Abbildung 5.7.: Phasendiagramm mit den aus Suszeptibilitätsmessungen bestimmten kritischen Feldern und der Vergleich zu Magnetisierungsmessungen von L. von Sawilski [Saw02].

5.3. Chemisch gebeizte Proben

5.3.1. Ungetemperte Proben, Herstellervergleich

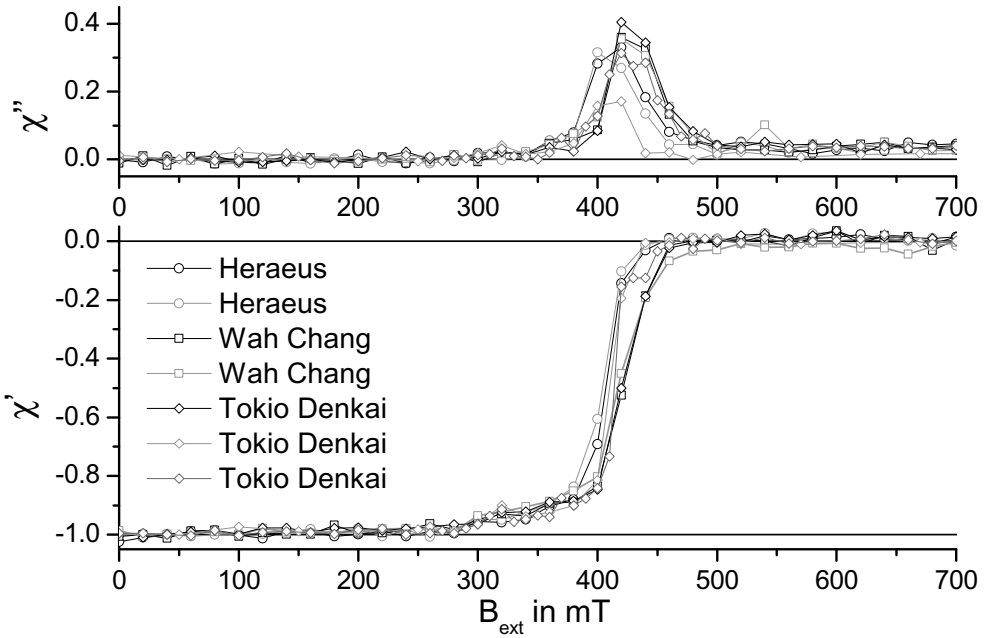


Abbildung 5.8.: Gemessene Suszeptibilität von ungetemperten Proben verschiedener Hersteller, Messung bei 10 Hz.

Es wurden zunächst je zwei bis drei ungetemperte Proben der drei verschiedenen Hersteller gemessen. Es konnten dabei keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben der verschiedenen Hersteller festgestellt werden (siehe Abb. 5.8 und Abb. A.1 in Anhang A.1).

Die kritischen Felder bei 4,2 K wurden als $B_{c1} = 119 \pm 10\,\mathrm{mT}$, $B_{c2} = 281 \pm 10\,\mathrm{mT}$ und $B_{c3} = 466 \pm 14\,\mathrm{mT}$ bestimmt; dies entspricht einem Quotienten $\frac{B_{c3}}{B_{c2}} = 1,66$ (s. auch Tabelle 5.1). Der Vergleich mit Literaturdaten für reines Niob (siehe Tabelle 2.1) zeigt ein niedrigeres B_{c1} und ein etwas höheres B_{c2} der Proben.

5.3.2. Effekt der Temperung bei etwa 120°C für 48 Stunden

Im Anschluss an diese Messungen wurden einige Proben im Vakuum für 48 Stunden bei etwa 115°C bis 120°C getempert. Da hierfür anfangs nur der DESY-Vakuumofen für die 800°C Glühung der Resonatoren zur Verfügung stand, ist eine genauere Temperaturangabe nicht möglich, weil der Ofen nicht für diese niedrigen Temperaturen ausgelegt ist. Für die Versuche zur Variation der Temperparameter (Abschnitt 5.3.4) wurde ein anderer Ofen verwendet (s. Abschnitt 4.5).

Die getemperten Proben zeigen keine Änderung der Suszeptibilitäten bei Feldern bis zu B_{c2} (siehe Abb. 5.9). Oberhalb von B_{c2} ist eine deutliche Verschiebung

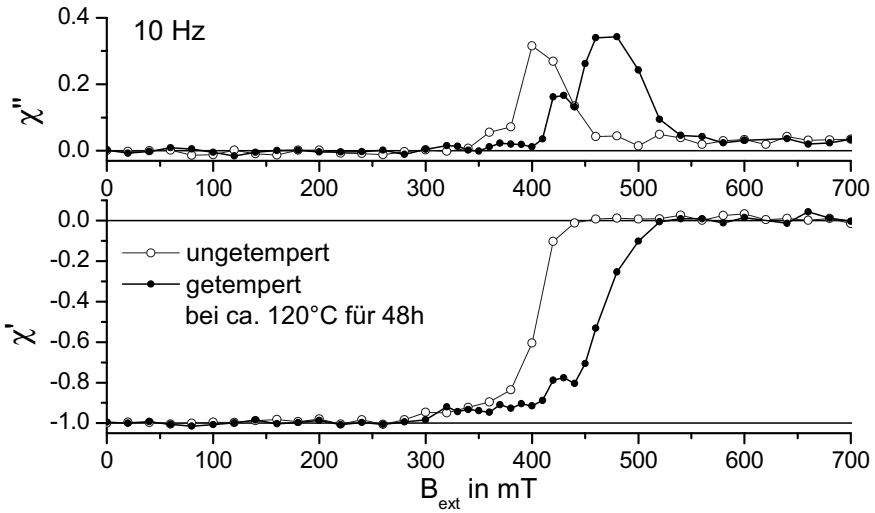


Abbildung 5.9.: Vergleich von getemperter und ungetemperten Probe, Messung bei 10 Hz und 4,2 K.

Tabelle 5.1.: Kritische Felder chemisch gebeizter Proben vor und nach Tempern für 48h bei ca. 115-120°C.

	T=4,2 K		T=1,6 K	
	ungetempert	getempert	ungetempert	getempert
B_{c1}	119 ± 15 mT	124 ± 17 mT	169 ± 20 mT	166 ± 15 mT
B_{c2}	281 ± 10 mT	288 ± 10 mT	384 ± 10 mT	385 ± 10 mT
B_{c3}	466 ± 14 mT	535 ± 14 mT	632 ± 10 mT	758 ± 31 mT
$\frac{B_{c3}}{B_{c2}}$	1,66	1,86	1,65	1,97

der charakteristischen Punkte zu höheren Feldern zu beobachten. Zusätzlich tritt bei der 10 Hz Messung eine Schulter bzw. ein kleiner Peak in Real- und Imaginärteil im Bereich von 420 mT bis 440 mT auf, er liegt damit genau im Bereich des steilen Anstiegs von χ' und des Maximalwertes von χ'' der ungetemperten Proben. Dieser Peak ist z.T. auch bei Messungen bei 1,6 K zu sehen und liegt hier bei 530 mT. Bei 1 kHz ist dieser zusätzliche Peak nicht zu beobachten.

Die für die getemperten Proben ermittelten kritischen Felder (Tabelle 5.1) bei 4,2 K liegen bei $B_{c1} = 124 \pm 17$ mT, $B_{c2} = 288 \pm 10$ mT und $B_{c3} = 535 \pm 14$ mT. B_{c3} liegt also im Vergleich mit den ungetemperten Proben um 69 mT oder 15% höher. Für 1,6 K ergeben sich $B_{c1} = 166 \pm 15$ mT, $B_{c2} = 385 \pm 10$ mT und $B_{c3} = 758 \pm 31$ mT. Dies entspricht einer Erhöhung von B_{c3} um 129 mT oder 20%.

Das Phasendiagramm in Abb. 5.7 zeigt diese Werte im Vergleich mit Ergebnissen aus Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen, die L. von Sawilski [Saw02] an denselben Proben mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers durch-

Tabelle 5.2.: Materialparameter für die supraleitenden Eigenschaften der Proben 02A (ungetempert) und 03B (getempert bei ≈120°C, 48h), ermittelt aus Magnetisierungsmessungen, nach [Saw02, CS03].

T_c	9,26 K
$B_{c,th}(0)$	171 mT
$B_{c1}(0)$	150 mT
$B_{c2}(0)$	405 mT
κ	1,71 nm
RRR	300 ± 50
ξ_{GL}	28,6 nm
$j_c(0,0)$	$23 \pm 10\, {}^{kA}/_{\mathrm{cm}^2}$

geführt hat. Die in dieser Arbeit bestimmten kritischen Felder stimmen gut mit denen von L. von Sawilski bestimmten überein. Die Proben B bzw. Bb in [Saw02] entsprechen den Proben 02A bzw. 03B dieser Arbeit. Einige der von L. von. Sawilski bestimmten Parameter für diese Proben sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Eine Änderung von B_{c1} und B_{c2} der Oberflächenschicht kann in den hier vorgestellten Messungen nicht beobachtet werden, da das Volumen dieser Schicht im Vergleich zum restlichen Volumen der Probe verschwindend gering ist. Wenn das Innere der Probe jedoch normalleitend ist und supraleitende Abschirmströme nur noch in einer Oberflächenschicht der Größenordnung der Kohärenzlänge ξ fließen, ist die Messung auch für eine Veränderung der Eigenschaften in dieser Schicht sensitiv. Ein Effekt des Temperns kann durch Messungen bei Feldern oberhalb von B_{c2} deutlich beobachtet werden.

Unter der Annahme, dass B_{c3} proportional zur oberen kritischen Feldstärke der Oberflächenschicht B_{c2}^S ist, lässt sich B_{c2}^S ermitteln:

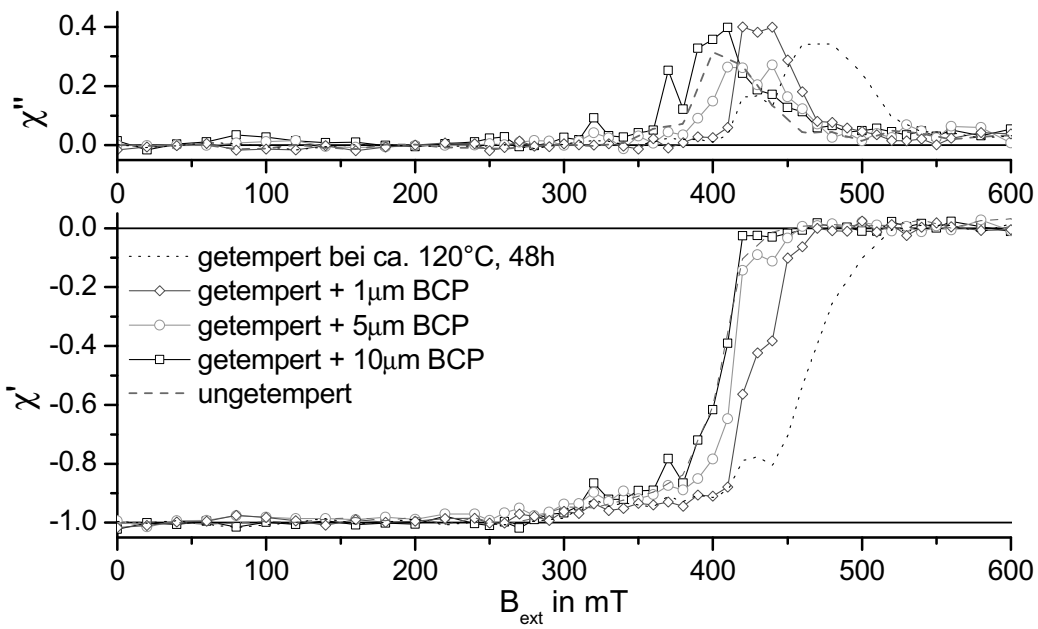
$$B_{c2}^S = {}^{B_{c3}}/_{1{,}66} \quad . \tag{5.11}$$

Dabei wird der Faktor ${}^{B_{c3}}/_{B_{c2}} = 1,66$ verwendet, der aus Messungen an ungetemperten Proben ermittelt wurde.

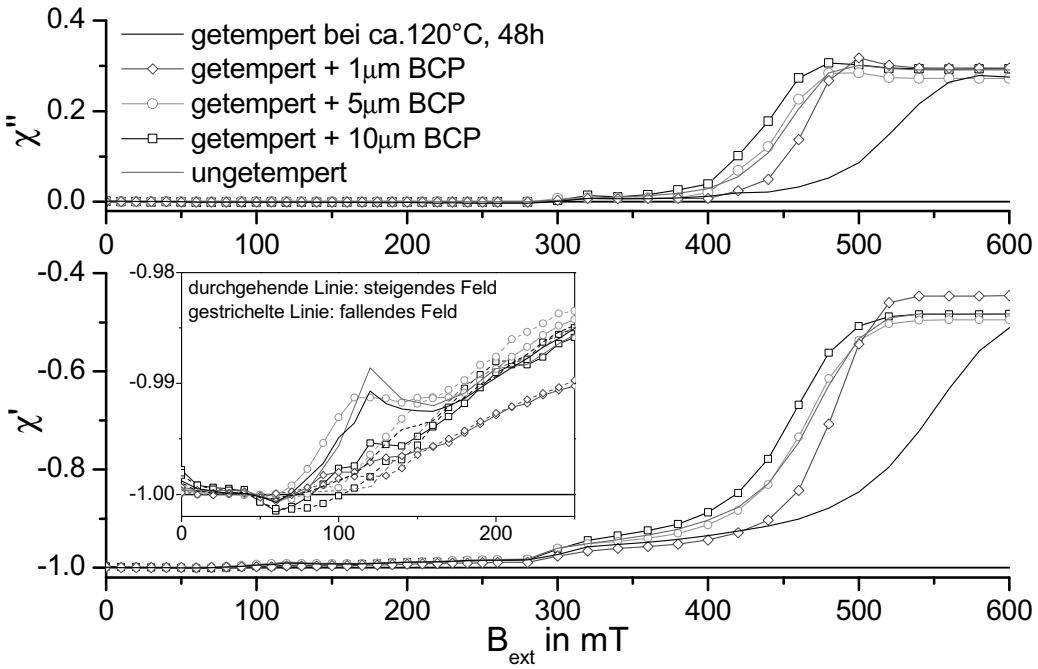
5.3.3. Veränderung getemperter Proben durch ein erneutes BCP

Zur Überprüfung der Annahme, dass nur die Oberfläche der Probe durch das Tempern beeinflusst wird, wurden einige Proben nach dem Tempern einer weiteren BCP-Behandlung unterzogen und einige Mikrometer an der Oberfläche abgetragen. Abb. 5.10 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen im Vergleich mit einer ungetemperten und einer getemperten Probe.

Bereits nach 5 μm Abtrag liegen die Ergebnisse im Bereich der Streuung der Messungen an ungetemperten Proben.



(a)



(b)

Abbildung 5.10.: Gemessene Suszeptibilität von getemperten Proben nach erneutem BCP. Die Messungen wurden an unterschiedlichen Proben durchgeführt, Messung bei (a) 10 Hz und (b) 1 kHz.

Die Probe mit 1 μm Abtrag liegt bei etwas höheren Feldern als die ungetemperten, ist aber gegenüber der getemperten Probe deutlich zu kleineren Feldern verschoben. Das gegenüber der ungetemperten Proben abweichende Verhalten dieser Probe ist vermutlich auf ungleichmäßigen Abtrag zurückzuführen und nicht auf einen Einfluss des Temperns auf Schichten tiefer als 1 μm, da bei einer für diesen Abtrag benötigten Ätzzeit von nur ca. 30 s ein gleichmäßiger Abtrag nicht gewährleistet werden kann.

5.3.4. Variation der Temperzeiten und -temperaturen

Um den Einfluss von Temperzeit und -temperatur zu untersuchen wurden Proben bei 100°C, 123°C und 144°C für jeweils 24, 48 und 96 Stunden und zusätzlich bei 144°C für 32 und 192 Stunden getempert. Die Ergebnisse der Messungen dieser Proben bei 10 Hz zeigt Abb. 5.11 und 5.12, die Messungen bei 1 kHz finden sich im Anhang (Abb. A.2 und A.3).

Mit längeren Temperzeiten und höheren Temperaturen verschiebt sich der steile Anstieg der Suszeptibilität zu höheren Feldstärken, d. h. der Abschirmstrom überschreitet erst später die kritische Oberfächenstrondichte J_c. Auch der Zusammenbruch der Oberflächensupraleitung bei B_{c3} findet erst bei höheren Feldern statt. Bei 144°C scheint nach ca. 32 Stunden eine maximale Verschiebung erreicht zu sein (Abb. 5.16). Bei Temperung von 96 und 182 Stunden bei 144°C kommt es zu einer geringeren Verschiebung als nach 32 und 48 Stunden. Die Unterschiede von B_{c3} zwischen den bei 32/48 Stunden und den bei 96/182 Stunden getemperten Proben sind dabei allerdings zu gering, um aus den Daten sicher gefolgert zu werden.

Der oben erwähnte zusätzliche Peak von χ' und χ'' um 430 mT ist bei allen 10 Hz Messungen zu sehen. Er nimmt in seiner Höhe mit steigenden Temperzeiten und -temperaturen deutlich ab.

Die Hysterese der 1 kHz Messungen um B_{c1} wird vom Tempern nicht sichtbar beeinflusst. Als Maß hierfür kann das Integral über die Differenz von χ' bei steigendem Feld und fallendem Feld

$$I_{Hysterese} = \int_{40\,\mathrm{mT}}^{190\,\mathrm{mT}} \left[\chi'_{up}(B_{ext}) - \chi'_{down}\,(B_{ext})\right]\,\mathrm{d}B_{ext} \tag{5.12}$$

genommen werden, die Grenzen wurden dabei so gewählt, dass der gesamte Bereich der Hysterese bei allen Messungen eingeschlossen ist. $I_{Hysterese}$ beträgt für die untemperten BCP Proben $0,23 \pm 0,10$ mT und für die getemperten $0,17 \pm 0,08$ mT.

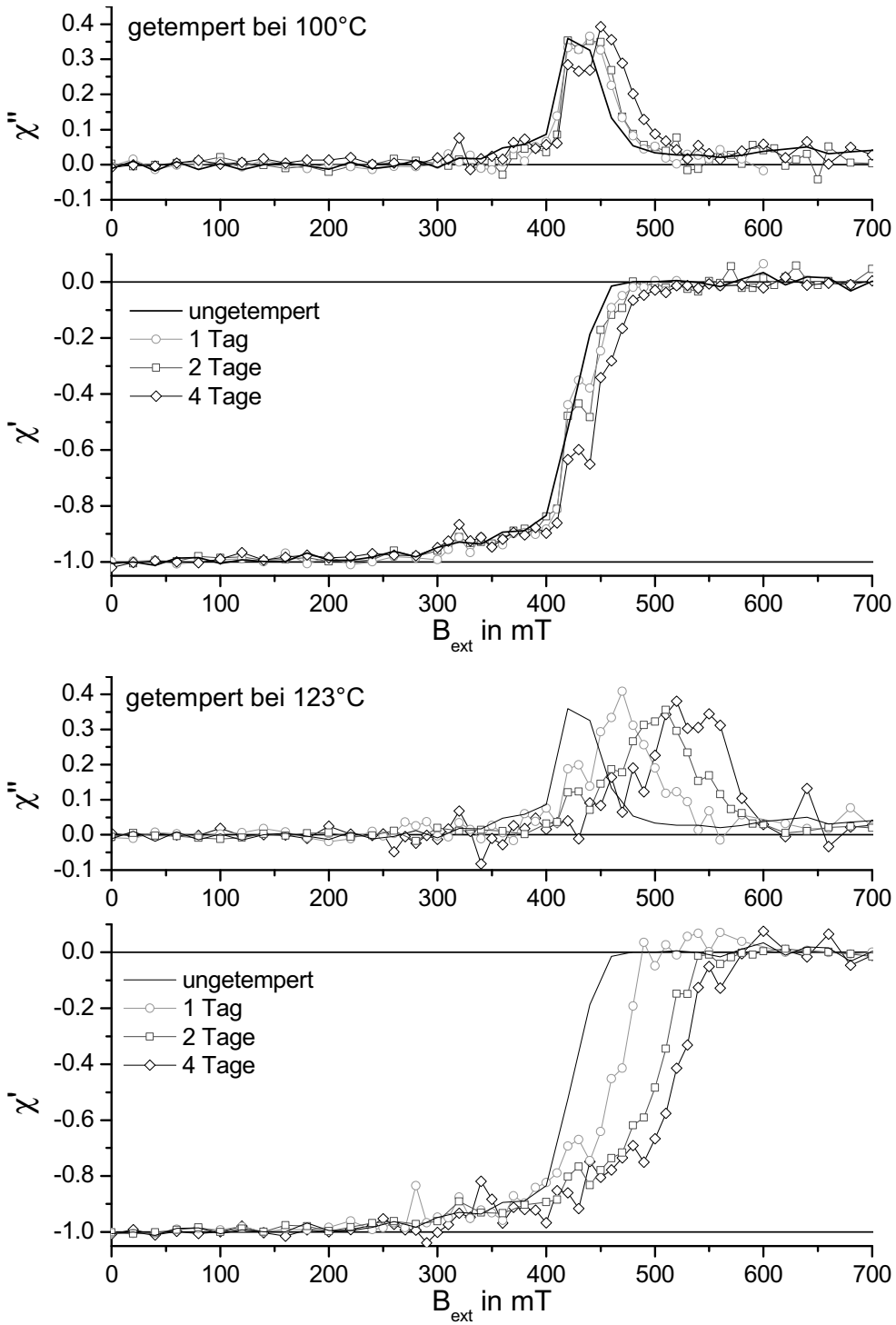


Abbildung 5.11.: Gemessene Suszeptibilität von bei (oben) 100°C und (unten) 123°C getemperten Proben, Messung bei 10 Hz und 4,2 K.

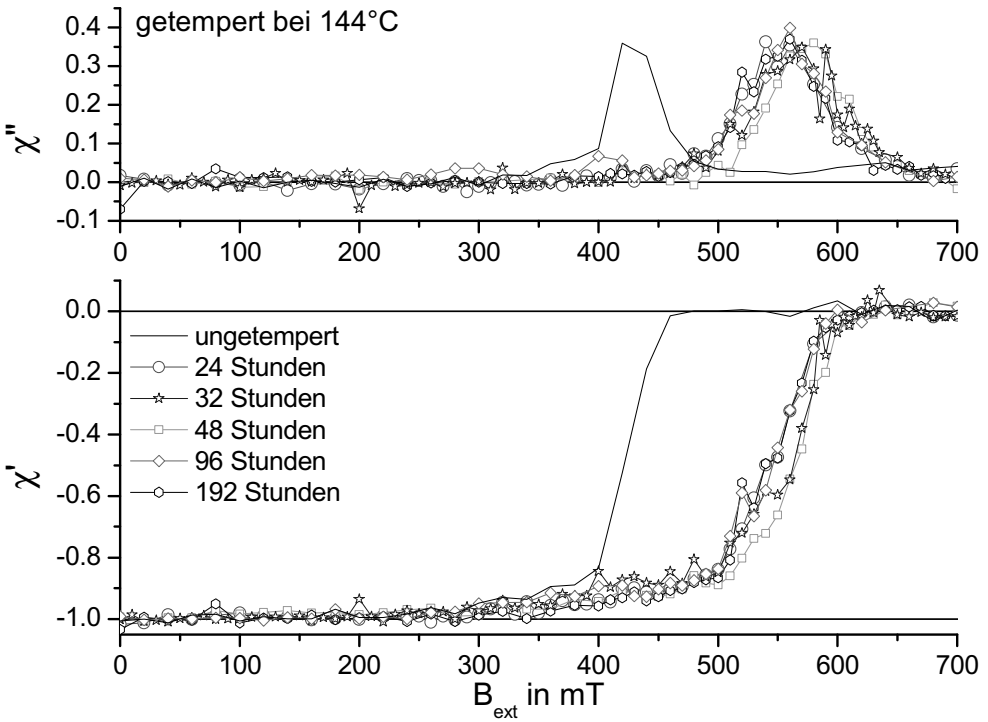


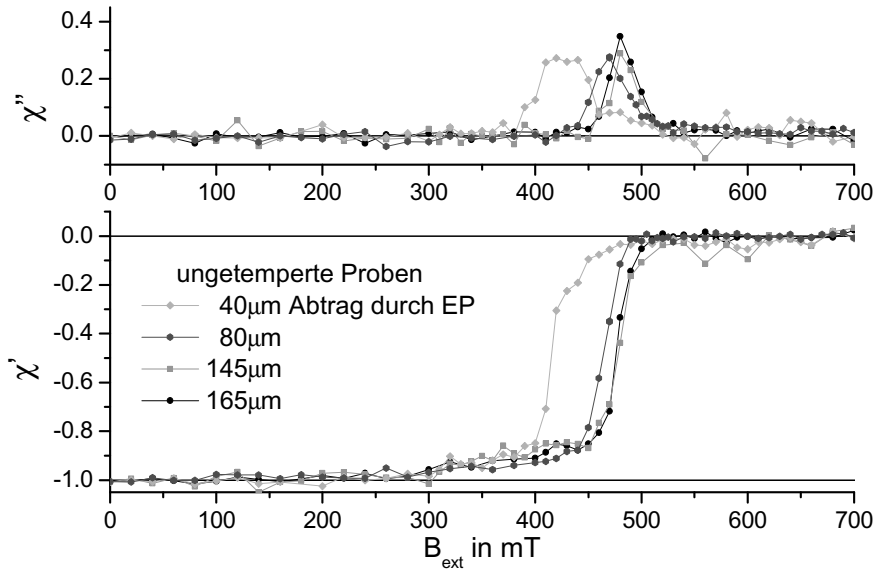
Abbildung 5.12.: Gemessene Suszeptibilität von bei 144°C getemperten Proben, Messung bei 10 Hz und 4,2 K.

5.4. Elektropolierte Proben

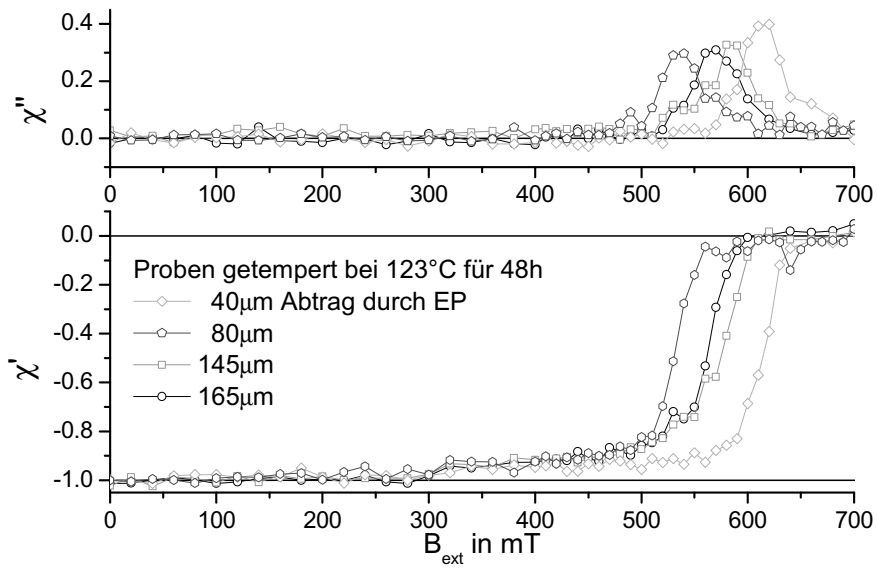
Die Messungen an elektropolierten ungetemperten Proben sind in Abb. 5.13 dargestellt. Während 40 μm Abtrag durch EP keine signifikante Verschiebung des Übergangs zur Normalleitung bewirkt, ist dies bei 80 μm Abtrag deutlich zu sehen. Bei einem Abtrag von 145 μm bzw. 165 μm ist der Übergang zu noch etwas höheren Feldstärken verschoben. B_{c3} liegt bei letzteren drei Proben bei 510 mT (80 μm) und 520 mT (145 μm bzw. 165 μm). Daraus ergibt sich ein Faktor $^{B_{c3}}/_{B_{c2}} = 1,82 \pm 0,06$.

Im Bereich von B_{c1} ist im Unterschied zu den BCP-Proben bei fast keiner der Proben eine deutliche Hysterese zu beobachten, nur die Probe mit 40 μm Abtrag zeigt ein Verhalten, das dem der BCP-Proben gleicht (Abb. 5.14). $I_{Hysterese}$ für die elektropolierten Proben (ungetempert und getempert) beträgt $-0,04 \pm 0,10$ mT. Ein Vergleich mit den BCP-Proben zeigt, dass die Kurve bei steigendem Feld durch die Elektropolitur zur Kurve bei fallendem Feld verschoben wird.

Nach Tempern bei 123°C für 48 Stunden zeigen auch die elektropolierten Proben einen Anstieg von B_{c3}, der mit 50 mT bis 80 mT mit dem Anstieg von B_{c3} der BCP-Proben vergleichbar ist, allerdings ausgehend von den von den schon höheren Werten der ungetemperten elektropolierten Proben. Eine Ausnahme bildet hier die Probe mit 40 μm Abtrag, deren B_{c3} von 480 mT auf 620 mT ansteigt,

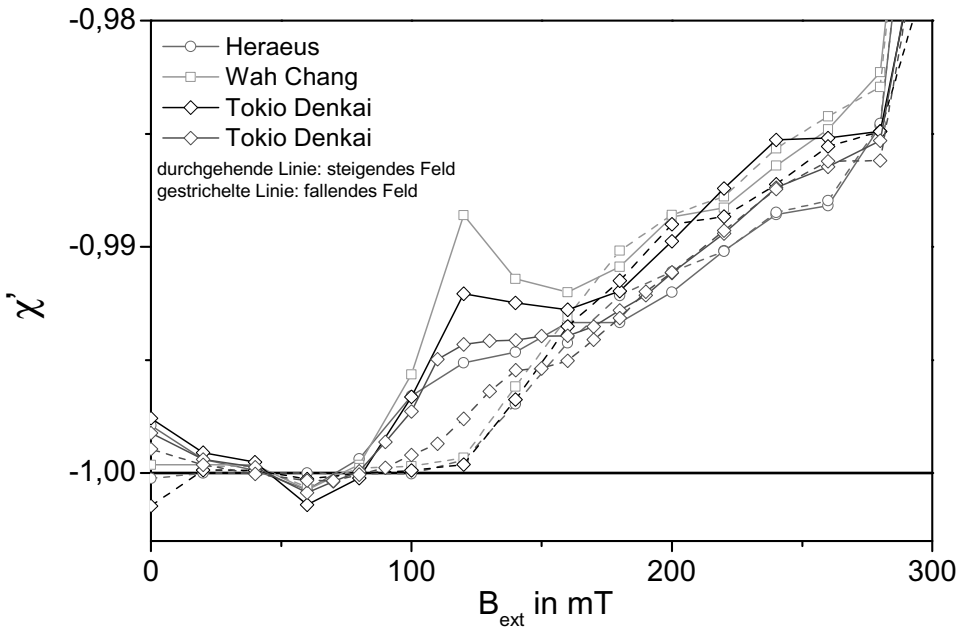


(a)

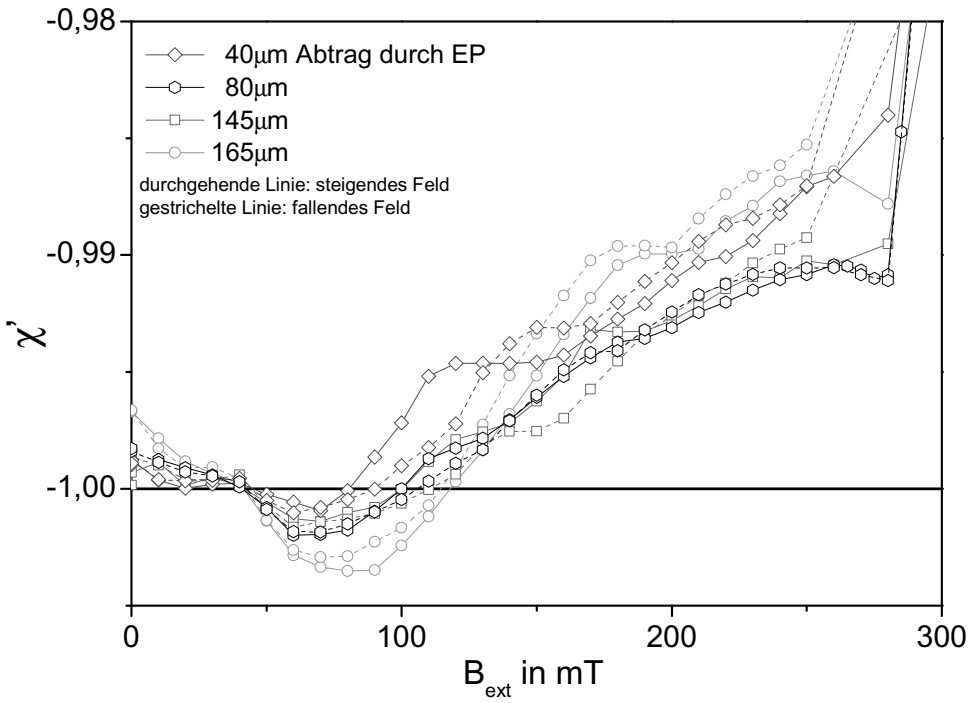


(b)

Abbildung 5.13.: Gemessene Suszeptibilität von elektropolierten Proben, (a) vor und (b) nach einer Temperung bei 123°C für 48 Stunden, Messung bei 10 Hz.



(a)



(b)

Abbildung 5.14.: Gemessene Suszeptibilität von BCP (a) und elektropolierten (b) Proben im Bereich der Hysterese. Messung bei 1 kHz.

also um 140 mT.

Bei der Elektropolitur von zwei Proben stieg die Temperatur des Säurebads stark an (bis auf 64°C), weil der Anodisierstrom zu hoch eingestellt war. Dies führt zu sehr viel höheren Abtragraten, einer höheren Oberflächenrauigkeit und einer vermehrten Einlagerung von Wasserstoff. Bei beiden Proben wurde etwa 200 μm abgetragen. Die Messungen zeigen bei beiden einen weniger steilen Übergang von χ' und einen früheren Anstieg von χ'' (siehe Abb. A.4 im Anhang).

5.5. Änderung der Oberflächenschicht der Proben durch das Tempern

Es ist vorgeschlagen worden, den Effekt des Temperns bei niedrigen Temperaturen auf die Eigenschaften von Niobresonatoren durch die Diffusion von Sauerstoff aus der Oxidschicht bzw. aus dem mit Sauerstoff angereicherten Niob direkt unter des Oxidschicht in das tiefer liegende Niob zu erklären [SK99, Kne99, BCR01, Saf01]. Deshalb werden hier die Ergebnisse unter dem Aspekt der Sauerstoffdiffusion betrachtet.

Abb. 5.15(b) und 5.15(d) zeigt die Sauerstoffverteilung nach beiden in Abschnitt 2.5 vorgestellten Modellen für eine Tempertemperatur von 123°C und verschiedene Zeiten.

Unter der Annahme, dass der Effekt des Temperns ausschließlich auf die Diffusion von im Niob gelösten Sauerstoff zurückzuführen ist, können alle Kombinationen aus Tempertemperatur T_n und Temperzeit t_n auf eine äquivalente Temperzeit t_{ref} bei einer Referenztemperatur T_{ref} normiert werden. Mit

$$t_n D(T_n) \stackrel{!}{=} t_{ref} D(T_{ref}) \quad \Rightarrow \quad t_{ref} = t_n \exp\left(\frac{(T_{ref} - T_n)13415\,\mathrm{K}}{T_n T_{ref}}\right) \tag{5.13}$$

erhält man für eine Tempertemperatur von 100°C einen Faktor von 0,125 und für 144°C einen Faktor von 5,5 um die Temperzeiten bei diesen Temperaturen auf eine Referenztemperatur von $T_{ref} = 123\,^{\circ}\mathrm{C}$ zu normieren. Abb. 5.16 zeigt die Entwicklung der charakteristischen Punkte um B_{c3} der bei 100°C, 123°C und 144°C getemperten Proben in dieser Normierung.

Mit längeren Temperzeiten und höheren Temperaturen erhöht sich B_{c3} und der steile Anstieg von χ' verschiebt sich zu höheren Feldern, d.h. der zum Abschirmen der Wechselfeldes benötigte Strom überschreitet die kritische Oberflächenstromdichte erst bei höheren Feldern.

Die Verteilung des Sauerstoffs aus einer dünnen Schicht d von etwa 2-4 nm (Abb. 2.19) – damit ist sie sehr viel dünner als $\xi \approx 30 - 40\,\mathrm{nm}$ – durch Diffusion auf eine Schicht größer als ξ kann dieses Verhalten für lange Temperzeiten bei hohen Temperaturen nicht erklären. Bei niedrigen Temperaturen und kurzen Zeiten kann zwar eine Verschiebung des Anstiegs von χ' zu höheren Feldern,

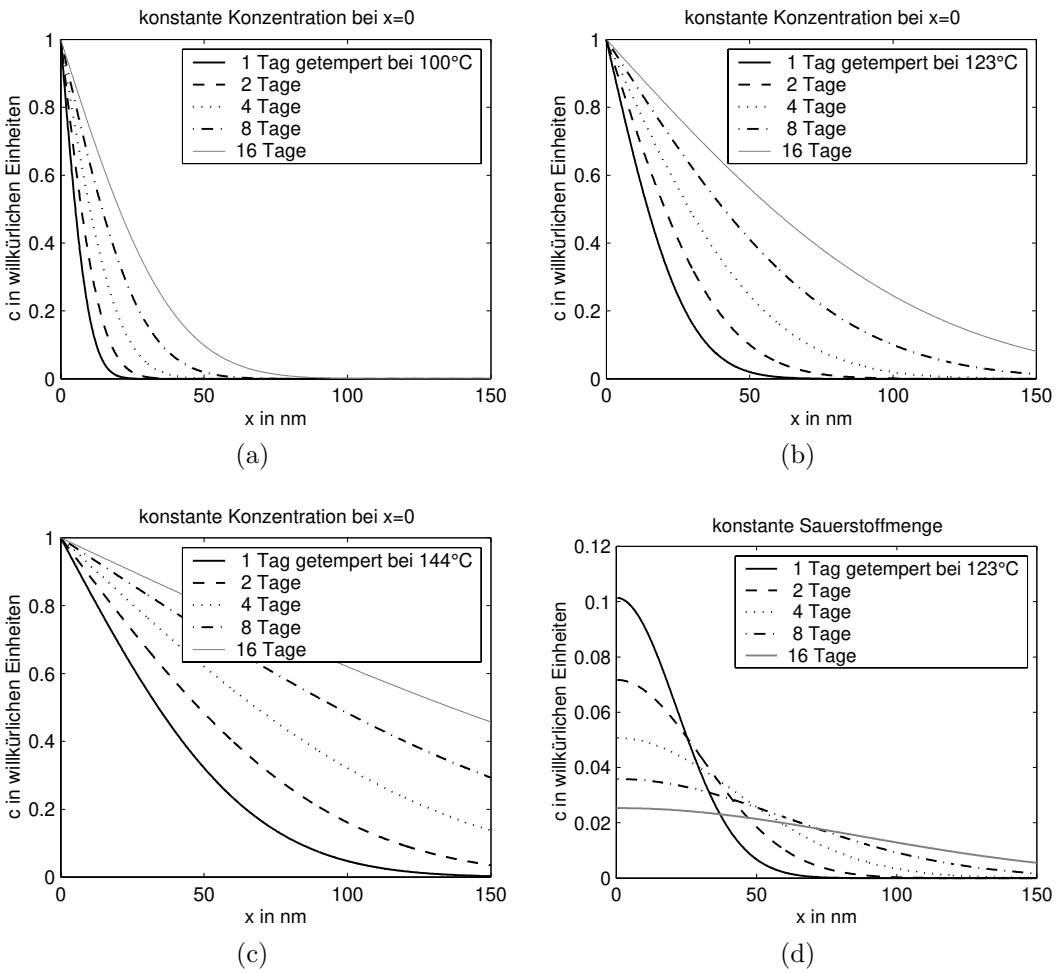
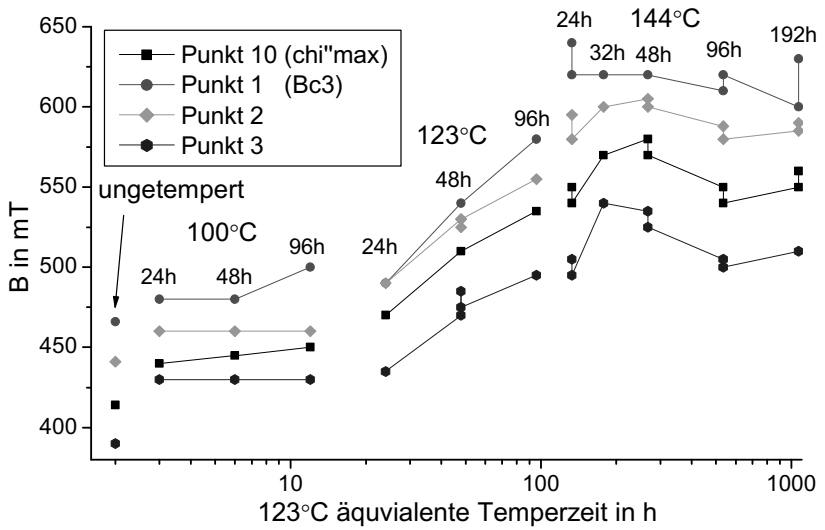
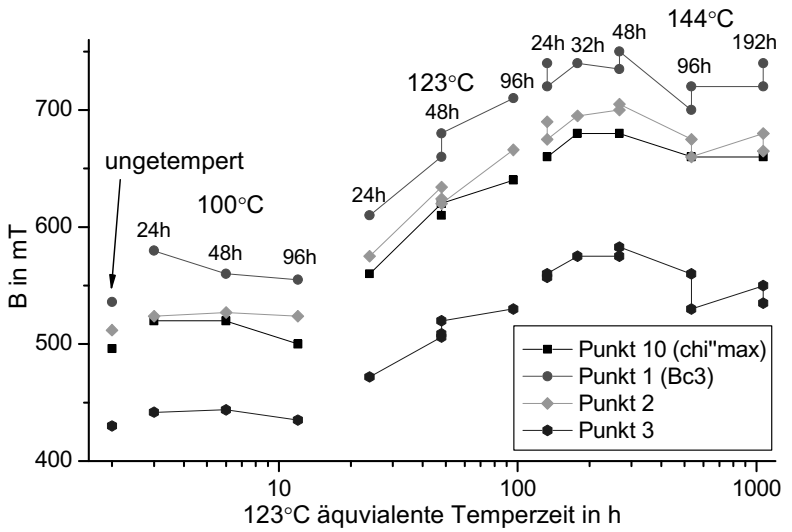


Abbildung 5.15.: Sauerstoffdiffusion in Niob nach Gleichung (2.58) für (a) 100°C, (b) 123°C und (c) 144°C und (d) nach Gleichung (2.57) für 123°C.



(a)



(b)

Abbildung 5.16.: Änderung der Lage der charakteristischen Punkte mit steigender äquivalenter Temperzeit, Messungen bei (a) 10 Hz und (b) 1 kHz. Verbindungslinien nur zur besseren Lesbarkeit, zum Vergleich sind auch die Werte für ungetemperte Proben angegeben.

d. h. ein Anstieg von $J_c(B)$, mit steigender Temperzeit erklärt werden. Dazu wird angenommen, dass die sauerstoffreiche Schicht anfangs zu dünn ist, um die Abschirmströme zu tragen, so dass die kritische Oberflächenstromdichte J_c durch das darunter liegende reinere Niob bestimmt wird. Mit längerem Tempern verteilt sich der Sauerstoff und die Dicke der sauerstoffreichen Schicht nimmt zu. Damit steigt die kritische Oberflächenstromdichte J_c. Spätestens nach zwei Tagen bei 123°C fällt jedoch die Sauerstoffkonzentration bei weiterem Tempern im gesamten Bereich von 0–40 nm deutlich (Abb. 5.15(d)) und dementsprechend sollte auch J_c fallen. Die Messungen zeigen im Widerspruch hierzu noch eine weitere Verschiebung des steilen Übergangs von χ' (Punkt 3 nach Punkt 2) und einen Anstieg von B_{c3} auch nach 24 Stunden bei 144°C, was nach Gleichung (5.13) mehr als fünf Tagen bei 123°C entspricht (Abb. 5.16).

Nach dem Modell der Nioboxidschicht als unbegrenzte Sauerstoffquelle erwartet man einen monotonen Anstieg der Sauerstoffkonzentration im gesamten Bereich von 0–40 nm, der sich asymptotisch $c = c_0$ nähert. Für B_{c3} ergibt sich daraus nach Gleichung (2.54) und $B_{c2} \propto B_{c3}$ ebenfalls ein Anstieg mit asymptotisch Verlauf. Hier ist eine Normierung der verschiedenen Tempertemperaturen auf eine Referenztemperatur nicht mehr möglich, da c_0 eventuell temperaturabhängig ist.

Die Werte für B_{c3} nach 48 Stunden Tempern bei 144°C ergeben mit den Gleichungen (2.54) und (5.11) eine Sauerstoffkonzentration von $c = 0,14$ at.% O. Da durch weiteres Tempern keine weitere Erhöhung von B_{c3} erfolgt, sollte nach diesem Modell etwa $c_0(T = 144\,°\mathrm{C})$ erreicht sein. Das erneute Absinken von B_{c3} nach Temperungen von länger als 40 Stunden bei 144°C kann durch dieses Modell nicht erklärt werden.

Eine qualitative Erklärung könnte eine Kombination beider Modelle bieten: Danach würde zunächst der Sauerstoff aus der sauerstoffreichen Niobschicht tiefer ins Material diffundieren. Dies würde B_{c3} zunächst anwachsen, dann jedoch wieder langsam absinken lassen. Sinkt der Wert der Sauerstoffkonzentration an der Grenze zwischen Niob und Nioboxid aber unter c_0, beginnt die Oxidschicht Sauerstoff ins Niob abzugeben und hält damit die Sauerstoffkonzentration und dadurch auch B_{c3} konstant.

Für eine quantitative Überprüfung dieser Hypothese reichen die hier gewonnenen Werte allerdings nicht aus. Hierfür wären insbesondere die Sättigungskonzentrationen c_0 bei anderen Temperaturen von Interesse.

Das Auftreten des zusätzlichen Peaks im Bereich von 420 mT bis 440 mT konnte nicht geklärt werden. Er könnte möglicherweise auf einen Phasenübergang in der supraleitenden Oberflächenschicht hinweisen oder auf die Existenz einer Zwischenschicht mit anderen supraleitenden Eigenschaften als das darunter liegende Material. Eine stetige Abhängigkeit des Oberflächenstroms J_c von der Sauerstoffkonzentration kann nur eine Verbreiterung des Übergangs von χ' erklären, aber nicht einen Peak, wie er hier beobachtet wird.

5.6. Veränderung der Oberflächeneigenschaften durch die Elektropolitur

Zur Erhöhung von B_{c3} durch die Elektropolitur gibt es zwei nahe liegende Vermutungen. Zum einen erhält man durch die Elektropolitur eine geringere Oberflächenrauigkeit, was für die Ausbildung der Oberflächensupraleitung günstig ist und nach Messungen von Bellau [Bel66] zu höheren kritischen Oberflächenstromdichten J_c führt. Zum anderen könnte die unterschiedliche Behandlung zu einer anderen, stärkeren Verunreinigung der oberflächennahen Schicht führen. Webb [Web68] misst für $T \ll T_c$ Werte für ${}^{B_{c3}}/_{B_{c2}}$ von 1,85–1,9 (s. Abb. 2.14), so dass der für die elektropolierten Proben ermittelte Wert von ${}^{B_{c3}}/_{B_{c2}} = 1,82 \pm 0.06$ auch alleine durch eine geringere Oberflächenrauigkeit erklärt werden kann.

Gegen eine stärkere Verunreinigung der oberflächennahen Schicht durch Sauerstoff spricht, dass der Effekt des Temperns bei den elektropolierten Proben und BCP-Proben vergleichbar ist. Die Anzahl der Messungen an elektropolierten Proben ist allerdings zu gering, um hier sichere Aussagen machen zu können.

Das Verschwinden der Hysterese bei B_{c1} wird vermutlich durch eine Erhöhung der Oberflächenbarriere gegen das Eindringen von Flussschläuchen verursacht. Diese hebt bei den elektropolierten Proben den Effekt des Demagnetisierungsfaktors auf. Diese Vermutung könnte durch Messungen an elektropolierten Proben mit $D \approx 0$ überprüft werden. Hier sollte es dann zu einer Hysterese in umgekehrter Richtung kommen: Fluss sollte bei steigendem Feld später eindringen, als er bei fallendem Feld verdrängt wird. Ein erhöhtes Oberflächenpinning hätte einen vergleichbaren Effekt, allerdings erwartet man dann, dass die Kurve bei fallendem Feld dadurch zur Kurve bei steigendem Feld verschoben wird, nicht umgekehrt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigen, dass die Wechselfeld-Suszeptometrie eine geeignetes Methode ist, um die supraleitenden Eigenschaften von Niobproben zu untersuchen, die verschiedenen Oberflächenbehandlungen unterzogen worden sind. Dabei kann insbesondere die Oberflächensupraleitung bei Felderstärken oberhalb von B_{c2} beobachtet und daraus auf die supraleitenden Eigenschaften einer Oberflächenschicht mit einer Dicke in der Größenordnung der Kohärenzlänge ξ geschlossen werden.

Es wurden Messungen an Niobproben durchgeführt, deren Oberflächen mit einer chemischen Beizung (BCP) oder einer Elektropolitur (EP) behandelt worden waren. Letztere zeigen dabei nach einem Oberflächenabtrag von 80–160 μm ein höheres kritisches Oberflächenfeld B_{c3} und eine höhere kritische Oberflächenstromdichte $J_c(B)$ zwischen B_{c2} und B_{c3}. Es giebt bei den elektropolierten Proben Hinweise auf Oberflächenbarriere gegen das Eindringen von Flussschläuchen bei B_{c1}.

Eine UHV-Temperaturbehandlung für 48 Stunden bei ca. 120°C führt bei chemisch gebeizten und elektropolierten Proben ebenfalls zu einem höheren kritischen Oberflächenfeld B_{c3} und einer höheren kritischen Oberflächenstromdichte J_c zwischen B_{c2} und B_{c3}.

Durch einen erneuten Oberflächenabtrag an getemperten Proben wurde bestätigt, dass das UHV-Tempern bei niedrigen Temperaturen nur einen Einfluss auf eine dünne Oberflächenschicht der Dicke $d \ll 5\,\mu$m hat.

Die Variation der Tempertemperaturen zwischen 100°C und 144°C und der Temperzeiten zwischen 24 und 192 Stunden zeigt eine deutliche Abhängigkeit der oben genannten Effekte von diesen Temperparametern. Dabei führt eine längere Temperzeit bei 100°C und 123°C zu höheren kritischen Oberflächenfeldern B_{c3} und Stromdichten J_c. Bei 144°C steigen das Oberflächenfeld B_{c3} und die Stromdichte J_c zunächst mit längeren Temperzeiten an und bleiben dann bei Temperzeiten länger als ca. 32 Stunden konstant oder weisen sogar einen Rückgang auf. Dieses Verhalten kann qualitativ durch die Diffusion von Sauerstoff erklärt werden. Dies wird anhand verschiedener Modelle der Sauerstoffdiffusion während des Temperns und dem danach zu erwarteten Verhalten der supraleitenden Eigenschaften in dieser Arbeit erläutert und mit den Messungen verglichen.

Für eine genauere, quantiative Auswertung sind zusätzliche Messungen notwendig. Dabei wäre insbesondere von Interesse, ob und nach welchen Zeiten bei Tempertemperaturen zwischen 100°C und 120°C ein Maximalwert von B_{c3} erreicht wird, und ob dabei vergleichbare Werte wie nach einer Temperung bei

140°C erzielt werden.

Bei Tempertemperaturen von 100°C tritt im Bereich des steilen Anstiegs des Realteils der Suszeptibilität χ' ein zusätzlicher Peak auf, dessen Ursache bisher ungeklärt ist. Bei 123°C und kurzen Temperzeiten ist dieser Peak ebenfalls vorhanden, er nimmt allerdings in seiner Höhe mit zunehmenden Temperzeiten deutlich ab. Das Auftreten dieses zusätzlichen Peaks könnte möglicherweise auf einen Phasenübergang in der supraleitenden Oberflächenschicht hinweisen oder auf die Existenz einer Zwischenschicht mit anderen supraleitenden Eigenschaften als das darunter liegende Material. Um diese Vermutungen zu überprüfen sind weitere Untersuchungen notwendig.

Die Abhängigkeit der gemessenen kritischen Oberflächenfelder B_{c3} und der kritischen Oberflächenstromdichte J_c von der Messfrequenz konnten bisher nicht erklärt werden. Hierzu wären zusätzliche Experimente erforderlich, wobei die Messung der Signalform der in der Messspule induzierten Spannung und eine evtl. auftretende Abweichung vom sinusförmigen Anregungsfeld besonders interessant erscheint.

Aus Messungen mit verschiedenen Amplituden des anregenden magnetischen Wechselfeldes B_{ac} können weitere Informationen über die Feldabhängigkeit der kritischen Oberflächenstromdichte $J_c(B)$ erhalten werden. Versuche hierzu werden zurzeit im Institut für angewandte Physik der Universität Hamburg durchgeführt [CS03].

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt all denen, die mich bei der Verwirklichung dieser Arbeit unterstützt haben.

Allen voran möchte ich mich bei Prof. Hans Fraas und Prof. Peter Schmüser bedanken. Hans Fraas hat mein Interesse am DESY und an der Beschleunigerphysik geweckt und mir durch seine Betreuung diese Arbeit ermöglicht.

Peter Schmüser danke ich für die Aufgabenstellung und die Betreuung hier in Hamburg. Ohne seine Unterstützung, sein stets offenes Ohr, seine Vorschläge und auch seine Kritik wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Bei Lutz Lilje bedanke ich mich für alles, was ich (jetzt) über Resonatorenpräperation weiß, die vielen Diskussionen und Ideen.

Ich danke Axel Knabbe, der zahlreiche Proben für mich getempert hat und mir mit vielen Fragen und Antworten weitergeholfen hat.

Bei Prof. Jürgen Kötzler und seiner Gruppe im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme als Gast und für die vielen Messtage in ihrem Labor. Sara Casalbuoni und Lars von Sawilski haben Büro und Messapparatur mit mir geteilt und mir mit ihrem Wissen und ihrer Diskussionsbereitschaft sehr geholfen.

Waldemar und Xenia Singer danke ich für die Hilfe bei der Beschaffung der Proben, die Tipps zur Niobbearbeitung und die Messung der RRR-Werte.

Nicolai Steinhau-Kühl hat die (elektro-)chemische Behandlung der Proben durchgeführt und mir so den Umgang mit Flusssäure erspart. Danke dafür.

Danke auch an das Ofen-Team und der Gruppe MVP für das Glühen und Tempern der Proben.

Ein großes Dankeschön an alle Mitglieder der Gruppe FDET für die Kaffeerunden und die Gespräche über Physik und all die anderen wichtigen Dinge im Leben. Nicht vergessen möchte ich Ingrid Nikodem, ohne die das Leben am DESY sehr viel komplizierter wäre.

Rasmus Ischebeck und Christof Knodel sei herzlich gedankt für die Unterstützung in den letzten Tagen. Ohne ihr fleißiges Lesen und ihre vielen so unterschiedlichen Vorschläge zur Verbesserung wäre diese Arbeit heute wohl kaum lesbar.

Zum Abschluss möchte ich meiner Familie, meinen Freunden und vor allem meiner Freundin Anja Heins danken und mich für die grobe Vernachlässigung entschuldigen, die ihnen in der letzten Zeit zuteil geworden ist.

A. Anhang

A.1. Zusätzliche Abbildungen

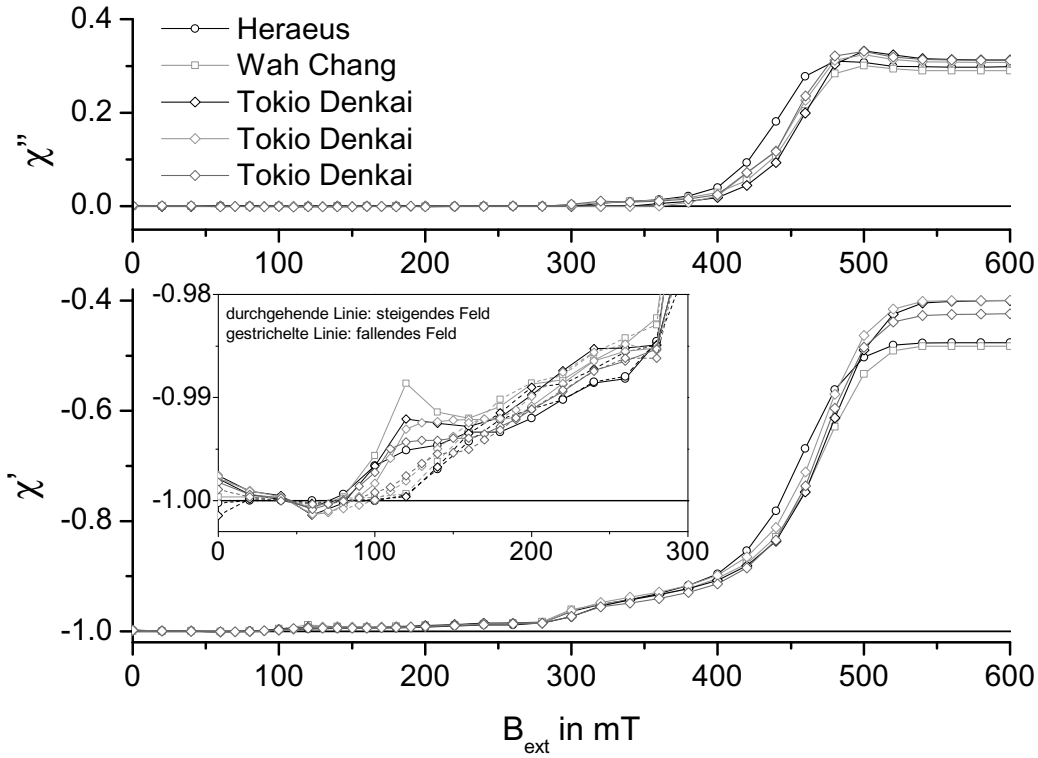


Abbildung A.1.: Gemessene Suszeptibilität von ungetemperten Proben verschiedener Hersteller, Messung bei 1 kHz.

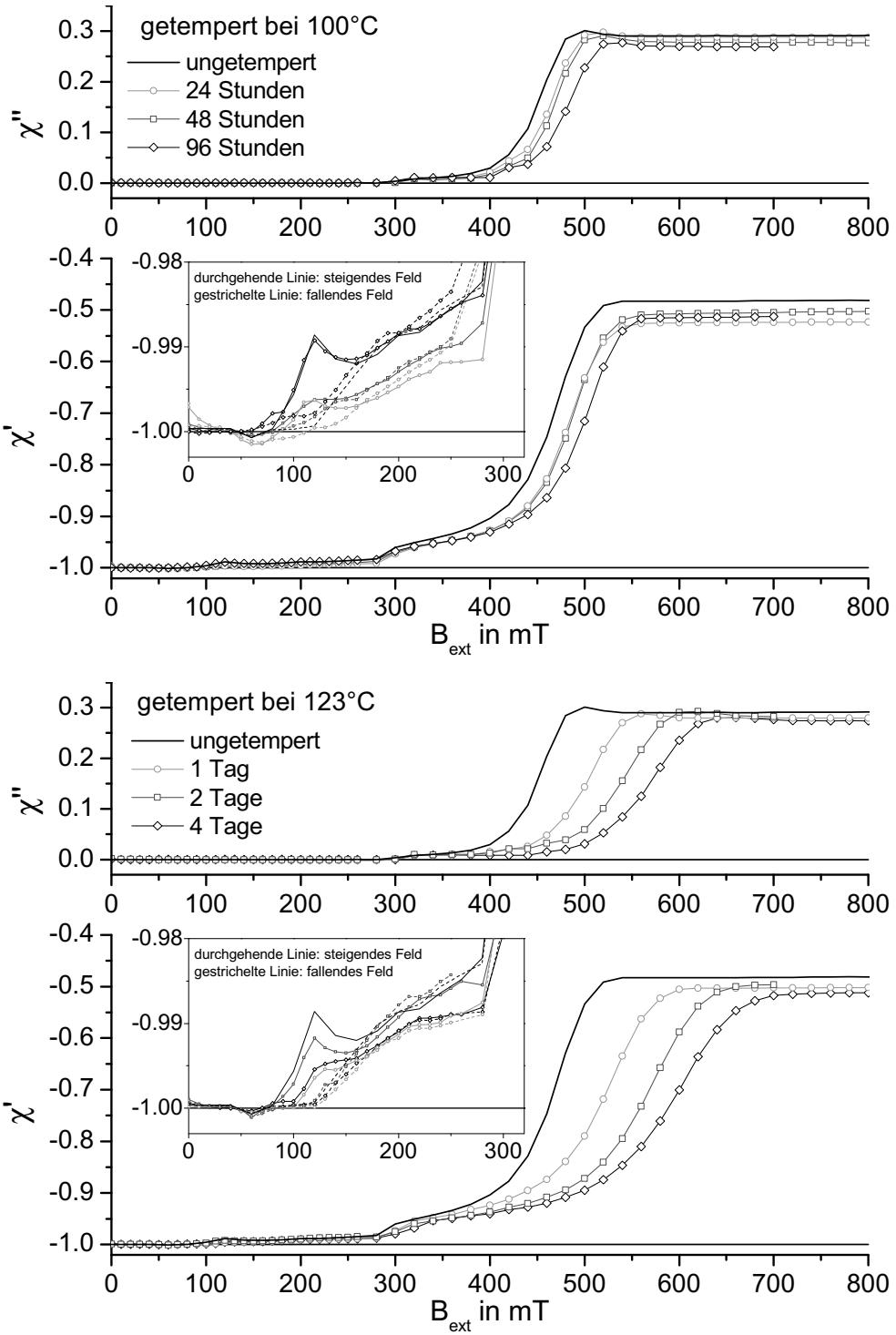


Abbildung A.2.: Gemessene Suszeptibilität von bei (oben) 100°C und (unten) 123°C getemperten Proben, Messung bei 1 kHz und 4,2 K.

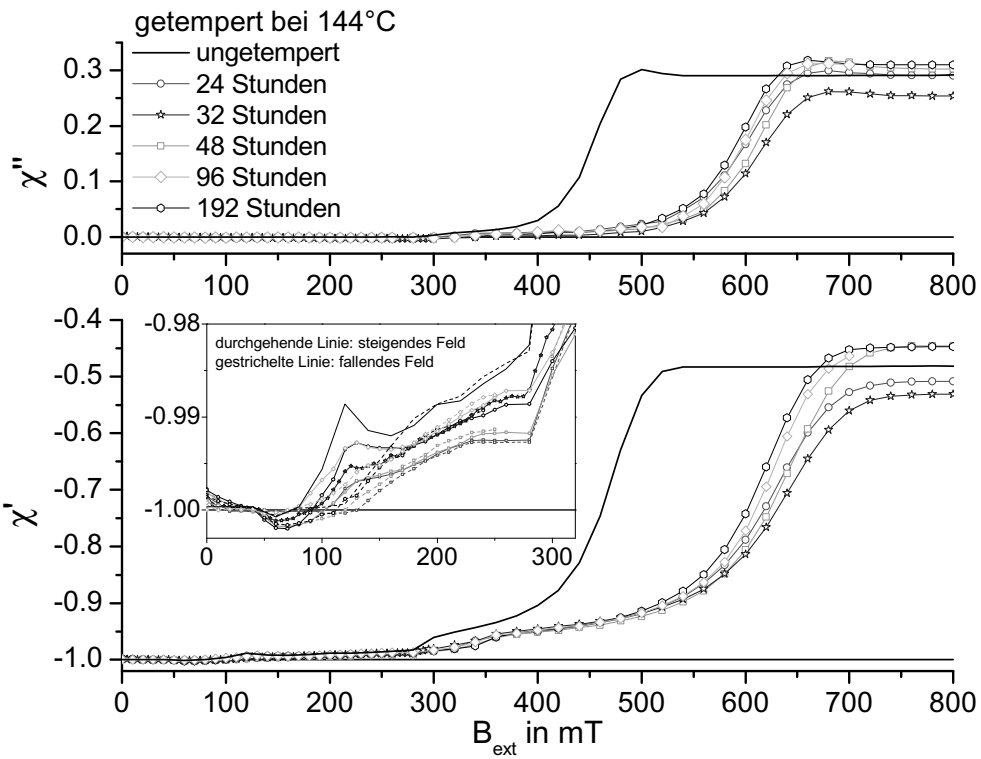


Abbildung A.3.: Gemessene Suszeptibilität von bei 144°C getemperten Proben, Messung bei 1 kHz und 4,2 K.

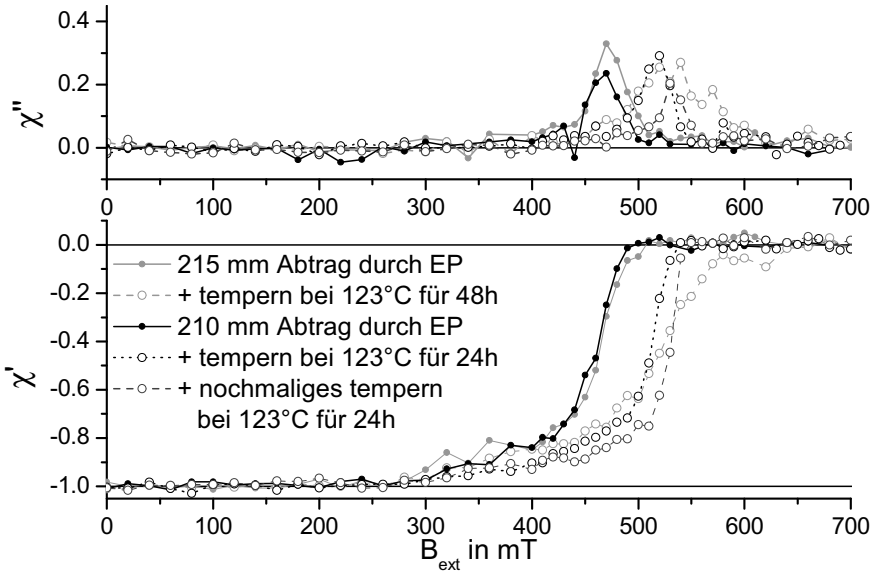


Abbildung A.4.: Gemessene Suszeptibilität von elektropolierten Proben, bei diesen Proben stieg die Temperatur des Säurebads bei der Elektopolitur auf 64°C an. Messung bei 10 Hz.

A.2. Frequenzabhängiger Widerstand des Spulensystems

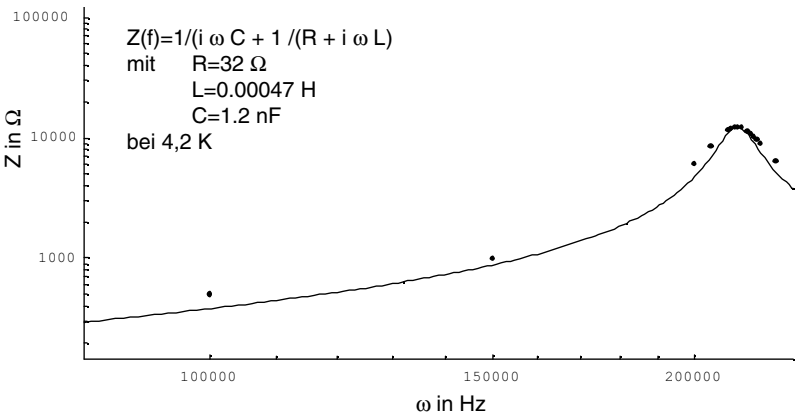


Abbildung A.5.: Gemessener Blindwiderstand der Primärspule bei 4,2 K. Die Linie ist der berechnete Blindwiderstand nach der angegebenen Formel.

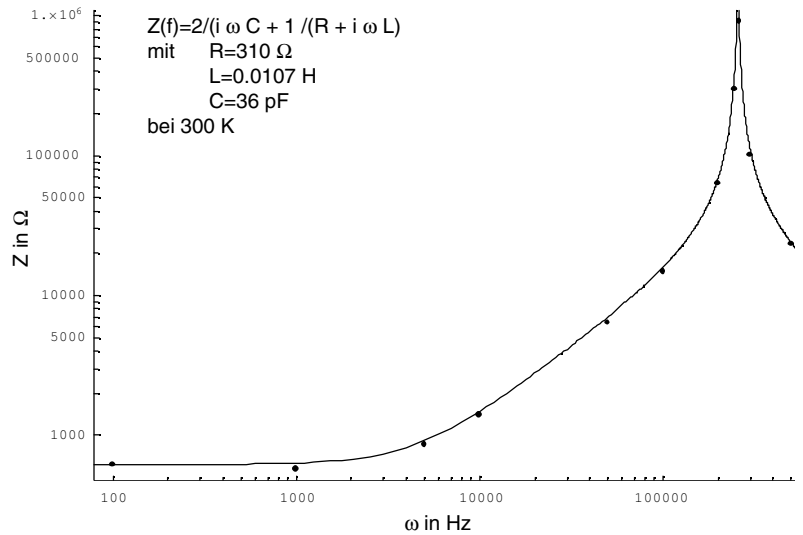


Abbildung A.6.: Gemessener Blindwiderstand der Sekundärspulen bei 300 K. Beide Spulen sind in Reihe geschaltet. Die Linie ist der berechnete Blindwiderstand nach der angegebenen Formel.

A.3. Matlab-Programm zur Datenaufbeitung

```
% Matlab-Programm zur Bearbeitung der Daten der Suszeptibilitaetsmessung
% Bernd Steffen , 10.02.03

cd('/home/bsteffen/Matlab/NbDaten')
clear;
Probelist={};
FrequenzHzlist={};
zerofieldU1list={};
zerofieldU2list={};
maxfieldU2list={};
ParameterBlist={};

folder = input('Enter folder containing files to convert: ','s');
if exist([folder,'/converted'])==0
        mkdir([folder,'/converted'])
end
cd(folder)
filenames = ls('Nb*');
cd ..
a = 1;
while size(filenames,2)>1
        [files{a},filenames] = strtok(filenames);
        a = a+1;
end

for d=1:size(files,2)
        clear data;
        clear daten;
        clear daten1;
        clear daten2;

        Probe = sscanf(files{d},'Nb%5c');

% Wieviele Header? Wo?
        fid = fopen([folder,'/',files{d}]);
        cr = sprintf('\n');
        alle = fscanf(fid,'%c');
        a = 1;
        while length(alle)>=1;
                [data{a},alle] = strtok(alle,cr);
                a = a+1;
        end
        for a=1:size(data,2)
                if isempty(data{a})
                        data{a} = '     ';
                end
        end

        b=[];  %Lage der Header
        for a=1:size(data,2)
                if sum(data{a}(1:1:5)=='Frequ')==5
                        if a~=2
                                b = [b,a];
                        end
                end
        end
        fclose(fid);
        clear data;

% Einlesen der Daten
        dataname = textread([folder,'/',files{d}],'%s',8,'whitespace','\n');
        Datum = sscanf(dataname{1},'%3c %2c/%3c/%4c %2c:%2c');
        Datum2 = sscanf(dataname{1},'%3c %2c/%3c/%4c%2c%2c');
        FrequenzHz = sscanf(dataname{2}, 'Frequenz:%d');
        AmplitudemV = sscanf(dataname{3}, 'Amplitude:%d');
        EmpfindlichkeitmuV = sscanf(dataname{4}, 'Empfindlichkeit:%d');
        TemperaturK = sscanf(dataname{7}, 'Temperatur:%g');

        if isempty(b)
                data = dlmread([folder,'/',files{d}],' ',8,0);
        else
```

```
                data = dlmread([folder,'/',files{d}],' ',[8,0,b(1)-3,3]);
                for a=1:length(b)-1
                        data = [data;dlmread([folder,'/',files{d}],' ',[b(a)+6,0,b(a+1)-3,3])];
                end
                data = [data;dlmread([folder,'/',files{d}],' ',b(length(b))+6,0)];
        end

% Konvertieren des Datums
        if sum(Datum(6:8)=='Jan')==3
                date=str2num([Datum(9:12),'01',Datum(4:5)]);
        elseif sum(Datum(6:8)=='Feb')==3
                date=str2num([Datum(9:12),'02',Datum(4:5)]);
        elseif sum(Datum(6:8)=='Mar')==3
                date=str2num([Datum(9:12),'03',Datum(4:5)]);
        elseif sum(Datum(6:8)=='Apr')==3
                date=str2num([Datum(9:12),'04',Datum(4:5)]);
        elseif sum(Datum(6:8)=='May')==3
                date=str2num([Datum(9:12),'05',Datum(4:5)]);
        elseif sum(Datum(6:8)=='Jun')==3
                date=str2num([Datum(9:12),'06',Datum(4:5)]);
        elseif sum(Datum(6:8)=='Jul')==3
                date=str2num([Datum(9:12),'07',Datum(4:5)]);
        elseif sum(Datum(6:8)=='Aug')==3
                date=str2num([Datum(9:12),'08',Datum(4:5)]);
        elseif sum(Datum(6:8)=='Sep')==3
                date=str2num([Datum(9:12),'09',Datum(4:5)]);
        elseif sum(Datum(6:8)=='Oct')==3
                date=str2num([Datum(9:12),'10',Datum(4:5)]);
        elseif sum(Datum(6:8)=='Nov')==3
                date=str2num([Datum(9:12),'11',Datum(4:5)]);
        elseif sum(Datum(6:8)=='Dec')==3
                date=str2num([Datum(9:12),'12',Datum(4:5)]);
        end

% Ermittelung des richtigen Background-Werts
        Backgrcorr = 'yes';
        if date>=20021101
                if AmplitudemV==3000
                        if FrequenzHz==10
                                BackgroundmuV = [-0.0198,0.46];
                        elseif FrequenzHz==1000
                                BackgroundmuV = [0.96,40.3];
                        else    BackgroundmuV = [0,0];
                                        Backgrcorr = 'no';
                        end
                elseif AmplitudemV==2000
                        if FrequenzHz==10
                                BackgroundmuV = [-0.0128,0.3035];
                        elseif FrequenzHz==1000
                                BackgroundmuV = [0.489,26.85];
                        else    BackgroundmuV = [0,0];
                                        Backgrcorr = 'no';
                        end
                elseif AmplitudemV==1000
                        if FrequenzHz==10
                                BackgroundmuV = [0.00126,0.1506];
                        elseif FrequenzHz==1000
                                BackgroundmuV = [0.258,13.392];
                        else    BackgroundmuV = [0,0];
                                        Backgrcorr = 'no';
                        end
                else    BackgroundmuV = [0,0];
                                Backgrcorr = 'no';
                end
        else
                if AmplitudemV==3000
                        if FrequenzHz==10
                                BackgroundmuV = [-0.06,0.1403];
                        elseif FrequenzHz==100
                                BackgroundmuV = [-0.00863,1.5286];
                        elseif FrequenzHz==1000
```

```
                        BackgroundmuV = [-0.8735,14.06];
                else    BackgroundmuV = [0,0];
                                Backgrcorr = 'no';
                end
        else    BackgroundmuV = [0,0];
                        Backgrcorr = 'no';
        end
end

% Korrektur des Phasenfehlers des Lock-In
        if FrequenzHz==10
                phi0=4.6*2*pi/360;
        elseif FrequenzHz==1000
                phi0=3.55*2*pi/360;
        elseif FrequenzHz==100
                phi0=2.5*2*pi/360;
        end

        daten(:,1) = data(:,1);
        for a=1:size(data,1)
                daten(a,2) = cos(phi0)*data(a,2)+sin(phi0)*data(a,3);
                daten(a,3) = cos(phi0)*data(a,3)-sin(phi0)*data(a,2);
        end

 % Umrechnen der Spannungen in muV
        daten1(:,1) = daten(:,1);
        daten1(:,2) = daten(:,2)*EmpfindlichkeitmuV/100;
        daten1(:,3) = -daten(:,3)*EmpfindlichkeitmuV/100;

% Subtraktion des (aus der Messung der Probe bestimmten) Backgrounds (ch11)
        if ~isempty(daten1(find(daten1(:,1)<=60&daten1(:,1)>=10)))
                zerofieldU1 = mean(daten1(find(daten1(:,1)<=60&daten1(:,1)>=10),2));
                zerofieldU2 = mean(daten1(find(daten1(:,1)<=60&daten1(:,1)>=10),3));
        else
                        zerofieldU1 = 0;
                        zerofieldU2 = -1;
        end
        daten1(:,2) = daten1(:,2)-zerofieldU1;

% Subtraktion des (aus Leermessungen bestimmten) Backgrounds (ch12)
% oder: Subtraktion des (aus der Messung der Probe bestimmten) Backgrounds für
% f=10Hz (ch12)
        if FrequenzHz==10
                maxfieldU2=mean(daten1(find(daten1(:,1)>=(max(daten1(:,1))-80)),3));
                daten1(:,3) = daten1(:,3)-maxfieldU2;
                if ~isempty(daten1(find(daten1(:,1)<=60&daten1(:,1)>=10)))
                        zerofieldU2 = mean(daten1(find(daten1(:,1)<=60&daten1(:,1)>=10),3));
                else
                        zerofieldU2 = -1;
                end
        else
                daten1(:,3) = daten1(:,3)+(cos(phi0)*BackgroundmuV(2)-sin(phi0)*BackgroundmuV(1));
                maxfieldU2 = 0;
        end

% Aufteilen der Daten bei Hysteresemessung
        count = 1;
        b = 1;
        for c=4:size(daten,1)
                if (daten1(c-2,1)>daten1(c-1,1)&daten1(c-1,1)<daten1(c,1))|...
                        (daten1(c-3,1)>daten1(c-1,1)&daten1(c-2,1)==daten1(c-1,1)&...
                        daten1(c-1,1)<daten1(c,1))
                        if daten1(c-2,1)==daten1(c-1,1)
                                daten2{count} = daten1(b:c-2,:);
                                data2{count} = data(b:c-2,:);
                        else
                                daten2{count} = daten1(b:c-1,:);
                                data2{count} = data(b:c-1,:);
                        end
                        b = c-1;
                        count = count+1;
```

```
                end
                if daten1(c-2,1)<daten1(c-1,1)&daten1(c-1,1)>daten1(c,1)|...
                        (daten1(c-3,1)<daten1(c-1,1)&daten1(c-2,1)==daten1(c-1,1)&...
                        daten1(c-1,1)>daten1(c,1))
                        if daten1(c-2,1)==daten1(c-1,1)
                                daten2{count} = daten1(b:c-2,:);
                                data2{count} = data(b:c-2,:);
                        else
                                daten2{count} = daten1(b:c-1,:);
                                data2{count} = data(b:c-1,:);
                        end
                        b = c-1;
                        count = count+1;
                end
        end
        daten2{count} = daten1(b:end,:);
        data2{count} = data(b:end,:);

        % Kalibration der Daten
        for c=1:count
                disp(['Converting: ',folder,'/',files{d},',  part: ',int2str(c)])

                D=0.359;
                if FrequenzHz==1000&~isempty(daten2{c}(find(daten2{c}(:,1)<=60&daten2{c}(:,1)>=10)))
                        zerofieldU2 = mean(daten2{c}(find(daten2{c}(:,1)<=60&daten2{c}(:,1)>=10),3));
                end
                ParameterB = -1/zerofieldU2;

                chi1{c} = ParameterB*daten2{c}(:,3);
                chi2{c} = -ParameterB*daten2{c}(:,2);

                chi1ext{c} = ParameterB/(1-D)*daten2{c}(:,3);
                chi2ext{c} = -ParameterB/(1-D)*daten2{c}(:,2);

                chi1int{c} = (chi1ext{c}-D*(chi1ext{c}.^2+chi2ext{c}.^2))./((1-D*chi1ext{c}).^2+...
                D^2*chi2ext{c}.^2);
                chi2int{c} = chi2ext{c}./((1-D*chi1ext{c}).^2+D^2*chi2ext{c}.^2);

        % Daten in Datei schreiben
                FrequenzHzName=int2str(FrequenzHz);
                if FrequenzHz==1000
                        FrequenzHzName='1k';
                end

      cd([folder,'/converted']);
                filename = ['N',Probe,'_',FrequenzHzName,'H',int2str(c),'_',int2str(TemperaturK),...
                'K_',Datum,'.dat'];
                fid = fopen(filename,'w');
                fprintf(fid,'%%  Sample: Nb%s\n%%Frequenz: %g Hz\n%%Temperatur:
%gK\n%%Empfindlichkeit des Lock-In: %g
                muV\n%%%s\n',...
                Probe, FrequenzHz, TemperaturK, EmpfindlichkeitmuV, Datum2);
                fprintf(fid,'%%Background corrcted:%s\n',Backgrcorr);
                fprintf(fid,'%%zerofieldU1=%g\n%%zerofieldU2=%g\n%%maxfieldU2=%g\n%%ParameterB=...
                %g\n%%\n', zerofieldU1, zerofieldU2, maxfieldU2, ParameterB);

        fprintf(fid,'Feld(mT)\tchi`\tchi``\tchi`int\tchi``int\tU1(%%)\tU2(%%)\tTemperatur(K)\n');
                for a=1:size(data2{c},1)
                        fprintf(fid,'%i\t%g\t%g\t%g\t%g\t%g\t%g\n', data2{c}(a,1),...
                        chi1{c}(a), chi2{c}(a), chi1int{c}(a), chi2int{c}(a), data2{c}(a,2),...
                        data2{c}(a,3), data2{c}(a,4));
                end
                fclose(fid);
                cd('/home/bsteffen/Matlab/NbDaten')
                Probelist={Probelist{:},Probe};
                FrequenzHzlist={FrequenzHzlist{:},FrequenzHz};
                zerofieldU1list={zerofieldU1list{:},zerofieldU1};
                zerofieldU2list={zerofieldU2list{:},zerofieldU2};
                maxfieldU2list={maxfieldU2list{:},maxfieldU2};
                ParameterBlist={ParameterBlist{:},ParameterB};
```

```
       end

%Bestimmung der Hysterese
    if FrequenzHz==1000&count==2&~isempty(find(daten2{1}(:,1)==0))&~isempty(find(daten2{2}(:,1)==0))
        for c=1:2
            for a=1:26
                f=(a-1)*10;
                if ~isempty(find(daten2{c}(:,1)==f))
                   chihyst{c}(a)=mean(chi1{c}(find(daten2{c}(:,1)==f)));
                else
                   Bminus=max(daten2{c}(find(daten2{c}(:,1)<f),1));
                   Bplus=min(daten2{c}(find(daten2{c}(:,1)>f),1));
                   chihyst{c}(a)=mean(chi1{c}(find(daten2{c}(:,1)==Bminus)))+...
                                     (f-Bminus)/(Bplus-
Bminus)*mean((chi1{c}(find(daten2{c}(:,1)==Bplus))).
                                     -mean(chi1{c}(find(daten2{c}(:,1)==Bminus))));
                end
            end
        end
    hyst=chihyst{1}-chihyst{2};

         if int2str(TemperaturK)==4
               integratedhyst=10*sum(hyst(5:20));
    else
               integratedhyst=10*sum(hyst(10:25));
    end

    cd([folder,'/converted']);
               filename = ['Hyst',Probe,'_',int2str(TemperaturK),'K_',Datum,'.dat'];
               fid = fopen(filename,'w');
               fprintf(fid,'%%  Sample: Nb%s\n%%Frequenz: %g Hz\n%%Temperatur:
%gK\n%%Empfindlichkeit des           Lock-In: %gmuV\n%%%s\n',...
               Probe, FrequenzHz, TemperaturK, EmpfindlichkeitmuV, Datum2);
               fprintf(fid,'%%Background corrcted:%s\n',Backgrcorr);

        fprintf(fid,'%%zerofieldU1=%g\n%%zerofieldU2=%g\n%%maxfieldU2=%g\n%%ParameterB=%g\n%%\n'...
               ,zerofieldU1, zerofieldU2, maxfieldU2, ParameterB);
               fprintf(fid,'%%IntegratedHyst= %g\n',integratedhyst);
         fprintf(fid,'Feld(mT)\tchi`up\tchi`dn\tDeltachi\n');
               for a=1:26
                      fprintf(fid,'%i\t%g\t%g\t%g\n', (a-1)*10, chihyst{1}(a), chihyst{2}(a),
hyst(a));
               end
               fclose(fid);
          cd('/home/bsteffen/Matlab/NbDaten')
end

%Parameter der Auswertung in Datei schreiben
cd([folder,'/converted']);
filename2 = ['Parameter.dat'];
fid = fopen(filename2,'w');
fprintf(fid,'%%Probe\tFrequenzHz\tzerofieldU1\tzerofieldU2\tmaxfieldU2\tParameterB\n\n');
for a=1:size(Probelist,2)
fprintf(fid,'Nb%s\t%g\t%g\t%g\t%g\t%g\n',Probelist{a},FrequenzHzlist{a},zerofieldU1list{a},...
zerofieldU2list{a},maxfieldU2list{a},ParameterBlist{a});
end
fclose(fid);
cd('/home/bsteffen/Matlab/NbDaten')
```

A.4. Proben mit ihren Behandlungsschritten

Tabelle A.1.: Liste der Proben mit ihren Behandlungen.

Ungetemperte Proben
nur Standardbehandlung
Proben: 2A, 3A, 22A, 23A, 42A, 43A, 44A

Proben getempert bei ca. 120°C für 48h
Standardbehandlung, Temperung bei 120°C für 48 Stunden in DESY 800°C-Ofen
Proben: 3B, 5B, 23B, 25B, 43B, 45B

Proben mit BCP nach Temperung
Standardbehandlung, Temperung bei 120°C für 48 Stunden in DESY 800°C-Ofen, BCP-Behandlung

Probe	Abtrag in µm
23C	20,0
05C	10,5
25C	4,6
45C	1,1

Proben mit verschiedenen Parametern getempert
Standardbehandlung, Temperung bei versch. Temperaturen für versch. Zeiten
im Ofen der Angew. Physik (AP) oder in Desorbtionsanlage (DA)

Probe	Temperatur	Dauer	Ofen
20B	100	24	AP
04B	100	48	AP
21B	100	96	AP
09B	123	24	AP
07B	123	48	AP
27B	123	48	AP
17B	123	48	DA
08B	123	96	AP
01B	144	24	AP
29B	144	24	AP
19B	144	32	AP
10B	144	48	AP
49B	144	48	AP
30B	144	96	AP
50B	144	96	AP
18B	144	182	DA
39B	144	182	AP

Elektropolierte Proben
Standardbehandlung, Elektropolitur

Probe	Abtrag durch EP in µm	Maximaltemperatur der Säure in °C
14EP	40	36
11EP	168	37
12EP	148	36
32EP	83	32
34EP	94	32
53EP	209	64
31EP	215	64

Die elektropolierten Proben (außer 32EP und 53EP) wurden nach den ersten Messungen bei 123°C für 48 Stunden getempert
Proben 14EPB, 11EPB, 12EPB, 34EPB, 31EPB

Probe 53EP wurde wurde zunächst 24 Stunden bei 123°C getempert und dann gemessen (53EPB),
anschließend wurde die Probe abermals für 24 Sunden bei 123°C (53EPB2)

Die Proben sind von 01 bis 60 durchnummeriert, Proben 1 bis 20 wurdrn aus einem Blech von W. C. Heraeus erodiert, Proben 21 bis 40 von Tokio Denkai und Proben 41 bis 60 Wah Chang. Die angehängten Buchstaben kennzeichnen die Behandlung der jeweiligen Probe: A für die Standardbehandlung (BCP), B für anschließendes Tempern, C für erneutes BCP nach Tempern, EP für elektropolierte Proben und EPB für getemperte EP-Proben.

A.5. Charakteristsche Punkte der Messungen

Tabelle A.2.: Liste der charakteristischen Punkte der ungetemperten Proben. Die Lage der Punkte ist in mT angegeben, die Frequenz in Hz, die Messtemperatur in K.

Ungetemperte Proben

			chi``max	Bc3				Bc2			BCE		BFP	
Probe	Frequenz	Messtemperatur	Pkt 10	Pkt 1	Pkt 2	Pkt 3	Pkt 4	Pkt 5	Pkt 6	Pkt 7	Pkt 8	Pkt 9	Pt.9/(1-D)	Bc3/280
2A	10	4,2	420	460	430	380		280						1,64
3A	10	4,2	400	460	430	380		270						1,64
22A	10	4,2	400	470	450	380		280						1,68
23A	10	4,2	420	480	460	390		280						1,71
42A	10	4,2	420	480	460	400		300						1,71
43A	10	4,2	410	440	430	400		280						1,57
44A	10	4,2	430	470	430	400		280						1,68
Mittelwert			414	466	441	390		281						1,66
Standartabw.			11	14	15	10		9						0,05
2A	100	4,2	440	500	480	400		270						1,79
2A	1000	4,2	480	520	500	420		280	180	120	100	80	125	1,86
22A	1000	4,2	500	540	520	430		280	170	120	120	80	124	1,93
42A	1000	4,2	500	540	520	440		280	170	120	120	80	125	1,93
43A	1000	4,2	500	540	510	430		280	170	120		70	110	1,93
44A	1000	4,2	500	540	510	430		280	165	120		85	133	1,93
Mittelwert			496	536	512	430		280	171	120	113	79	124	1,91
Standartabw.			9	9	8	7		0	5	0	12	5	8	
2A	10	1,6	560	640	590	520		380						
42A	10	1,6	590	630	630	550		380						
43A	10	1,6	590	630	630	550		380						
44A	10	1,6	600	640	630	550		400						
3A	10	1,5	560	620	600	520		380						
22A	10	1,5	570	640	620	520		380						
Mittelwert			578	633	617	535		383						
Standartabw.			17	8	18	16		8						
2A	100	1,5	620	690	680	540		380						
44A	1000	1,5	690	740	700	600		390	200	150	150	120	188	

Tabelle A.3.: Liste der charakteristischen Punkte der bei ca. 120°C für 48 h getemperten Proben. Die Lage der Punkte ist in mT angegeben, die Frequenz in Hz.

Proben getempert bei ca. 120°C, 48h

			chi``max	Bc3				Bc2			BCE		BFP	
Probe	Frequenz	Messtemperatur	Pkt 10	Pkt 1	Pkt 2	Pkt 3	Pkt 4	Pkt 5	Pkt 6	Pkt 7	Pkt 8	Pkt 9	Pt.9/(1-D)	Bc3/280
3B	10	4,2	480	530	500	440	320	300						1,89
5B	10	4,2	500	550	520	440	320	280						1,96
23B	10	4,2	490	530	530	440	320	300						1,89
25B	10	4,2	480	540	520	420	320	280						1,93
43B	10	4,2	480	520	520	420	310	280						1,86
45B	10	4,2	500	540	520	470	320	290						1,93
Mittelwert			488	535	518	438	318	288						1,91
Standartabw.			10	10	10	18	4	10						0,04
3B	1000	4,2	560	600	580	470	320	280	165	130	110	80	124	2,14
5B	1000	4,2	580	620	590	490	340	280	170	125	120	100	156	2,21
23B	1000	4,2	580	620	600	500	320	280	170	120	110	80	125	2,21
25B	1000	4,2	580	620	580	480	320	280	150	120	110	70	109	2,21
43B	1000	4,2	580	640	600	500	310	280	170	125		90	141	2,29
45B	1000	4,2	600	640	620	510	320	280	180	120	120	90	141	2,29
Mittelwert			580	623	595	492	322	280	168	123	114	85	133	2,23
Standartabw.			13	15	15	15	10	0	10	4	5	10	17	0,05
23B	10	1,7	720	740	750	610	440	400						
25B	10	1,65	710	740	750	610	440	410						
45B	10	1,65	730	820	770	660		390						
3B	10	1,6	700	760	740	540		380						
5B	10	1,6	710	740	740	640		360						
43B	10	1,6	710	750	750	630		400						
Mittelwert				758	750	615	440	390						
Standartabw.				31	11	41	0	18						
23B	1000	1,6	840	900	870	700	450	380	180	140	140	90	140	
25B	1000	1,6	840	900	860	700	450	380	200	150	160	130	202	
43B	1000	1,6	880	900	880	720	460	400	230		160	140	219	
45B	1000	1,6	880	920	900	740	460	400	200			100	156	
Mittelwert			860	905	878	715	455	390	203	145	153	115	179	
Standartabw.			23	10	17	19	6	12	21	7	12	24	37	

Tabelle A.4.: Liste der charakteristischen Punkte der bei ca. 120°C für 48 h getemperten Proben nach erneutem BCP. Die Lage der Punkte ist in mT angegeben, die Frequenz in Hz.

Proben mit BCP nach Temperung

			chi``max	Bc3				Bc2			BCE		BFP	
Probe	Frequenz	Messtemperatur	Pkt 10	Pkt 1	Pkt 2	Pkt 3	Pkt 4	Pkt 5	Pkt 6	Pkt 7	Pkt 8	Pkt 9	Pt.9/(1-D)	Bc3/280
23C	10	4,2	410	480	440	390		260						1,71
05C	10	4,2	410	422	422	391		265						1,51
25C	10	4,2	420	460	428	400		270						1,64
45C	10	4,2	420	470	460	404		260						1,68
Mittelwert			415	458	438	396		264						1,64
Standartabw.			6	25	17	7		5						0,09
														0,00
23C	1000	4,2	500	530	520	430	300	280	165	120		60	93	1,89
05C	1000	4,2	480	520	496	416	320	280	165	120	140	70	109	1,86
25C	1000	4,2	480	521	496	433	310	280	160	110	100	60	93	1,86
45C	1000	4,2	500	540	516	449	320	280				70	110	1,93
Mittelwert			490	528	507	432	313	280	163	117	120	65	101	1,88
Standartabw.			12	9	13	14	10	0	3	6	28	6	9	0,03
23C	10	1,7	590	630	620	560		360						2,25
23C	1000	1,6	700	740	720	590	440	380	200	145	155	120	186	2,64

Tabelle A.5.: Liste der charakteristischen Punkte der mit verschiedenen Parametren getemperten Proben. Die Lage der Punkte ist in mT angegeben, die Frequenz in Hz, die Messtemperatur in K, die Temperatur in °C, die Temperzeit in h.

Proben mit verschiedenen Parametern getempert

			chi``max	Bc3				Bc2			BCE		BFP			
Probe	Frequenz	Messtemperatur	Pkt 10	Pkt 1	Pkt 2	Pkt 3	Pkt 4	Pkt 5	Pkt 6	Pkt 7	Pkt 8	Pkt 9	Pt.9/(1-D)	Bc3/280	Temperzeit	Tempertemperatur
20B	10	4,2	440	480	460	430	320	300						1,71	24	100
04B	10	4,2	445	480	460	430	320	223						1,71	48	100
21B	10	4,2	450	500	480	430	320	240						1,79	96	100
09B	10	4,2	470	490	500	435	320	224						1,75	24	123
07B	10	4,2	510	540	530	470	320	280						1,93	48	123
27B	10	4,2	510	540	525	485	320	277						1,93	48	123
17B	10	4,2	510	540	530	475	320	300						1,93	48	123
08B	10	4,2	535	580	555	495	340	255						2,07	96	123
01B	10	4,2	550	640	595	505		260						2,29	24	144
29B	10	4,2	540	620	580	495		280						2,21	24	144
19B	10	4,2	570	620	600	540		280						2,21	32	144
10B	10	4,2	580	620	605	535		280						2,21	48	144
49B	10	4,2	570	620	600	525		240						2,21	48	144
30B	10	4,2	550	610	590	505		220						2,18	96	144
50B	10	4,2	540	620	580	500		260						2,21	96	144
18B	10	4,2	560	630	590	505		280						2,25	182	145
39B	10	4,2	550	600	585	510		300						2,14	182	144
Mittelwert								265								
Standartabw.								27								
20B	1000	4,2	520	580	524	442	325	280	157	120	140	70	109	2,07	24	100
04B	1000	4,2	520	560	527	444	309	280	147	120	115	75	118	2,00	48	100
21B	1000	4,2	500	555	524	435	332	280	160	110	130	70	109	1,98	96	100
09B	1000	4,2	560	610	575	472	324	280	170	124	124	100	156	2,18	24	123
07B	1000	4,2	620	660	634	506	340	250	170	110		85	132	2,36	48	123
27B	1000	4,2	610	660	624	509	320	280	160	120	130	70	109	2,36	48	123
17B	1000	4,2	620	680	620	520	320	280	165	120	130	80	124	2,43	48	123
08B	1000	4,2	640	710	666	530	340	287	160	120	120	100	156	2,54	96	123
01B	1000	4,2	660	740	690	557	360	280	180	125	125	100	156	2,64	24	144
29B	1000	4,2	660	720	675	560	340	280	170	120		100	155	2,57	24	144
19B	1000	4,2	680	740	695	575	360	280	150	125		90	140	2,64	32	144
10B	1000	4,2	680	735	700	575	365	280	168	130	120	80	125	2,63	48	144
49B	1000	4,2	680	750	705	583	360	280	170	120	125	100	157	2,68	48	144
30B	1000	4,2	660	700	675	560	364	280	160	120		90	140	2,50	96	144
50B	1000	4,2	660	720	660	530	365	280	150	120		90	141	2,57	96	144
18B	1000	4,2	660	720	680	550	360	280	160	130	110	90	141	2,57	182	145
39B	1000	4,2	660	740	665	535	360	280	165	120	110	70	109	2,64	182	144
Mittelwert							344	279	162	121	123	86	134	0,00		
Standartabw.							19	8	9	5	9	12	19			

Tabelle A.6.: Liste der charakteristischen Punkte der elektropolierten Proben. Die Lage der Punkte ist in mT angegeben, die Frequenz in Hz, die Messtemperatur in K, die Tempertemperatur in °C, die Temperzeit in h.

Elektropolierte Proben

			chi``max	Bc3				Bc2			BCE		BFP				
Probe	Frequenz	Messtemperatur	Pkt 10	Pkt 1	Pkt 2	Pkt 3	Pkt 4	Pkt 5	Pkt 6	Pkt 7	Pkt 8	Pkt 9	Pt.9/(1-D)	Bc3/280	Temperzeit	Tempertemperatur	
14EP	10	4,2	425	480	425	410	315	300						1,71			
11EP	10	4,2	480	520	490	465	320	280						1,86			
12EP	10	4,2	480	520	495	460	320	300						1,86			
32EP	10	4,2	470	490	485	445	320	280						1,75			
31EP	10	4,2	470	510	490	445	310	270						1,82			
53EP	10	4,2	470	530	485	440	340	260						1,89			
11EP	1000	4,2	540	560	530	480	320	280	190			90	135	2,00			
12EP	1000	4,2	540	560	530	485	320	280	190			100	152	2,00			
14EP	1000	4,2	520	560	520	440	320	280	130	110		70	109	2,00			
31EP	1000	4,2	540	540	530	480	320	280				100	148	1,93			
32EP	1000	4,2	560	620	535	465	320	280	140	110		90	138	2,21			
53EP	1000	4,2	520	540	525	480	320	280	130		100	50	75	1,93			
14EPB	10	4,2	620	660	640	590	340	280						2,36	48		123
11EPB	10	4,2	570	600	580	540	320	280						2,14	48		123
12EPB	10	4,2	585	620	605	550	325	280						2,21	48		123
34EPB	10	4,2	540	560	550	510	320	260						2,00	48		123
31EPB	10	4,2	540	580	560	490	340	280						2,07	48		123
53EPB	10	4,2	520	540	530	490		280						1,93	24		123
53EPB2	10	4,2	530	550	540	515	340	260						1,96	2*24		123
11EPB	1000	4,2	640	660	640	575	360	280			120	70	105	2,36	48		123
12EPB	1000	4,2	640	660	645	590	360	280	140	130		60	91	2,36	48		123
14EPB	1000	4,2	700	740	710	630	350	280	160	115		80	124	2,64	48		123
31EPB	1000	4,2	640	640	630	545	340	290		100		100	148	2,29	48		123
34EPB	1000	4,2	640	680	635	530	340	280	130	90		80	123	2,43	48		123
53EPB	1000	4,2	560	580	560	510	325	280				70	104	2,07	24		123
53EPB2	1000	4,2	580	660	570	525	350	280				90	134	2,36	2*24		123

Abbildungsverzeichnis

1.1. Neunzelliger 1,3 GHz-TESLA-Resonator aus Niob 7
1.2. Gütefaktor Q_0 in Abhängigkeit vom Beschleunigungsgradienten E_{acc} einiger bei DESY chemisch gebeizten neunzelligen Resonatoren. 8
1.3. Gütefaktor Q_0 in Abhängigkeit vom Beschleunigungsgradienten E_{acc} eines einzelligen, elektropolierten Resonators vor und nach UHV-Temperung bei 100°C und 120°C. 9

2.1. Phasendiagramm eines Supraleiters 1. Art; Abhängigkeit des kritischen Magnetfelds von der Temperatur. 12
2.2. Temperaturverhalten der Gibbs´schen freien Enthalpie für den supra- und normalleitenden Zustand. 12
2.3. Verlauf des eindringenden Magnetfeldes und der Cooperpaardichte in der Oberflächenschicht eines Supraleiters (unterhalb von H_c bzw. H_{c1}). 14
2.4. (a)Magnetisierung und (b) Magnetfeld im Inneren eines Supraleiters 1. Art (stabförmige Probe parallel zum Feld) in Abhängigkeit vom außen angelegten Magnetfeld $B_{ext} = \mu_0 H$. 16
2.5. (a) Magnetisierung und (b) Magnetfeld im Inneren eines Supraleiters 2. Art (stabförmige Probe) in Abhängigkeit vom außen angelegten Magnetfeld $B_{ext} = \mu_0 H$. 17
2.6. Phasendiagramm eines Supraleiters 2. Art; Temperaturabhängigkeit der kritischen Felder H_{c1}, $H_{c,th}$ und H_{c2}. 17
2.7. Anordnung der Flussschläuche in einem Supraleiter 2. Art mit $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$. 18
2.8. Verlauf des eindringenden Feldes und der Cooperpaardichte über den Querschnitt eines Flussschlauches. 19
2.9. Durch Bedampfen mit Eisen sichtbar gemachte Flussschläuche in einer Niobplatte 19
2.10. Magnetisierungskurve eines Niob-Einkristalls. 20
2.11. Möglicher Verlauf der Wechselwirkungsenergie zwischen zwei benachbarten Flusslienien mit Anziehung. 20
2.12. Schematische Darstellung der Kräfte auf einen Flussschlauch nahe der Oberfläche,aus [BL64]. 22

2.13. Abhängigkeit der Energie E pro Länge eines Flussschlauchs von seinem Abstand x von der Oberfläche für verschiedene Felder, aus [BL64]. 23
2.14. Gemessenes Verhältnis der oberen kritischen Felder $^{H_{c3}}/_{H_{c2}}$ von reinen Niob in Abhängigkeit von der Temperatur. 25
2.15. Richtungsabhängigkeit des kritischen Oberflächenfeldes H_{c3} und des Abschirmstroms J_S. 25
2.16. Berechneter BCS-Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit von der freien Weglänge 27
2.17. Magnetisierungskurve für einen Supraleiter 2. Art mit kleinem κ und $D = 0$, (b) Scherung der Magnetisierungskuve für Proben mit $D \neq 0$. 28
2.18. Real- und Imaginärteil der Wechselfeld-Suszeptibilität eines Zylinders in einem zur Achse parallelen Feld in Anhängigkeit vom Verhältnis von Zylinderradius r_0 zu Skintiefe δ. 32
2.19. Tiefenprofile von Fremdatomem in Niobproben, SIMS-Messungen aus [AARC01]. 33
2.20. Zusammensetzung der Oxidschicht während des Temperns bei 150°C. 34
2.21. Änderung der Zusammensetzung der Oxidschicht mit steigender Temperatur. Oberflächenkonzentrationen von Nb, O und C und Dicke der Nb_2O_5, NbO_2 und NbO Schichten. 35

3.1. Spulenanordnung zur Messung der Suszeptibilität nach der Gegeninduktionsmethode. 38
3.2. Ersatzschaltbild des Spulensystems 39
3.3. Schema des Messaufbaus. 41
3.4. Technische Zeichnung des Spulensystems. 42

4.1. Aufbau zur Elektropolitur der Proben. 50

5.1. Beispielmessung der Suszeptibilität. 52
5.2. Feldverlauf in der Oberflächenschicht für Felder zwischen B_{c2} und B_{c3} 54
5.3. Gemessene Suszeptibilität einer elektropolierten Probe bei 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz. 59
5.4. Real- und Imaginärteil der Wechselfeld-Suszeptibilität eines Niobzylinders mit Radius $r = 1,3$ mm in einem zur Achse parallelen Wechselfeld der Frequenz 1 kHz in Anhängigkeit von RRR. 59
5.5. Gemessene Suszeptibilität mit verschiedener Stärke des anregenden Wechselfelds 60
5.6. Vergleichsmessung bei 4,2 K und 1,6 K. 60
5.7. Phasendiagramm mit kritischen Feldern. 61
5.8. Gemessene Suszeptibilität von ungetemperten Proben bei 10 Hz. . 62

5.9. Vergleich von getemperter und ungetemperten Probe bei 10 Hz. . 63
5.10. Gemessene Suszeptibilität von getemperten Proben nach erneutem BCP 65
5.11. Gemessene Suszeptibilität von bei 100°C und 123°C getemperten Proben bei 10 Hz. 67
5.12. Gemessene Suszeptibilität von bei 144°C getemperten Proben bei 10 Hz. 68
5.13. Gemessene Suszeptibilität von elektropolierten Proben 69
5.14. Gemessene Suszeptibilität von BCP (a) und elektropolierten (b) Proben im Bereich der Hysterese. Messung bei 1 kHz. 70
5.15. Sauerstoffdiffusion in Niob nach Gleichung (2.58) für (a) 100°C, (b) 123°C und (c) 144°C und (d) nach Gleichung (2.57) für 123°C. 72
5.16. Änderung der Lage der charakteristischen Punkte mit steigender äquivalenter Temperzeit, Messungen bei 10 Hz. 73

A.1. Gemessene Suszeptibilität von ungetemperten Proben bei 1 kHz. . 79
A.2. Gemessene Suszeptibilität von bei 100°C und 123°C getemperten Proben bei 1 kHz. 80
A.3. Gemessene Suszeptibilität von bei 144°C getemperten Proben bei 1 kHz. 81
A.4. Gemessene Suszeptibilität von elektropolierten Proben, bei diesen Proben stieg die Temperatur des Säurebads bei der Elektopolitur auf 64°C an. Messung bei 10 Hz. 81
A.5. Gemessener Blindwiderstand der Primärspule 82
A.6. Gemessener Blindwiderstand der Sekundärspulen 82

Tabellenverzeichnis

2.1. Materialparameter für die supraleitenden Eigenschaften von reinem Niob, aus [SHH82]. 21
2.2. $\frac{\Delta\rho}{\Delta C}$ für ausgewählte Verunreinigungen in Niob [Hör86]. 29

3.1. Kenndaten des verwendeten Spulensystems. 42
3.2. Proportionalitätskonstanten und Phasenverschiebungen aus Gleichung (3.10) und (3.11). 43

4.1. Einige Technische Spezifikationen für das Niobmaterial der TESLA-Resonatoren, nach [BFR+01]. 46

5.1. Kritische Felder chemisch gebeizter Proben vor und nach Tempern für 48h bei ca. 115-120°C. 63
5.2. Materialparameter für die supraleitenden Eigenschaften der Proben 02A (ungetempert) und 03B (getempert bei ≈120°C, 48h), ermittelt aus Magnetisierungsmessungen, nach [Saw02, CS03]. . . 64

A.1. Liste der Proben mit ihren Behandlungen. 88
A.2. Liste der charakteristischen Punkte der ungetemperten Proben. . 89
A.3. Liste der charakteristischen Punkte der bei ca. 120°C für 48 h getemperten Proben. 90
A.4. Liste der charakteristischen Punkte der bei ca. 120°C für 48 h getemperten Proben nach erneutem BCP. 91
A.5. Liste der charakteristischen Punkte der mit verschiedenen Parametren getemperten Proben. 92
A.6. Liste der charakteristischen Punkte der elektropolierten Proben. . 93

Literaturverzeichnis

[AAB+01] Antoine, C., A. Aspart, M. Berthelot, Y. Gasser, J. P. Poupeau und F. Valin: *Morphological and chemical studies of Nb samples after various surface treatments.* In: *Proceedings of the 10th Workshop on RF Superconductivity*, Tsukuba, 2001.

[AAC+99] Antoine, C., A. Aspart, J. P. Charrier, H. Safa und B. Visentin: *Alternative approches for surface treatment of Nb superconducting cavities.* In: Krawcyk (Herausgeber): *Proceedings of the 9th Workshop on RF Superconductivity*, Los Alamos, 1999.

[AARC01] Antoine, C., A. Aspart, S. Regnault und A. Chincarini: *Surface studies: Method of analysis and results.* In: *Proceedings of the 10th Workshop on RF Superconductivity*, Tsukuba, 2001.

[Abr57] Abrikosov, A. A.: *On the magnetic properties of superconductors of the second group.* Sov. Phys. JETP, 5(6):1174, 1957.

[Abr65] Abrikosov, A. A.: *Concerning surface superconductivity in strong magnetic fields.* Sov. Phys. JETP, 20(2):480, 1965.

[Aun00] Aune et al., B.: *The superconducting TESLA cavities.* PRST-AB, 3, September 2000.

[BCR01] Benvenuti, C., S. Calatroni und V. Ruzinov: *Diffusion of en in niobium during bake-out.* In: *Proceedings of the 10th Workshop on RF Superconductivity*, Tsukuba, 2001.

[BCS57] Bardeen, J., L.N. Cooper und J.R. Schrieffer: *Theory of superconductivity.* Phys. Rev., 108(5):1157, 1957.

[Bel66] Bellau, R. V.: *Influence of surface condition on the critical currents above H_{c2} in a superconducting tantalum-niobium alloy.* Phys. Lett., 21(1):13, 1966.

[BFR+01] Brinkmann, R., K. Flöttmann, J. Rossbach, P.Schmüser, N. Walker und H. Weise (Herausgeber): *TESLA - Technical design report*, Band II. DESY, 2001. DESY 2001-011, ECFA 2001-209, TESLA Report 2001-23.

[BL64] Bean, C. P. und J. D. Livingston: *Surface barrier in type-II superconductors.* Phys. Rev. Lett., 12(1):14, 1964.

[Bon96] Bonin, B.: *Materials for Superconducting Cavities.* In: Turner, S. (Herausgeber): *Superconductivity in partical accelerators*, Band 96-03, Seite 191. CERN, 1996.

[Bra00] Brand, E. H.: *Superconductors in realistic geometries: geometric edge barrier versus pinning.* Physica C, 332:99, 2000.

[BS66] Bertman, B. und M. Strongin: *AC susceptibility transition in type-II euperconductors and surface critical currents.* Phys. Rev., 147(1):268, 1966.

[Buc90] Buckel, W.: *Supraleitung.* VCH Verlagsgesellschaft, 4 Auflage, 1990.

[CKM85] Couach, M., A. F. Khoder und F. Monnier: *Study of superconductors by ac-susceptibility.* Cryogenics, 25:695, 1985.

[CS03] Casalbuoni, S. und L. von Sawilski. Private Mitteilung, 2002–2003.

[Dac99] Daccà, A.: *XPS analysis of the high pressure and low pressure water rinsed Nb samples.* Interner Bericht, 1999.

[DeS63] DeSorbo, W.: *Effect of dissolved gases on some superconducting properties of niobium.* Phys. Rev., 132(1):107, 1963.

[DF61] Deaver, Jr, B. S. und W. M. Fairbank: *Experimental evidence for quantized flux in superconducing cylinders.* Phys. Rev. Lett., 7:43, 1961.

[DGMP98] Daccà, A., G. Gemme, L. Mattera und R. Parodi: *XPS analysis of the surface compositon of niobium for superconducting RF cavities.* Applied Surface Science, 127:219, 1998.

[DN61] Doll, R. und M. Näbauer: *Experimental proof of magnetic flux quantanisation in a superconducting ring.* Phys. Rev. Lett., 7:50, 1961.

[ET67] Essmann, H. und U. Träuble: *The direct observation of individual flux lines in type II superconductors.* Phys. Lett., 24A:526, 1967.

[ET71] Essmann, U. und H. Träuble: *The magnetic structure of superconductors.* Sci. Am., 224:75, 1971.

[Fro84] Froese, A.: *Magnetisierungs-Dynamik in der Umgebung der Curie-Temperatur des uniaxialen Ferromagneten $LiTbF_4$.* Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1984.

[GC34] Gorter, C. J. und H.B.G. Casimir: *On supraconductivity I.* Physica, 1:306, 1934.

[GGH+76] Gupta, A. Das, W. Gey, J. Halbritter, H. Küpfer und J. A. Yasaitis: *Inhomogenities in superconducting niobium surfaces.* J. Appl. Phys., 47(5):2146, 1976.

[GL50] Ginzburg, V.L. und L.D. Landau. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 20:1044, 1950.

[GLT92] Goldfarb, R. B., M. Lelental und C. A. Thomson: *Alternating-field susceptometry and magnetic susceptibility of superconductors.* In: Hein, R. A., T. L. Francavilla und D. H. Liebenberg (Herausgeber): *Magnetic susceptibility of superconductors and other spin systems.* Plenum Press, New York, 1992.

[Gor59] Gorkov, L.P.: *Microscopic derivation of the Ginzburg-Landau equations in the theory of superconductivity.* Sov. Phys. JETP, 36:1364, 1959.

[Hal70] Halbritter, J.: *Calculation of the BCS surface resistance.* Z. f. Phys., 238:466, 1970.

[Hal87] Halbritter, J.: *On the oxidation and on the superconductivity of niobium.* Appl. Phys. A, 43:1, 1987.

[Hal01] Halbritter, J.: *Material science of Nb RF accelerator cavities: Where do we stand 2001?* In: *Proceedings of the 10th Workshop on RF Superconductivity*, Tsukuba, 2001.

[HF74] Hopkins, J. R. und D. K Finnemore: *Surface superconductivity in niobium and niobium-tantalum alloys.* Phys. Rev. B, 9(1):108, 1974.

[Hör86] Hörmann, M.: *Erstellung von hochwärmeleitfähigem Niob im technischen Maßstab für die Hochfrequenzsupraleitung.* Z. f. Metallkunde, 77:338, 1986.

[HSFJ81] Hörz, G., H. Speck, E. Fromm und H. Jehn: *Gases and Carbon in Metals, Pt. VIII*, Band 5-8 der Reihe *Physik Daten-Physics Data.* Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, Karlsruhe, 1981.

[Kho83] KHODER, A. F.: *The superconducting transition and the behavior of the ac-susceptibility.* Phys. Lett., 94A(8):378, 1983.

[Kir75] KIRSCHENBAUM, J.: *Superconducting critical fields in niobium and niobium containing oxygen.* Phys. Rev. B, 12(9):3690, 1975.

[Kna03] KNABBE, E.-A. Private Mitteilung, 2002–2003.

[Kne99] KNEISEL, P.: *Preliminary experience with „in-situ“ baking of niobium cavities.* In: KRAWCYK (Herausgeber): *Proceedings of the 9th Workshop on RF Superconductivity*, Los Alamos, 1999.

[Kow01] KOWALSKI, K.: *Baking effects on the surface composition of the pure niobium sheets, differently treated chemically, studied by XPS.* Interner Bericht, 2001.

[Krä70] KRÄGELOH, U.: *Der Zwischenzustand bei Supraleitern zweiter Art.* Phys. Stat. Sol., 42:559, 1970.

[KRCM75] KLUNDERT, L. J. M. VAN DE, C. DE ROOIJ, M. CASPARI und L. C. VAN DER MAREL: *Induction methods used in low temperature physics.* Cryogenics, Seite 577, Oct. 1975.

[KSK73] KOCH, C. C., J. O. SCARBROUGH und D. M. KROEGER: *Effects of interstitial oxygen on the superconductivity of niobium.* Phys. Rev. B, 9(3):888, 1973.

[Kum71] KUMPF, U.: *Magnetisierungskurven von Supraleitern zweiter Art mit kleinen Ginzgurg-Landau-Parametern.* Phys. Stat. Sol., 44:829, 1971.

[Lil01] LILJE, L.: *Experimental investigations on superconducting niobium cavities at highest radiofrequency fields.* Doktorarbeit, Universität Hamburg, 2001. DESY-THESIS-2001-034.

[LL35] LONDON, F. und H. LONDON: *The electromagnetic equations of the superconductor.* Proc. Roy. Soc., A149:71, 1935.

[LL90] LANDAU, L. D. und E. M. LIFSCHITZ: *Elektrodynamik der Kontinua*, Band VIII der Reihe *Lehrbuch der Theoretischen Physik.* Akademie-Verlag, Berlin, 5 Auflage, 1990.

[MO33] MEISSNER, W. und R. OCHSENFELD: *Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitung.* Die Naturwissenschaften, 21:787, 1933.

[MS63] MAXWELL, E. und M. STRONGIN: *Filamentary structure in superconductors.* Phys. Rev. Lett., 10(6):212, 1963.

[OF69] Ostenson, J. E. und D. K. Finnemore: *Critical phenomena in sheath superconductivity of Nb.* Phys. Rev. Lett., 22(5):188, 1969.

[Onn11] Onnes, H. K.: *Futher experiments with liquid helium. G. On the electrical resistance of pure metals, ect. VI. On the sudden change in the rate at which the resistance of mercury dissappears.* Comm. from the Phys. Lab. of the Univ. of Leiden, 124c, 1911.

[Pip53] Pippard, A. B.: *Impurities in superconductors.* Proc. Roy. Soc. (London), A203:98, 1953.

[PKH98] Padamsee, H., J. Knobloch und T. Hays: *RF superconductivity for accelerators.* John Wiley & Sons, New York, 1998.

[PKKG90] Palmer, F. L., R. E. Kirby, F. K King und E. L. Garwin: *Oxide overlayers and the cuperconducting RF properties of yttrium-processed high purity Nb.* Nucl. Instr. Meth., A297:321, 1990.

[Res95] Reschke, D.: *Untersuchungen an 3GHz Niobresonatoren.* Doktorarbeit, Universität Wuppertal, 1995. WUP-DIS 95-5.

[RS67] Rollins, R. W. und J. Silcox: *Nature of the ac transition in the superconducting surface sheath in Pb-2% In.* Phys. Rev., 155(2):404, 1967.

[Saf01] Safa, H.: *High field behavior of SCRF cavities.* In: *Proceedings of the 10th Workshop on RF Superconductivity*, Tsukuba, 2001.

[Saw02] Sawilski, L. von: *Charakterisierung von Niobproben mittels DC-Magnetometrie und AC-Suszeptometrie mit dem SQUID-Magnetometer.* Diplomarbeit, Universität Hamburg, 2002.

[Sch02] Schmüser, P.: *Superconductivity in high energy particle accerlerators.* DESY-Report 02-116, DESY, 2002.

[SHH82] Schwarz, W., H. Hübner und J. Halbritter: *Superconductivity Data*, Band 19-1 der Reihe *Physik Daten-Physics Data.* Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, Karlsruhe, 1982.

[Sin02] Singer, X. Private Mitteilung, 2002.

[SJG63] Saint-James, D. und P. G. de Gennes: *The onset of superconductivity in decraesing fields.* Phys. Lett., 7(5):306, 1963.

[SK99] Saito, K. und P. Kneisel: *Temperature dependence of the surface resistance of niobium at 1300MHz – Comparison to BCS theory –.* In: Krawcyk (Herausgeber): *Proceedings of the 9th Workshop on RF Superconductivity*, Los Alamos, 1999.

[Tin63] Tinkham, M.: *Effect of fluxoid quantization on transitions of superconducting films.* Phys. Ref., 129(6):2413, 1963.

[VCC98] Visentin, B., J.P. Charrier und B. Coadou: *Improvements of superconducting cavity performances at high gradients.* In: *Proceedings of the 6th EPAC*, Band III, Seite 1885, 1998.

[VCCR99] Visentin, B., J.P. Charrier, B. Coadou und D. Roudier: *Cavity baking: A cure for the high accelerator field Q_0 drop.* In: Krawcyk (Herausgeber): *Proceedings of the 9th Workshop on RF Superconductivity*, Band 1, Seite 198, Los Alamos, 1999.

[Web68] Webb, G. W.: *The ratio of the upper two critical fields in pure Nb.* Sol. State Comm., 6:33, 1968.

[YKI66] Yamafuji, K., E. Kusayanagi und F. Irie: *On the angular dependence of the surface superconducting critical field.* Phys. Lett., 21(1):11, 1966.