

Einfluß eines elektrischen Stroms auf die
Phasenbildung und Kristallzüchtung von
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ aus dem Ba-Cu-O-Flux

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Maria-Louisa Aigner
aus Sydney

Frankfurt am Main
2001
(D F 1)

Vom Fachbereich Physik der Johann Wolfgang Goethe-Universität
als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. W. Mäntele

Gutachter: Prof. Dr. W. Aßmus
Prof. Dr. M. Lang

Datum der Disputation: 10.05.2001

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$-Kristallen: Stand der Forschung	3
1.1 Phasenbeziehungen im System $\text{YO}_{1.5}$ -BaO-CuO _x	3
1.2 Kristallzucht von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	8
1.2.1 Morphologie und Wachstumsgeschwindigkeiten	9
1.2.2 Tiegelproblematik	11
1.3 Kristallstruktur und Sauerstoffstöchiometrie	12
2 Grundlagen	16
2.1 Elektrochemische Grundbegriffe	16
2.2 Materialtransport	18
2.3 Kristallzucht unter Einbeziehung eines elektrischen Stroms	22
3 Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden	24
3.1 Differentielle Thermoanalyse	24
3.2 Röntgenographische Charakterisierung	25
3.3 Rasterelektronenmikroskopie	27
3.4 Messung der AC-Suszeptibilität	29
3.5 Entzwillingen	30
4 Experimentelle Untersuchungen	31
4.1 Ausgangsmaterialien und Präparation	31
4.2 Differentielle Thermoanalyse bei Stromfluß	33
4.2.1 Experimenteller Aufbau	33

4.2.2	Durchführung	34
4.3	Einfluß von elektrischem Strom auf das Erstarrungsverhalten . . .	37
4.3.1	Experimenteller Aufbau	37
4.3.2	Vorversuche	38
4.3.3	Durchführung	39
4.4	Kristallzüchtung bei Stromfluß	41
4.4.1	Experimenteller Aufbau	42
4.4.2	Durchführung der Züchtungsexperimente	45
5	Ergebnisse	47
5.1	Differentielle Thermoanalyse bei Stromfluß	47
5.1.1	Das ternäre BaO/CuO/CuO _{0.5} -System	47
5.1.2	Das quaternäre YO _{1.5} /BaO/CuO/CuO _{0.5} -System	53
5.1.3	DTA-Untersuchungen mit langer Haltephase	58
5.2	Einfluß des elektrischen Stroms auf das Erstarrungsverhalten . . .	59
5.2.1	Abschätzung der Leitfähigkeit	59
5.2.2	Zellspannungsverlauf	61
5.2.3	Erstarrungsverhalten	63
5.3	Kristallzüchtung bei Stromfluß: Kristallcharakterisierung	66
5.3.1	Morphologie	66
5.3.2	Röntgenographische Charakterisierung	69
5.3.3	Polarisationsmikroskopie	71
5.3.4	Channeling-Muster	72
5.3.5	T _C -Bestimmung mittels AC-Suszeptibilitätsmessung	75
5.3.6	Entzwilligen der Kristalle	75
6	Diskussion	78
6.1	Zusammensetzung der Schmelze bei Stromfluß	78
6.2	Erstarrungsverhalten	83
6.3	Kristallzüchtung unter Stromfluß	83
6.3.1	Morphologie	84
6.3.2	Kristallqualität	86

7 Zusammenfassung	89
Literaturverzeichnis	91
Danksagung	100

Abbildungsverzeichnis

1.1	Quasiternäres Phasendiagramm und primäres Kristallisationsfeld nach Oka u. a. [1988]	5
1.2	Binärer Schnitt durch das Phasendiagramm nach Oka u. a. [1988]	5
1.3	Ausschnitt aus dem ternären Phasendiagramm für das System $YO_{1.5}$ -BaO-CuO _x unter Luft nach Rian [1992]	6
1.4	a) Abhängigkeit der eutektischen Temperatur und der Liquidustemperatur (CuO-Kristallisation) vom Sauerstoffpartialdruck; b) Schematische Darstellung des Einflusses des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} auf das quasibinäre Phasendiagramm BaCuO ₂ -CuO _x .	7
1.5	Kristallstruktur von YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} nach Jorgensen u. a. [1990] . .	13
1.6	Gleichgewichtssauerstoffgehalt x (YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}) als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks nach Kim und Gaskell [1994]	13
1.7	Gitterkonstanten als Funktion des Sauerstoffparameters nach Casalta u. a. [1996] (bei 293 K und $p(O_2) \approx 0.21$ bar)	14
1.8	Sprungtemperatur T_C als Funktion des Sauerstoffgehalts nach Jorgensen u. a. [1990]	15
2.1	Konzentrationsverteilung bei elektrochemischer Beeinflussung des Redox-Gleichgewichts in einem ruhenden Elektrolyten	19
2.2	Konzentrationsverlauf vor der Elektrode unter galvanostatischen Bedingungen	21
4.1	DTA Proben- und Referenztiegel für Messungen bei Stromfluß . .	34
4.2	Differentielle Thermoanalyse mit elektrischem Strom: elektrisches Anschlußschema	35
4.3	Typischer Temperaturverlauf bei den thermoanalytischen Untersuchungen	36

4.4	Schematischer Aufbau der Experimentierzelle für die Untersuchung des Materialtransportes	40
4.5	Temperaturprogramm für Pulverpressling auf Al_2O_3 -Substrat . . .	40
4.6	Aufbau für die Kristallzüchtung nach dem TSSG-Verfahren . . .	43
4.7	Ziehstab mit Ankeimkristall	44
4.8	Gegenkathoden aus BaZrO_3 und gesintertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver	44
4.9	Zellspannungsverlauf während der Kristallzüchtung, oben: 1. Teil; unten: 2. Teil	46
5.1	DTA/DTG-Aufheizmessung für Pulver der Zusammensetzung 26.2 mol% BaO und 73.8 mol% CuO, (Al_2O_3 -Tiegel)	48
5.2	a) stromlose DTA/DTG-Abkühlmessung im ternären System; b) Kristallisationspfad im Phasendiagramm nach Zhang u. a. [1990] .	49
5.3	DTA-Abkühlkurven im ternären System: (a) stromlos, (b) mit elektrischem Strom	51
5.4	DTG-Abkühlkurve für stromlose Messung, DTG- und DTA-Abkühlkurve für stromkonstante Messung ($I=100$ mA)	52
5.5	DTA-Tiegel mit erstarrtem Ba-Cu-O-Flux: a) nach stromloser Messung; nach stromkonstanter Messung: b) mit $I=15$ mA und c) mit $I=100$ mA	53
5.6	a) stromlose DTA/DTG-Abkühlmessung im quaternären System, b) Kristallisationspfad im Phasendiagramm nach Rian [1992] . . .	54
5.7	vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 5.6 a)	56
5.8	DTA-Abkühlmessungen im quaternären System mit zugeschaltetem Strom unterschiedlicher Stromstärke	57
5.9	DTA-Tiegel (Al_2O_3) nach Messung mit langer Haltephase (20h, 1000°C); a) stromlos, b) $I=0.4$ mA	58
5.10	DTA-Abkühlmessung mit 20h Haltephase auf 1000°C und mit einem konstantem Strom von 0.4 mA zugeschaltet	59
5.11	Elektrische Leitfähigkeit einer $\text{YO}_{1.5}/\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -Schmelze in Arrhenius-Auftragung	61
5.12	Zellspannungsverlauf bei der Untersuchung von Dickschichten . .	62
5.13	Aufbau im Ofeninnenraum mit Probe ($I=3$ mA) und stromloser Referenz nach Temperaturprogramm	63
5.14	Ba-Cu-O-Schichten auf Al_2O_3 -Substrat: a) mit Strom $I=3$ mA, b) stromlose Referenz	64

5.15	Y-Ba-Cu-O-Schichten auf Al_2O_3 -Substrat: a) $I=3\text{mA}$, b) stromlose Referenz	64
5.16	REM-Aufnahmen einer stromkonstant hergestellten Ba-Cu-O-Schicht: a) Anode, b) Kathode	65
5.17	REM-Aufnahmen einer stromkonstant hergestellten Y-Ba-Cu-O-Schicht: a) Bereich an der Anode; b) Bereich an der Kathode . . .	65
5.18	Kristallisationsstäbe nach der Züchtung: a) und b) nach Züchtung unter Stromfluß; c) nach Züchtung ohne Stromfluß	67
5.19	a) Kristalle an BaZrO_3 -Ankeimstab bei Züchtung unter Stromfluß, b) von BaZrO_3 -Ankeimstab abgebrochene Kristalle nach Züchtung ohne Stromfluß	68
5.20	Kristall auf Millimeterpapier aus Züchtungslauf mit Strom; a) (001)-Ebene, b) verzwillingte (100)- bzw. (010)-Ebene (rechts) . .	68
5.21	Weiterer Kristall auf Millimeterpapier aus Züchtungslauf mit Strom; a) (001)-Ebene, b) verzwillingte (100)- bzw. (010)-Ebene .	69
5.22	Einkristall-Röntgendiffraktogramm entlang der (001)-Richtung . .	69
5.23	Einkristall-Röntgendiffraktogramm entlang der (100)/(010)-Richtung	70
5.24	Laueaufnahme a) entlang der (001)-Richtung, b) entlang der (100)/(010)-Richtung	71
5.25	Rockingkurve des (006)- und (020)-Reflexes eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristalls (as grown), sowie des (004)-Reflexes eines einkristallinen Si-Wafers	72
5.26	Polarisationsmikroskopische Aufnahme der (001)-Ebene eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristalls	72
5.27	Polarisationsmikroskopische Aufnahme der (100)- bzw. (010)-Ebene eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristalls	73
5.28	Channeling-Muster von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristallen	73
5.29	Channeling-Muster eines Silizium-Wafers	74
5.30	AC-Suszeptibilitätsmessungen (Aufheizkurven) : a) an einem Kristall (as grown) aus einem Züchtungslauf mit elektrischem Strom, b) an einem Kristall (as grown) aus einem Züchtungslauf ohne elektrischen Strom	76
5.31	Mikroskopische Aufnahmen der (001)-Ebene eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristalls mit Rissen bei gekreuzten Polarisatoren, as grown (links) und teilweise entzwillingt (rechts)	77

5.32	Mikroskopische Aufnahmen der (001)-Ebene eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristalls bei gekreuzten Polarisatoren, as grown (oben) und entzwillingt (unten)	77
6.1	Abhängigkeit der eutektischen und der Kupferreduktionstemperatur vom Sauerstoffpartialdruck [Fischer u. a., 1993]	82

Tabellenverzeichnis

3.1	Parameter für die Aufnahme von Channeling-Mustern	28
4.1	Verwendete Zusammensetzungen und Ausgangsmaterialien	32
4.2	Temperaturprogramm beim Vorreagieren	33
4.3	Temperaturprogramm bei der Kristallzüchtung	45
4.4	Optimierte Züchtungsparameter	45
6.1	Züchtungsdaten für Züchtungsläufe mit und ohne Strom	84
6.2	Wachstumsraten aus der Literatur	85
6.3	Entzwilligungsparameter dieser Arbeit und Daten aus der Literatur	87

Einleitung

Die Entdeckung von Supraleitung in oxidischen Materialien bei wesentlich höheren Temperaturen als bei konventionellen metallischen Supraleitern durch Bednorz und Müller stellt im Jahre 1986 eine kleine Sensation dar [Bednorz und Müller, 1986]. Bis dahin ist trotz intensiver Suche kein System mit einem Supraleitungssprungpunkt T_C über dem von Nb_3Ge bei 23.2 K gefunden worden.

Unter diesen als Hochtemperatursupraleiter bezeichneten Materialien nimmt der im folgenden Jahr entdeckte Hochtemperatursupraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [Wu u. a., 1987] eine zentrale Stellung ein. Seine Sprungtemperatur von 93 K ermöglicht eine kostengünstige Kühlung mit flüssigem Stickstoff. Eine hohe Stromtragefähigkeit und deren schwache Magnetfeldabhängigkeit veranlassen intensive Forschungsaktivitäten mit dem Ziel, dieses Material für technische Anwendungen zu optimieren.

Zum Verständnis der noch nicht geklärten Mechanismen der Hochtemperatursupraleitung, sowie zur Materialoptimierung für den technischen Einsatz, sind qualitativ hochwertige Einkristalle nötig. Daneben werden sie als Substrat- und Wafermaterial benötigt. Die Herstellung von Einkristallen hoher Reinheit und struktureller Perfektion wird jedoch erheblich durch ungünstige Materialeigenschaften erschwert, die an ein Züchtungsverfahren gegensätzliche Anforderungen stellen.

Aufgrund eines inkongruenten Schmelzverhaltens werden makroskopische $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Einkristalle üblicherweise aus einer schmelzflüssigen Phase nach einem klassischen Lösungszüchtungsverfahren hergestellt. Die Schmelze enthält dabei Barium, Sauerstoff, multivalentes Kupfer und Yttrium, letzteres allerdings zu einem wesentlich geringeren Anteil als im zu züchtenden Kristall. Der Antransport der an der Wachstumsfront eingebauten Mangelphase Yttrium und der Abtransport der Überschußphase bestimmen den Wachstumsprozeß. Bei diffusiv kontrolliertem Transport sind daher lange Züchtungszeiten notwendig.

Eine hohe chemische Aggressivität der Schmelze gegenüber allen gängigen Tiegelmaterialien und die starke Tendenz der Schmelze, aus dem Tiegel zu kriechen, begrenzen jedoch die mögliche Züchtungsdauer. Eine Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit ist demnach Ansatzpunkt zur Optimierung der Kristallzüchtung.

Eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit wird häufig durch eine Verbesserung des Yttriumantransports erreicht. Dazu werden spezielle Techniken, wie Temperatur-

gradienten, Rühren der Schmelze oder konstante Nachlieferung von Yttrium aus einem Depot am Tiegelboden verwendet. Eine erhöhte Tiegelkorrosion und die Kontrolle der Transportprozesse stellen dabei Probleme dar.

Ein direkter Weg, die Wachstumsgeschwindigkeit zu erhöhen, wäre eine Erhöhung der Yttriumkonzentration in der Schmelze. Dieser Weg ist jedoch nicht praktikabel, da er zum Verlassen des primären Kristallisationsfeldes von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ führt. Einen Hinweis, wie dennoch die effektive Konzentration von Yttrium an der Phasengrenze erhöht werden kann, ergeben Arbeiten von Nakamura u. a. [1996]. Dort wird über eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts in der umgebenden Atmosphäre eine Erhöhung der Yttrium-Löslichkeit erreicht. Der Sauerstoffpartialdruck beeinflusst dabei über das Redoxgleichgewicht $\text{Cu(II)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)}$ das Verhältnis von zweiwertigem zu einwertigem Kupfer in der Schmelze.

Es stellt sich daher die Frage, ob das Cu(II)/Cu(I) -Verhältnis nicht auch auf elektrischem Wege beeinflusst werden kann. Im Unterschied zu einem homogenen Sauerstoffpartialdruck, d.h. einem homogenen Cu(II)/Cu(I) -Verhältnis in der Schmelze, führt ein elektrischer Gleichstrom durch die Schmelze zu einer Inhomogenität. Dadurch eintretende Materialtransporteffekte können die Wachstumsbedingungen beeinflussen. Erste Hinweise, daß der elektrische Parameter eine Einflußmöglichkeit darstellt, ergeben Untersuchungen von stromkonstant hergestellten Dickschichten [Lommel, 1994].

Für die Klärung der Frage, ob die Cu(II)/Cu(I) -Bilanz auch auf elektrischem Wege beeinflusst werden kann, wird folgender Weg beschritten. Zur experimentellen Untersuchung der Phasenbildung wird eine Anlage zur Thermoanalyse unter Stromfluß aufgebaut. Unter Verwendung dieser Technik können Effekte bei der Kristallisation verschiedener Phasen während des Erstarrungsvorgangs getrennt werden. Die Kristallisation von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ kann durch einen elektrischen Strom direkt beeinflusst werden oder es kann eine Beeinflussung hauptsächlich über die Cu(II)/Cu(I) -Bilanz erfolgen. Aus diesem Grund werden sowohl das ternäre $\text{BaO/CuO/CuO}_{0.5}$ -Fluxsystem, als auch das quaternäre $\text{YO}_{1.5}/\text{BaO/CuO/CuO}_{0.5}$ -System untersucht. Überprüft und ergänzt werden die thermoanalytisch gefundenen Ergebnisse durch die Untersuchung von stromkonstant hergestellten Dickschichten.

Bei Stromfluß wird das Cu(II)/Cu(I) -Verhältnis lokal unterschiedlich beeinflusst. Für die Kristallzucht wäre es demnach interessant, ein für günstige Wachstumsbedingungen optimales Cu(II)/Cu(I) -Verhältnis gezielt am Ort der Kristallisation einzustellen. Die gewonnenen Erkenntnisse werden daher anschließend in Kristallzuchtexperimenten unter Stromfluß angewendet. Da qualitative Aussagen über die mikroskopischen Wachstumsbedingungen auch aus der Kristallqualität getroffen werden können, werden die gezüchteten Kristalle sorgfältig charakterisiert.

Kapitel 1

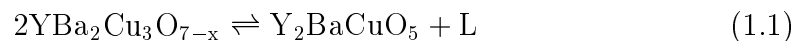
Herstellung von YBa₂Cu₃O_{7-x}-Kristallen: Stand der Forschung

Bei der Kristallzucht sind detaillierte Kenntnisse der Phasenbeziehungen für die Einstellung optimaler Kristallzuchtbedingungen wichtig. Insbesondere ist die Kenntnis des primären Kristallisationsfeldes Voraussetzung für die Zucht großer Einkristalle. Daher wird im ersten Abschnitt zunächst auf die Phasenbeziehungen im YO_{1.5}-BaO-CuO_x-System eingegangen und es werden Arbeiten zum primären Kristallisationsfeld vorgestellt.

Im nächsten Kapitel wird die bisherige Kristallzucht von YBa₂Cu₃O_{7-x}-Einkristallen beschrieben. Spezielle Charakteristika bei der Kristallzucht, die Morphologie der Kristalle und die Wachstumsgeschwindigkeiten, sowie die Tiegelproblematik, werden gesondert behandelt. Zum Schluß werden die Kristallstruktur von YBa₂Cu₃O_{7-x} und der die Supraleitung bestimmende Sauerstoffparameter behandelt.

1.1 Phasenbeziehungen im System YO_{1.5}-BaO-CuO_x

Beim Erhitzen schmilzt YBa₂Cu₃O_{7-x} bei der peritektischen Temperatur von 1020°C inkongruent auf und zersetzt sich in die Verbindung Y₂BaCuO₅ und Schmelze:



Während des Aufschmelzens tritt durch die Reaktion Cu(II) → Cu(I) ein Sauerstoffverlust (Cu(II): CuO, Cu(I): Cu₂O) ein, der abhängig vom Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre und der Temperatur ist [Ahn u. a., 1990;

Zhang u. a., 1990]. Der Sauerstoffverlust ist in der Reaktionsgleichung 1.1 nicht berücksichtigt. Das durch die Kupferreduktion vorliegende Cu(II)/Cu(I)-Verhältnis hat Konsequenzen für die Phasenbeziehungen, worauf weiter unten genauer eingegangen wird.

Gemäß der Reaktionsgleichung 1.1 können $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Massivteile aus annähernd stöchiometrischer Zusammensetzung präpariert werden. Bei der sogenannten Schmelztexturierung werden Sinterlinge aus Pulvermischungen über die peritektische Temperatur erhitzt und anschließend langsam in einem Temperaturgradienten abgekühlt. Dadurch tritt gerichtete Erstarrung auf, die zu größeren Bereichen einheitlicher kristallographischer Orientierung führen kann. Es verbleiben jedoch Reste der properitektischen Phase in Form von Y_2BaCuO_5 -Einschlüssen in der Probe. Daneben kommt es wegen der Sauerstoffabgabe beim Erwärmen zu starker Porenbildung.

Für die Herstellung makroskopischer, einkristalliner Volumenproben hoher kristalliner Qualität ist die stöchiometrische Ausgangszusammensetzung ungeeignet. Bei nicht kongruent schmelzenden Systemen wird häufig versucht aus einer nicht-stöchiometrischen schmelzflüssigen Phase durch Lösungs- bzw. Fluxzüchtung Einkristalle zu züchten. Üblicherweise verwendete Hochtemperaturlösungsmittel, wie Metalloxide, -halogenide und -karbonate werden bei der Phasenbildung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in die kristalline Phase eingebaut [Asaoka u. a., 1993; Watanabe, 1991]. Hingegen ist die Verwendung von arteigenem Material als Lösungsmittel, auch Eigenflux genannt, günstig, da Verunreinigungen durch das Lösungsmittel ausgeschlossen werden. Da zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und den binären Randsystemen $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ und $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ hochschmelzende Verbindungen liegen [Assmus und Schmidbauer, 1993], konzentrierte sich die Suche nach einem geeigneten Lösungsmittel auf quasibinäre Schnitte zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und dem binären Randsystem $\text{BaO} - \text{CuO}$. In diesem System existiert zwischen BaCuO_2 und CuO ein bei ca. 890°C schmelzendes Eutektikum [Zhang u. a., 1990].

Mittels differenz-thermoanalytischer Messungen und Abschreckversuchen kann der Zusammensetzungsbereich gefunden werden, in dem für ein bestimmtes Temperaturintervall $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ als einzige feste Phase mit der Schmelzphase im Gleichgewicht steht. Ein solches mögliches, primäres Kristallisationsfeld wird aus der Untersuchung mehrerer quasibinärer Schnitte von Oka u. a. [1988] abgeleitet und ist in Abbildung 1.1 eingezeichnet. Es hat die Form einer schmalen Linse mit der größten Ausdehnung zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und einer Ba-Cu-O Verbindung mit der nominellen Zusammensetzung ' $\text{Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10}$ '. Viele in der Literatur publizierten Kristallzüchtungsversuche basieren auf diesem quasibinären Schnitt, der in Abbildung 1.2 gezeigt ist.

In der Literatur sind weitere Publikationen mit unterschiedlichen Angaben zur Lage des primären Kristallisationsgebietes zu finden. Der Grund hierfür liegt in der starken Korrosivität und dem variablen Sauerstoffgehalt der flüssigen Schmelze, welche die Bestimmung des Phasendiagramms erschweren.

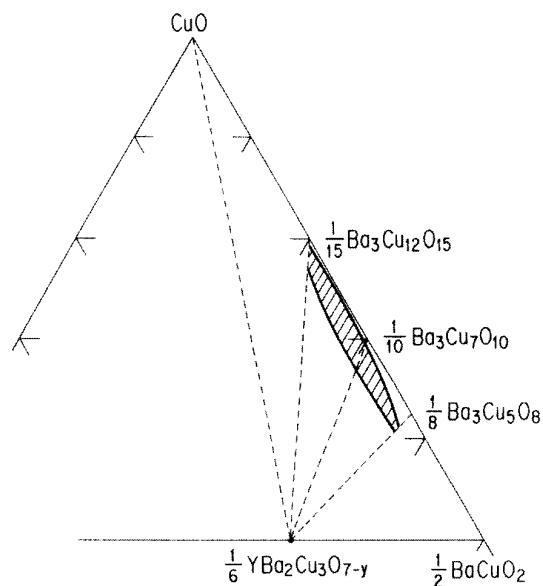


Abbildung 1.1: Primäres Kristallisationsfeld von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ unter Luft zwischen ca. 920°C und 1000°C nach Oka u. a. [1988]. Die gestrichelten Linien stellen die dort untersuchten quasibinären Schnitte dar.

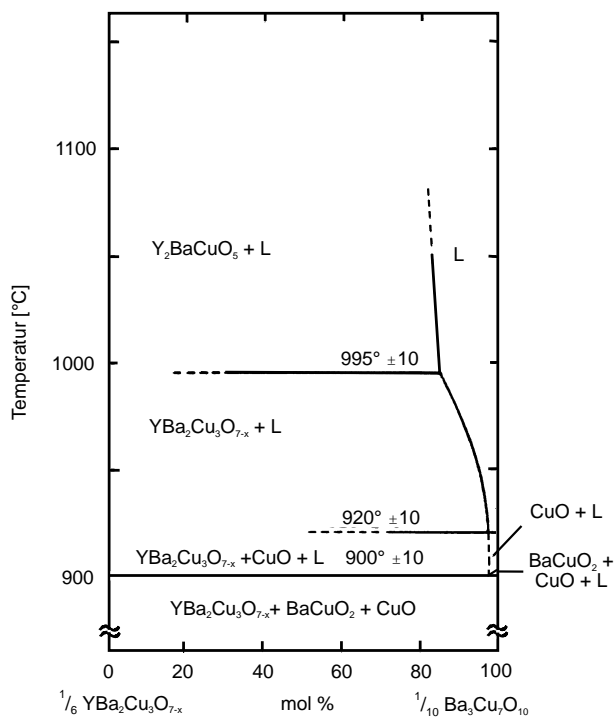


Abbildung 1.2: Binärer Schnitt durch das Phasendiagramm nach Oka u. a. [1988]

Eine sehr sorgfältige Analyse der Lage des primären Kristallisationsfeldes ist von Rian [1992] durchgeführt worden. Sie basiert auf Messungen der Bildungsenthalpien der Phasen, sowie auf thermogravimetrischen und differenzthermoanalytischen Messungen. Auf Grundlage der Bildungsenthalpien wird ein thermodynamisches Modell erstellt, das Komplexbildung in der Schmelze mit einbezieht. Ein Ausschnitt aus dem auf diese Weise bestimmten ternären Phasendiagramm ist in Abbildung 1.3 gezeigt. Es zeigt ein schmaleres primäres Kristallisationsfeld von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ als bei Oka angegeben wird.

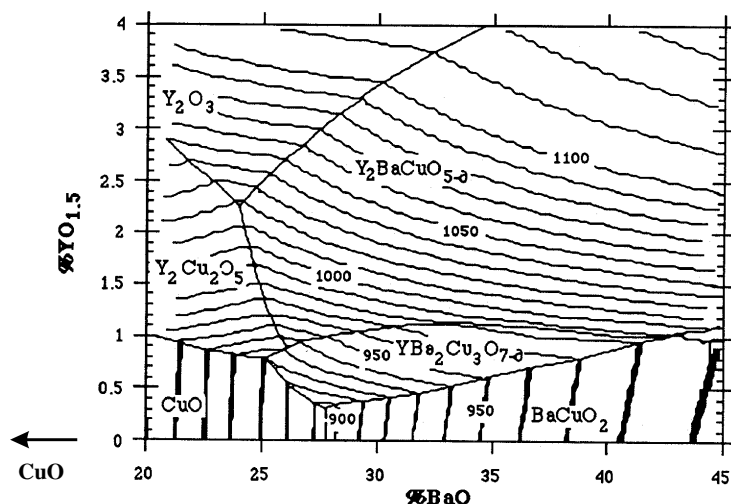


Abbildung 1.3: Ausschnitt aus dem ternären Phasendiagramm für das System $\text{YO}_{1.5}$ - BaO - CuO_x unter Luft nach Rian [1992]

Beim Aufschmelzen von Pulver mit einer Zusammensetzung im primären Kristallisationsgebiet nach Oka oder Rian tritt aufgrund der Reaktion $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ eine Umwandlung von zweiwertigem Kupfer in einwertiges Kupfer ein. Das dynamische Gleichgewicht der Redoxreaktion $\text{Cu(II)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)}$ und somit das in der Schmelze vorliegende $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ -Verhältnis ist abhängig vom Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre [Ahn u. a., 1990; Zhang u. a., 1990].

Eine systematische Untersuchung der Phasenbeziehungen in Abhängigkeit vom O_2 -Partialdruck existiert nur in Ansätzen für das quasibinäre BaCuO_2 - CuO_x -System. Fischer u. a. [1993] und Görnert u. a. [1993] untersuchen stichpunktartig verschiedene Ausgangszusammensetzungen bei unterschiedlichen O_2 -Partialdrücken. Dabei beobachten sie eine Änderung der eutektischen Temperatur und der CuO -Kristallisationstemperatur (Liquidustemperatur) in Abhängigkeit vom O_2 -Partialdruck, die in Abbildung 1.4 a) für eine Ausgangszusammensetzung mit einem Molverhältnis von 0.25(Ba):0.75(Cu) wiedergegeben ist. Aus der Untersuchung verschiedener Ausgangszusammensetzungen ergibt sich eine Änderung des quasibinären Phasendiagramms für unterschiedliche O_2 -Partialdrücke, die in Abbildung 1.4 b) schematisch dargestellt ist. Man kann erkennen, daß sich eine

Erniedrigung des O_2 -Partialdrucks, d.h. ein höherer Cu(I)-Gehalt in der Schmelze, in einer Absenkung der Reaktionstemperaturen und in einem Abflachen der Liquiduslinie äußert. Bei $2 \cdot 10^2$ Pa kristallisiert kein CuO mehr.

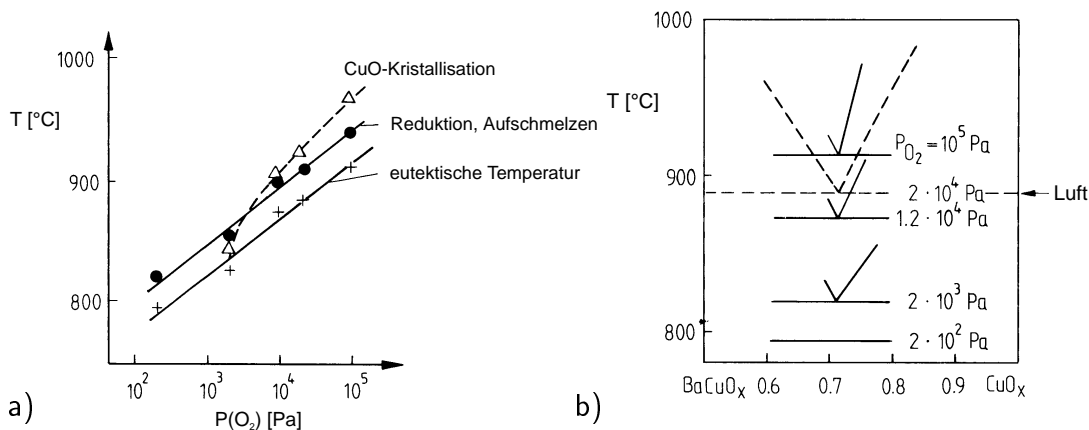


Abbildung 1.4: a) Abhängigkeit der eutektischen Temperatur und der Liquidustemperatur (CuO-Kristallisation) vom Sauerstoffpartialdruck für eine Ausgangszusammensetzung mit einem Molverhältnis von 0.25(Ba):0.75(Cu). Zusätzlich ist die Aufschmelztemperatur eingezeichnet, bei der eine massive Kupferreduktion eintritt [Fischer u. a., 1993]; b) Schematische Darstellung des Einflusses des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} auf das quasibinäre Phasendiagramm $BaCuO_2$ - CuO_x (ebd.).

Für das $YO_{1.5}$ -BaO-CuO_x-System existieren keine systematischen Untersuchungen bezüglich des Einflusses des Sauerstoffpartialdrucks. Fischer u. a. [1993] und Lay und Renlund [1990] berichten, daß der Koexistenzbereich von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ mit der schmelzflüssigen Phase abhängig ist vom Cu(II)/Cu(I)-Verhältnis in der Schmelze. Das ergibt sich aus der Abhängigkeit der Reaktionstemperaturen des Ba-Cu-O-Flux vom O_2 -Partialdruck. Nach Abbildung 1.4 b) werden Liquidus- und eutektische Temperatur des Ba-Cu-O-Flux bei verringertem O_2 -Partialdruck gesenkt. Der Koexistenzbereich von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ mit der schmelzflüssigen Phase verschiebt sich in diesem Fall ebenfalls zu niedrigeren Temperaturen. Der O_2 -Partialdruck kann nicht beliebig klein werden, da ein Mindestgehalt an Cu(II)-Ionen in der Schmelze für die Kristallisation von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ notwendig ist. Bei einem O_2 -Partialdruck von kleiner 10 mbar wird keine Kristallisation von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ mehr beobachtet [Fischer u. a., 1993].

Löslichkeitsuntersuchungen von Yttrium in Ba-Cu-O-Schmelzen mit der molaren Zusammensetzung von 3(Ba):5(Cu) zeigen darüberhinaus, daß die Löslichkeit von Yttrium mit steigendem O_2 -Partialdruck zunimmt [Nakamura u. a., 1996]. Zusätzlich wird eine Verschiebung der peritektischen Temperatur zu höheren Temperaturen beobachtet.

In den bisher publizierten Phasendiagrammen für das $YO_{1.5}$ -BaO-CuO_x-System wird in der Regel der Bildung von einwertigem Kupfer in der schmelzflüssigen Phase nicht oder nur bedingt, durch das formale Einfügen des Kürzels x in CuO_x,

Rechnung getragen. Einzig bei Krabbes u. a. [1993] findet sich eine korrekte quaternäre Darstellung der Phasenbeziehungen für zwei ausgewählte Temperaturen (1020°C und 1040°C) unter Luft bei Normaldruck. Üblicherweise wird in der Literatur von einem ternären $\text{YO}_{1.5}/\text{BaO}/\text{CuO}$ -System ausgegangen. Das primäre Kristallisationsgebiet von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ liegt dabei als schmale Linse in einem ternären Phasendiagramm mit $\text{YO}_{1.5}$, BaO und CuO als Eckpunkte. In realen Schmelzen liegt hingegen ein quaternäres $\text{YO}_{1.5}/\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -System vor. Entsprechend gilt für das Ba-Cu-O-Fluxsystem, daß nach dem Aufschmelzen ein ternäres $\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -System vorhanden ist. Wie bereits ausgeführt wurde, hat das in der Schmelze vorliegende $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ -Verhältnis Konsequenzen für die beobachteten Phasengleichgewichte und Reaktionstemperaturen. Dieser Umstand muß bei der Interpretation von experimentellen Ergebnissen unter Zuhilfenahme von publizierten Phasendiagrammen beachtet werden.

1.2 Kristallzüchtung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Die treibende Kraft bei der Lösungszüchtung ist die Übersättigung. Wie die Übersättigung erreicht wird, ist abhängig vom jeweiligen Ausgangssystem. Eine Art, Übersättigung zu erreichen, ist die gesättigte Lösung abzukühlen. Daher ist das am weitesten verbreitete Verfahren bei der Lösungszüchtung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ das langsame Abkühlen einer nichtstöchiometrischen Pulvermischung aus dem $\text{YO}_{1.5}\text{-BaO-CuO}_x$ -System. Eine ausführliche Beschreibung der Kristallzüchtungsexperimente nach diesem Prinzip findet sich bei einer Vielzahl von Autoren [Darlington u. a., 1988; Sadowski und Scheel, 1989].

Bei einer inkongruent aus einem Lösungsmittel erstarrenden Phase sind Antransport der eingebauten Komponenten und Abtransport des sich anreichernden Lösungsmittels bestimmend für das Kristallwachstum. Im Fall der Lösungszüchtung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ aus dem Ba-Cu-O-Flux stellt die Verfügbarkeit von Yttrium den limitierenden Faktor beim Kristallwachstum dar. Der geringe Y-Anteil in der Schmelze und die Steilheit der Liquiduslinie begrenzen bei gegebener Unterkühlung die maximale stabile Wachstumsgeschwindigkeit. Da der Materialantransport zum wachsenden Kristall in der Regel nur durch Diffusion erfolgt sind eine geringe Wachstumsgeschwindigkeit und eine lange Züchtungsdauer die Folge.

Eine Erhöhung der Wachstumsrate durch Verbesserung des Materialtransports, insbesondere des Yttriumantransports, wird durch einen zusätzlichen Temperaturgradienten, z.B. durch lokale Kühlung des Tiegels, erreicht [Asaoka u. a., 1993; Erb u. a., 1996; Liang u. a., 1998]. Darüberhinaus wird eine bevorzugte Stelle für die Kristallisation vorgegeben. Dies reduziert die Anzahl der sich bildenden Keime. Temperaturgradienten von 3 - 10 $^\circ\text{C}/\text{cm}$ haben sich als günstig erwiesen.

Wird eine lokale Kühlung durch einen von oben in die Schmelze eingetauchten,

gekühlten Keim oder Ankeimstab erreicht, so spricht man von Top-Seeded Solution Growth (TSSG), ein Verfahren das häufig bei der Züchtung aus Hochtemperaturlösungen angewandt wird [Elwell und Scheel, 1975]. Auch die Kristallzüchtung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ist nach dieser Methode erfolgreich durchgeführt worden [siehe z.B. Frieling, 1994]. Große Einkristalle werden nach diesem Verfahren als erstes von Yamada und Shiohara [1993] gezüchtet. Die Autoren benutzen ein Y_2BaCuO_5 -Depot am Tiegelboden, das durch einen vertikalen Temperaturgradienten über den Tiegel stabilisiert wird. Über Konvektion wird der Schmelze an der Oberfläche kontinuierlich Yttrium zugeführt. Wird weiterhin unter einem erhöhten O_2 -Partialdruck gezüchtet, können höhere Wachstumsgeschwindigkeiten erreicht werden. Die bislang größten Einkristalle ($19.5 \times 19.5 \text{ mm}^2$ in der a/b-Ebene und 16.5 mm entlang der c-Richtung) wurden auf diese Weise von Yao u. a. [1996] hergestellt.

Die zur Kristallisation nötige Übersättigung kann im $\text{YO}_{1.5}\text{-BaO-CuO}_x$ -System auch durch Erhöhung des O_2 -Partialdrucks bei konstanter Temperatur erreicht werden. Das ist möglich, da, wie im vorherigen Abschnitt erläutert, die Phasenbeziehungen abhängig vom O_2 -Partialdruck sind. Fischer u. a. [1993] haben diesen Umstand für die Kristallzüchtung unter isothermen Bedingungen ausgenutzt.

Abgesehen vom TSSG-Verfahren stellt bei den bisher beschriebenen Techniken die Separation der Kristalle vom Flux nach Beendigung der Züchtung ein Problem dar. Die Separation muß mechanisch erfolgen, da kein Lösungsmittel existiert, das selektiv nur den Ba-Cu-O-Flux auflöst. Dieses Problem kann durch verschiedene Techniken vermieden werden. Häufig werden durch Dekantieren des Flux bei hohen Temperaturen die Kristalle vom Flux getrennt [Dogan, 2000; Licci u. a., 1988; Lin u. a., 1992; Wolf u. a., 1989]. Eine Trennung kann auch durch Ausnutzung der ausgeprägten Kriechtendenz des Ba-Cu-O-Flux erfolgen [Vanderah u. a., 1992]. Eine spezielle Technik stellt das Abfließen des Flux durch ein Loch im Tiegel dar [Elizabeth u. a., 1992]. Schließlich kann unter Ausnutzung von Kapillareffekten der Flux mit einer porösen Keramik abgesaugt werden [Boutellier u. a., 1989].

1.2.1 Morphologie und Wachstumsgeschwindigkeiten

Charakteristisch für das Kristallwachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sind stark ausgeprägte Facetten. Üblicherweise besitzen die Kristalle die Form von dünnen Plättchen mit Dicken von weniger als 0.5 mm entlang der c-Achse. Das ausgeprägte Facettenwachstum liegt in verschiedenen Wachstumsmechanismen für die einzelnen kristallographischen Richtungen begründet. Das Resultat sind unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten der den jeweiligen kristallographischen Richtungen entsprechenden Facetten. Die am stärksten ausgeprägte Facette ist demnach die mit der langsamsten Wachstumsgeschwindigkeit.

Das Wachstum findet stets in der tetragonalen Phase statt (siehe Kap. 1.3), so daß zwischen a(100)- und b(010)-Richtung nicht unterschieden werden kann. Für

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ kann nach Wolf [1996] folgende Beziehung für die Wachstumsgeschwindigkeiten aufgestellt werden:

$$v_{(hkl)} > v_{(111)} > v_{(100)} = v_{(010)} > v_{(001)} \quad (1.2)$$

Das Verhältnis der Kantenlängen in a- bzw. b-Richtung zur Kristalldicke (c-Richtung) wird als Seitenlängenverhältnis oder Aspektverhältnis bezeichnet. Abhängig von der Abkühlrate bei der Züchtung treten unterschiedliche Aspektverhältnisse auf. Ein sehr hohes Aspektverhältnis von bis zu 1000 erhält man bei Abkühlraten $> 50^\circ\text{C}/\text{h}$. Durch eine Verlängerung der Züchtungszeit durch langsamere Abkühlgeschwindigkeiten kann das Aspektverhältnis verkleinert werden. Bei Abkühlraten von kleiner $1^\circ\text{C}/\text{h}$ steigt die Kristalldicke stark an. Dicke, annähernd isometrische Kristalle erhält man bei einer Abkühlrate von $< 0.5^\circ\text{C}/\text{h}$ [Sadowski und Scheel, 1989; Wolf u. a., 1989]. Jedoch begrenzt die Korrosivität des Flux die mögliche Züchtungsdauer für Züchtung aus Al_2O_3 -Tiegel auf 300h und aus ZrO_2 -Tiegel auf 100h [Wolf, 1996]. Der Anstieg der Kristalldicke bei niedrigen Abkühlraten beruht in diesem Fall nicht auf einer Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit in c-Richtung, sondern auf der längeren Züchtungsdauer [Wolf, 1996].

Genauere Untersuchungen der Facettenoberfläche deuten darauf hin, daß das Wachstum der (100)-, (010)- und (111)-Facetten von der Kristallkante her über den sogenannten leading-edge Wachstumsmechanismus voranschreitet [Scheel und Niedermann, 1989]. Aufgrund der aus Schichten aufgebauten Kristallstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ brauchen an einer solchen Facette adsorbierte Atome nur eine geringe Strecke bis zum Einbau in eine passende Stelle zu diffundieren, da alle verschiedenen atomaren Schichten Kontakt zur Schmelze haben.

Für das Wachstum der (001)-Facette wird ein layer-by-layer Wachstumsmechanismus erwartet [van de Leemput u. a., 1989; Shang u. a., 1993]. Kristallwachstum kann bei diesem Mechanismus nur durch zweidimensionale Keimbildung oder über Ausbildung einer Wachstumsspirale erfolgen. Wachstumsspiralen werden auch öfters auf (001)-Facetten beobachtet [Sun und Schmid, 1990]. Die langsame Wachstumsgeschwindigkeit dieser Facette von etwa $4 \mu\text{m}/\text{h}$ ist unabhängig von der Abkühlrate, der Schmelzzusammensetzung und vom Tiegelmaterial [Wolf, 1996], was auf die bestimmende Rolle der Transportprozesse zurückgeführt wird. Die niedrige Löslichkeit von Yttrium in der Schmelze, $\leq 1.0 \text{ at}\% \text{ Y}$, im Vergleich zur Yttriumkonzentration in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $16.7 \text{ at}\% \text{ Y}$, bewirkt eine Verarmung der Schmelze an Yttrium direkt vor der (001)-Facette über eine charakteristische Länge, in der der Transport durch Diffusionsprozesse bestimmt wird.

Eine Erhöhung der Yttrium-Konzentration an der Phasengrenze und als Folge eine Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit in c-Richtung kann erreicht werden

- durch eine Erhöhung der Yttrium-Löslichkeit in der Schmelze,

- durch eine Verkleinerung der Diffusionsschicht, d.h. Verbesserung der Diffusion.

Höhere Wachstumsraten von bis zu $15 \mu\text{m/h}$ können über die Verringerung der Diffusionsschicht durch Überlagerung eines Temperaturgradienten [Erb u. a., 1996; Liang u. a., 1992], durch Rühren der Schmelze [Barilo u. a., 1992; Wolf u. a., 1989] oder durch Eintauchen eines dünnen Al_2O_3 -Stabes [Wolf, 1996] erreicht werden.

Eine Erhöhung der Yttrium-Konzentration an der Phasengrenze wird von Yamada und Shiohara [1993] beim TSSG-Verfahren durch ein Y_2BaCuO_5 -Depot am Tiegelboden erreicht. Der Schmelze wird kontinuierlich Yttrium nachgeliefert, wodurch eine dauerhafte Übersättigung an der Phasengrenze erreicht wird. Auf diese Weise sind Wachstumsraten von über $50 \mu\text{m/h}$ erreichbar. Auf eine Möglichkeit, die sehr geringe Löslichkeit von Yttrium in der Schmelze zu erhöhen, wird von Nakamura u. a. [1996] hingewiesen. Die Autoren berichten, daß bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 atm die Löslichkeit von Yttrium im Ba-Cu-O-Flux um etwa 10-15 mol% erhöht ist. Züchtungsversuche unter diesen Bedingungen zeigen eine 1.5 - 2.5-fach höhere Wachstumsgeschwindigkeit im Vergleich zu Versuchen unter Normaldruck [Yao u. a., 1996].

1.2.2 Tiegelproblematik

Ein großes Problem bei der Kristallzüchtung aus dem Ba-Cu-O-Flux stellt die chemische Aggressivität des Flux dar. Alle üblicherweise zur Kristallzüchtung von Oxiden verwendeten Tiegelmaterialien, wie Al_2O_3 , SnO_2 , MgO , Au , Pt , ThO_2 , Y_2O_3 und ZrO_2 werden vom barium- und kupferoxidhaltigen Flux korrodiert [Erb u. a., 1995, 1996]. Die Folge ist eine Verunreinigung der Schmelze durch das Tiegelmaterial. Die in allen Keramiktiegeln bei der Herstellung verwendeten Sinterzusätze (z.B. Al , Ti , Si , Mn , Zn , Sn) werden bei Tiegelkorrosion freigesetzt und führen ebenfalls zur Verunreinigung der Schmelze [Erb u. a., 1997].

Üblicherweise werden kommerziell erhältliche, kostengünstige Tiegel aus dichtgesinterter Al_2O_3 - und ZrO_2 -Keramik verwendet. In Al_2O_3 -Tiegeln kommt es durch Tiegelkorrosion zum Einbau von Aluminium auf Kupferplätzen von bis zu 3.7 at% [Wolf u. a., 1989]. Das führt zu einer Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Bei der Verwendung von Tiegeln aus ZrO_2 , das mit CaO oder Y_2O_3 stabilisiert wird, gibt es widersprüchliche Angaben. Sadowski und Scheel [1989] geben eine Zr-Substitution im Kristallgitter von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ von ungefähr 0.25 at% an. Liang u. a. [1992] und Erb u. a. [1994] hingegen können keine Löslichkeit von Zr^{4+} -Ionen in der Schmelze oder im $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Gitter feststellen. Feststeht, daß es zur Bildung großer Mengen $BaZrO_3$ kommt, wodurch sich die Zusammensetzung der Schmelze kontinuierlich verschiebt, sowie CaO - bzw. zusätzliche

Y_2O_3 -Teilchen in die Schmelze gelangen. Werden Y_2O_3 -Tiegel verwendet, tritt ebenfalls durch aus dem Tiegel herausgelöste Y_2O_3 -Teilchen eine nicht kontrollierbare Änderung der Schmelzzusammensetzung ein.

Von BaZrO_3 , dem Korrosionsprodukt von ZrO_2 und Ba-Cu-O-Flux, ist bekannt, daß es bis auf einen geringfügigen Kupfereinbau nicht vom Flux korrodiert wird [Gerhold u. a., 1997; Marshall u. a., 1993].

Die Verwendung von BaZrO_3 -beschichteten Al_2O_3 - [Shi u. a., 1998] und ZrO_2 -Tiegeln [Moler u. a., 1994, 1997] ergibt eine deutlich verbesserte Kristallqualität. Unterschiedliche thermische Expansionskoeffizienten begrenzen die mögliche Schichtdicke und dadurch die Effektivität der Korrosionsbarriere. Eine weitere Verbesserung der Kristallqualität wird bei Züchtung aus massiven BaZrO_3 -Keramiktiegeln erwartet.

Kristallzüchtungsversuche unter Verwendung von BaZrO_3 -Tiegeln aus Eigenproduktion wurden als erstes von A. Erb u. a. [1995] durchgeführt. Sie ergeben eine sehr hohe Qualität der Kristalle, die sich unter anderem in rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen zeigt [Maggio-Aprile u. a., 1995]. Schwierigkeiten beim Herstellungsprozeß von BaZrO_3 -Keramiktiegeln führen dazu, daß kommerziell erhältliche Tiegel in manchen Fällen eine ungenügende Dichtheit zeigen. In solchen Tiegeln kriecht der Flux während der Züchtung in die Korngrenzen der Keramik. Aus diesem Grund wäre ein Tiegel aus einkristallinem BaZrO_3 ideal. Einkristalle dieser hochschmelzenden Verbindung von bis zu 1 cm^3 können mit Hilfe einer speziellen Kristallzüchtungsmethode, dem Skull-Schmelzverfahren, hergestellt werden [Gerhold u. a., 1997]. Prinzipiell wäre die Herstellung solcher Tiegel daher möglich. Jedoch würden Tiegel, die aus diesen BaZrO_3 -Einkristallen hergestellt werden könnten, nur eine sehr geringe Tiegeleinwaage von ein paar Gramm erlauben. Aus diesem Grund werden für die Kristallzüchtungsversuche in dieser Arbeit kommerziell erhältliche BaZrO_3 -Tiegel von HTM-Reetz (Berlin) verwendet. Diese sind im Gegensatz zu Tiegeln anderer Hersteller (Metoxit, Schweiz) hinreichend dicht gesintert.

1.3 Kristallstruktur und Sauerstoffstöchiometrie

Die Elementarzelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ kann als Stapelung dreier perowskitähnlicher Einheitszellen mit Yttrium, bzw. Barium-Atomen in den raumzentrierten Positionen beschrieben werden (Abb. 1.5). An den Ecken der würfelförmigen Einheiten befinden sich Kupferatome und an den Kanten Sauerstoffatome, wobei jedoch nur 6 bis 7 der möglichen 9 Positionen besetzt sind.

Der zwischen 6 und 7 pro Formeleinheit variierende Sauerstoffgehalt ist abhängig von der Temperatur und vom O_2 -Partialdruck der umgebenden Atmosphäre (siehe Abb. 1.6) und wird durch den zwischen 0 und 1 variablen Parameter x in

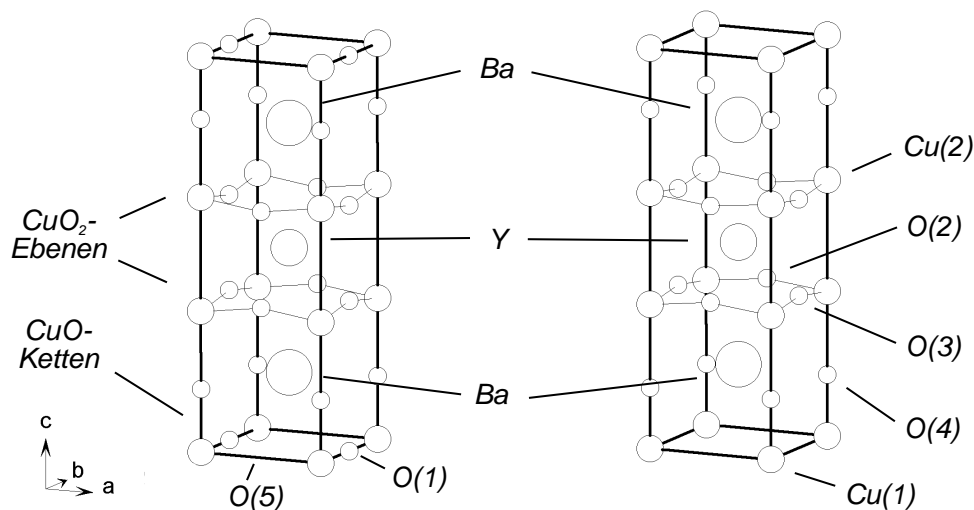


Abbildung 1.5: Kristallstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nach Jorgensen u. a. [1990], links: orthorhombische Phase (Pmmm), rechts: tetragonale Phase (P4/mmm)

der Summenformel ausgedrückt. Bei einem Sauerstoffgehalt von 6 bis 6.35 pro

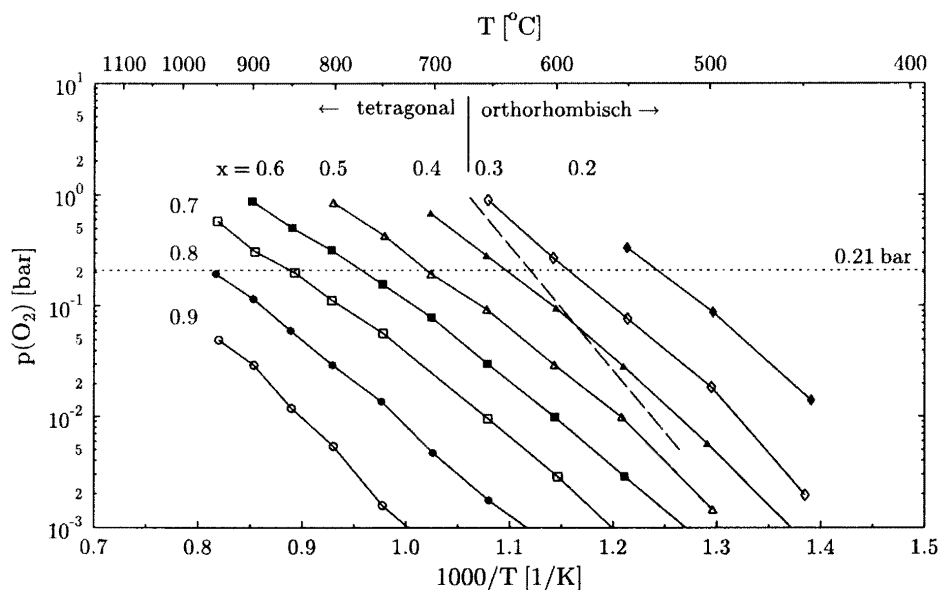


Abbildung 1.6: Gleichgewichtssauerstoffgehalt x ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks nach Kim und Gaskell [1994]. Die Übergangstemperatur tetragonal \leftrightarrow orthorhombisch ist als breit gestrichelte Linie eingezeichnet.

Formeleinheit ($1 \geq x \geq 0.65$) besitzt die Verbindung eine tetragonale Struktur (Raumgruppe P4/mmm). Sie zeigt halbleitende Eigenschaften mit einem anti-

ferromagnetischen Grundzustand. Bei einem höheren Sauerstoffgehalt ($x \leq 0.65$) ist die Verbindung orthorhombisch (Raumgruppe Pmmm). Der zusätzliche Sauerstoff wird in der Cu-Ebene zwischen zwei benachbarten Bariumschichten, der sogenannten Basal-Ebene, eingebaut. Durch Bevorzugung einer bestimmten freien Sauerstoffposition beim Einbau kommt es zur Ausbildung von CuO-Ketten entlang der b-Achse. Dieser Prozeß führt unterhalb einer charakteristischen Übergangstemperatur (Abb. 1.6) zu einer orthorhombischen Verzerrung der Gitterkonstanten, die bei $x = 0$ maximal ist. In Abbildung 1.7 sind die Gitterparameter in Abhängigkeit vom Sauerstoffparameter x gezeigt. Sie basieren auf verfeinerten Strukturdaten aus Neutronenstreuexperimenten von Casalta u. a. [1996].

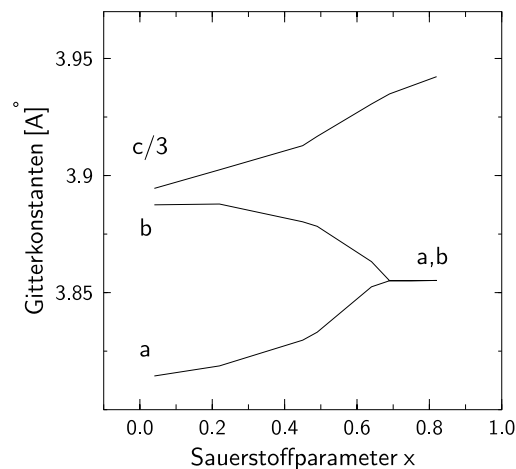


Abbildung 1.7: Gitterkonstanten als Funktion des Sauerstoffparameters nach Casalta u. a. [1996] (bei 293 K und $p(\text{O}_2) \approx 0.21$ bar)

Beim Übergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase sind die O(1)- und O(5)-Positionen im Prinzip gleichwertig. Daher tritt aufgrund der begrenzten Beweglichkeit der sich ausbildenden Zwillingsgrenzen eine charakteristische Zwillingsstruktur mit Zwillings Ebenen in (110)- und (-110)-Richtung auf.

Da die Kristallzüchtung bei Temperaturen oberhalb 900°C , sowie in der Regel unter Luft bei Normaldruck stattfindet, entstehen nach dem Diagramm von Kim und Gaskell [1994] (Abb. 1.6) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Kristalle in der nicht-supraleitenden, tetragonalen Phase. Beim anschließenden Abkühlen unter Luft tritt der Übergang zur orthorhombischen Struktur vor allem in den oberflächennahen Schichten ein. Für eine gleichmäßige Sauerstoffverteilung auch im Inneren des Kristalls wird in der Regel eine Sauerstoffbeladung durch Tempern in O_2 -Atmosphäre bei 400 - 600°C durchgeführt [Kokkaliaris u. a., 1999b; Oka u. a., 1999; Vanderah u. a., 1992; Yamada und Shiohara, 1993].

Mit der Anisotropie der Struktur korreliert, zeigen die physikalischen Eigenschaften im normalleitenden und im supraleitenden Zustand eine ausgeprägte Anisotropie und Sauerstoffabhängigkeit, wobei der Ordnungsgrad des Sauerstoffs von

Bedeutung ist (siehe z.B. Clem [1998]; Küpfer u. a. [2000]; Tozer u. a. [1987]; Ziq [2001]).

Die Sprungtemperatur T_C ist bei $x \approx 0$ maximal und sinkt kontinuierlich mit steigendem x , d.h. mit fallendem Sauerstoffgehalt in der Basal-Ebene (siehe Abb. 1.8). Bei $x \approx 0.65$ findet mit Verschwinden der Kupferketten beim Übergang orthorhombisch-tetragonal der Übergang in die supraleitende Phase nicht mehr statt. Das T_C versus x Phasendiagramm weist ein Plateau bei ca. 60 K ($0.35 \leq x \leq 0.45$) und eines bei 93 K ($x \approx 0.12$) auf (Abb. 1.8). Letzteres wird übereinstimmend auf eine optimale Dotierung der Ladungsträger in den CuO_2 -Ebenen zurückgeführt.

Die 60 K-Übergangstemperatur wird mit der Ortho II-Phase assoziiert [Liang u. a., 2000; Yakhou u. a., 2000]. Diese Überstruktur wird aus einem alternierenden Ordnen von sauerstoffreichen und sauerstoffarmen CuO-Ketten entlang der a -Achse gebildet. Daraus resultiert eine Verdopplung der Einheitszelle in a -Richtung. Da Verunreinigungen und Kristalldefekte als Pinningzentren für die Sauerstoffatome wirken, ist für die Ordnung der im unterdotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nur teilweise besetzten Cu-Ketten zur hochgeordneten Ortho II-Phase die Kristallqualität von großer Bedeutung.

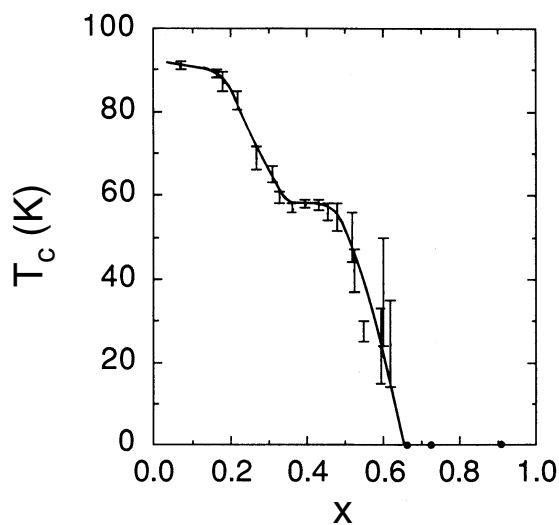


Abbildung 1.8: Sprungtemperatur T_C als Funktion des Sauerstoffgehalts nach Jorgensen u. a. [1990]

Obwohl die mikroskopische Ursache der Supraleitung bei den Hochtemperatursupraleitern im Unterschied zur konventionellen Supraleitung noch nicht geklärt ist, gilt als gesichert, daß die Supraleitung in den mit positiven Ladungsträgern dotierten CuO_2 -Ebenen stattfindet. Die Anordnung der Cu-Atome zu Cu-Ketten in der Basal-Ebene kontrolliert dabei den Ladungstransfer in die CuO_2 -Ebenen. Die CuO-Ketten fungieren somit als Ladungsträgerreservoir für die CuO_2 -Ebenen und sind Voraussetzung für die dort auftretende Supraleitung.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Elektrochemische Grundbegriffe

Die Wirkung elektrischer Felder auf chemische Systeme kann unterschiedlicher Art sein. Sie kann unter anderem zur Gewinnung von Metallen, chemischen Grundstoffen, sowie zur Synthese von Verbindungen führen. In diesem Kapitel werden Grundbegriffe der Elektrochemie erklärt. Auf die für das Verständnis dieser Arbeit wichtigen Transportphänomene wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

Im einfachsten Fall besteht ein elektrochemisches System aus einem Elektrolyt und zwei Elektroden. Ein Elektrolyt ist eine chemische Verbindung, die im festen, flüssigen oder gelösten Zustand in Ionen dissoziiert ist. Als Elektroden werden in die Elektrolytlösung eintauchende Elektronenleiter bezeichnet. Eine genauere Definition einer Elektrode ist diejenige eines mehrphasigen Systems, in dem zwischen zwei den elektrischen Strom leitenden und elektrisch hintereinander geschalteten Phasen durch Stoffumsätze elektrochemische Gleichgewichte eingestellt oder angestrebt werden. Mindestens eine der beiden Endphasen einer Elektrode ist dabei ein Ionenleiter. Bei sogenannten Ionenelektroden sind die durch die Phasengrenze tretenden Ladungsträger Ionen. Bei Redoxelektroden hingegen werden Elektronen ausgetauscht. An der Kathode werden Elektronen an den Elektrolyten abgegeben, d.h. es findet ein Reduktionsvorgang statt. An der Anode findet dagegen ein Oxidationsvorgang statt.

Abhängig vom Vorzeichen der Änderung der molaren freien Reaktionsenthalpie ΔG wird zwischen galvanischen und elektrolytischen Elementen differenziert. Da die molare freie Reaktionsenthalpie die maximale Nutzarbeit nFU_0 bei rein chemischem Reaktionsablauf bezeichnet, gilt im stromlosen Gleichgewichtszustand

$$\Delta G = -nFU_0 \quad (2.1)$$

Hierbei ist n die Zahl der pro Formelumsatz ausgetauschten Elektronen, F die Faradaykonstante und U_0 , die sich ausbildende Potentialdifferenz im stromlosen

Zustand. Bei freiwillig ablaufenden Prozessen ist $\Delta G < 0$ und anstelle von U_0 kann der Gleichung 2.1 die elektromotorische Kraft U_{EMK} eines galvanischen Elements entnommen werden. Bei $\Delta G > 0$ muß eine Spannung angelegt werden und es findet Elektrolyse statt. Aus Gleichung 2.1 kann dann die Zersetzungsspannung bestimmt werden.

Die Potentialwerte an den beiden stromlosen Elektroden, deren Differenz z.B. als elektromotorische Kraft meßbar ist, ergibt sich aus der Betrachtung der chemischen Gleichgewichte $\mu_i(I)$ und $\mu_i(II)$ der i Komponenten zweier aneinander grenzender Phasen I und II. Zwischen diesen besteht erst dann chemisches Gleichgewicht, wenn das chemische Potential jeder im System vorhandenen Komponente i in beiden Phasen gleich ist, d.h. wenn gilt

$$\mu_i(I) = \mu_i(II) \quad \text{für alle } i \quad (2.2)$$

Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so läuft eine Ausgleichsreaktion solange freiwillig ab bis Gleichung 2.2 gilt. Dieses Gleichgewicht wird für elektrisch geladene Teilchen nicht erreicht, da sich beim Ladungsübertritt eine elektrische Potentialdifferenz ausbildet. Es entsteht eine elektrolytische Doppelschicht. Die elektrische Aufladung wirkt dem Übertritt von Ladungsträgern und damit dem Erreichen des chemischen Gleichgewichts entgegen. Bei einer bestimmten Aufladung der Elektrode gegenüber der Lösung ist der Übertritt von Ladungsträgern schließlich beendet, es stellt sich ein elektrochemisches Gleichgewicht ein. Im elektrochemischen Gleichgewicht unterscheidet sich das chemische Potential von Phase I vom chemischen Potential von Phase II. Dasselbe trifft auf die elektrischen Potentiale $\varphi(I)$ und $\varphi(II)$ der beiden Einzelphasen zu. Diese werden auch als Galvanipotentiale bezeichnet. Die Differenz $\Delta\varphi$ der inneren Galvanipotentiale zweier Phasen $\varphi(I)$ und $\varphi(II)$ wird Galvanispannung genannt.

Die elektrochemische Gleichgewichtsbedingung lautet demnach

$$\mu_i^*(I) = \mu_i^*(II) \quad (2.3)$$

mit

$$\mu_i^* = \mu_i + n_i F \varphi \quad (2.4)$$

Das elektrochemische Gleichgewicht ist als ein dynamisches Gleichgewicht aufzufassen, d.h. die Ausgleichsreaktionen laufen in beiden Richtungen gleich schnell ab.

Bei den elektrochemischen Untersuchungen in dieser Arbeit werden Elektroden verwendet, die in guter Näherung Redoxelektroden darstellen. Das elektrochemische Gleichgewicht soll daher für den Fall von Redoxelektroden näher betrachtet werden. Redoxelektroden liegen vor, wenn die Elektroden vom Lösungsmittel nicht angegriffen werden und in der Lösung Substanzen S_{ox} und S_{red} vorhanden sind, die durch Elektronenabgabe oder -aufnahme ineinander übergehen können. Die Elektrodenreaktion an einer Redoxelektrode lautet im einfachsten Fall



wenn mit S_{ox} der oxidierte Zustand und mit S_{red} der reduzierte Zustand bezeichnet wird; n ist die Wertigkeit der Elektrodenreaktion. Dabei ist $S_{ox} + ne^- \rightarrow S_{red}$ die kathodische Teilreaktion und $S_{red} \rightarrow S_{ox} + ne^-$ die anodische Teilreaktion, die im dynamischen Gleichgewicht gleich schnell ablaufen.

Üblicherweise ist das chemische Potential der Elektronen im Elektrodenmetall ein anderes als das der Elektronen im Elektrolyten. In diesem Fall werden Elektronen zwischen beiden Phasen ausgetauscht. Durch Aufladung der Elektrode entsteht ein elektrochemischer Gleichgewichtszustand unter Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht und einer Gleichgewichts-Galvanispannung φ_0 .

Durch Anlegen einer äußeren Spannung wird das dynamische Gleichgewicht gestört. Die Elektrodenpotentiale verschieben sich je nach Stromrichtung zu neuen Werten. Die Größe der Abweichung des Elektrodenpotentials φ vom Galvani-Gleichgewichtspotential φ_0 wird als Überspannung η bezeichnet:

$$\eta = \varphi - \varphi_0 \quad (2.6)$$

Herrscht an einer Elektrode eine Überspannung, so wird eine der Teilreaktionen beschleunigt und die andere gehemmt, so daß ein Stoffumsatz stattfindet und damit verbunden ein elektrischer Strom im äußeren Leiterkreis fließt.

Im allgemeinen Fall setzt sich eine Elektrodenreaktion aus verschiedenen Teilschritten zusammen, von denen einer oder mehrere gehemmt sein können. Der langsamste Prozeß bestimmt die Geschwindigkeit der gesamten Elektrodenreaktion und kann zu einer meßbaren Überspannung führen. Je nach Art der kinetischen Hemmung, die als Ursache für eine Überspannung der Elektrode auftritt, unterscheidet man verschiedene Arten der Überspannung [Hamann und Vielstich, 1998]. Die Gesamtüberspannung einer Elektrode ergibt sich aus der Summe aller Überspannungsarten.

2.2 Materialtransport

Der Materialtransport in Lösungen oder Schmelzen kann aufgrund von Konvektion, Diffusion oder Migration erfolgen. Dichtegradienten in Schmelzen, z.B. aufgrund eines äußeren Temperaturfeldes, können Strömungen in der Schmelze hervorrufen. Dies wird als natürliche Konvektion bezeichnet im Unterschied zur erzwungenen Konvektion. Diese kann durch Propeller, rotierende Elektroden, Gasblasenrührung oder Ultraschall herbeigeführt werden.

In den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten wird versucht, die natürliche Konvektion so klein wie möglich zu halten. Darüberhinaus wird auf Rühren verzichtet. Im folgenden soll daher auf Diffusion und Migration als Ursache für Materialtransport näher eingegangen werden. Diffusion tritt aufgrund von Konzentrationsgradienten ein, während als Migration die Bewegung von Ionen im elektrischen Feld bezeichnet wird.

Im stromlosen Gleichgewichtszustand ist die Konzentration der reduzierten und oxidierten Form der Reaktanden im Elektrolyten konstant (siehe Abb. 2.1, Gerade 1). Bei Stromfluß wird eine der Teilreaktionen, anodische oder kathodische, an der Elektrode beschleunigt, die andere gehemmt. Nach Einschalten des Stroms sinkt daher bei vorgegebener Überspannung die Konzentration der betrachteten Edukte, S_{ox} oder S_{red} , an der Elektrodenoberfläche von c^0 auf c^s (Abb. 2.1, Kurve 2), die Konzentration der Produkte steigt entsprechend. Hierbei ist die Konzentration der Edukte der limitierende Faktor. Die folgenden Konzentrationsbetrachtungen beziehen sich daher auf die Edukte. Der sich ausbildende Konzentrationsgradient erstreckt sich in Elektrodennähe über eine Schicht von etwa der Dicke δ_N . Die Nernstsche Diffusionsschicht δ_N ist durch den Schnitt der Tangente an den Konzentrationsgradienten mit der Horizontalen c^0 definiert. Der Konzentrationsgradient verschiebt sich mit zunehmender Strombelastungszeit ins Lösungsinere, bis sich näherungsweise stationäre Verhältnisse einstellen.

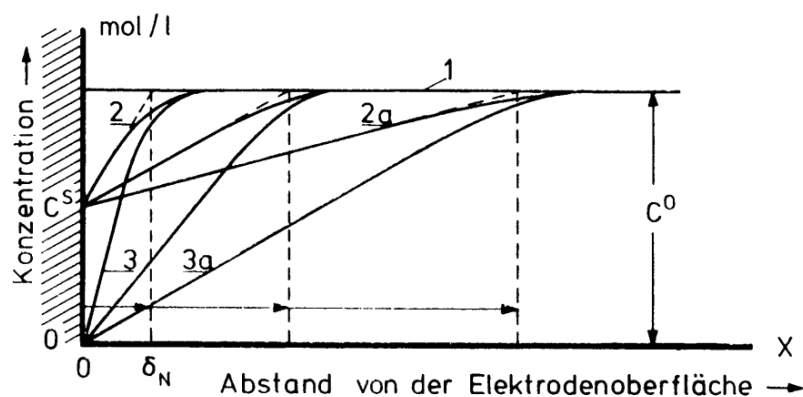


Abbildung 2.1: Konzentrationsverteilung bei elektrochemischer Beeinflussung des Redox-Gleichgewichts in einem ruhenden Elektrolyten [Hamann und Vielstich, 1998]. c^0 bezeichnet die Ausgangskonzentration der betrachteten Redox-Komponente (Edukt), δ_N die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht.

Gerade 1 ohne Stromfluß

Kurve 2 einige Sekunden nach Einschalten des Stroms;

Kurve 2a einige Minuten nach Einschalten des Stroms;

Kurve 3 einige Sekunden nach Einschalten des Grenzstroms;

Kurve 3a einige Minuten nach Einschalten des Grenzstroms.

Die Dicke der stationären Diffusionsschicht wird durch die hydrodynamischen Verhältnisse nahe der Elektrodenoberfläche bestimmt. Werden durch erzwungene Konvektion ständig Flüssigkeitselemente mit $c=c^0$ antransportiert, so kann die Diffusionsschicht δ_N deutlich verkleinert werden. In ruhender Lösung setzen bei Stromfluß nach einiger Zeit Mikroströmungen zum Ausgleich entstandener Dichteunterschiede ein, welche ein beliebiges Anwachsen der Diffusionsschicht verhin-

dern. Bei ansteigendem Strom sinkt die Konzentration der betrachteten Redox-Komponente an der Elektrodenoberfläche auf sehr geringe Werte ab (Abb. 2.1, Kurve 3 bzw. 3a).

Der Materialfluß J in Folge eines linearen Konzentrationsgradienten $\frac{\partial c}{\partial x}$ wird durch das erste Ficksche Gesetz beschrieben,

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.7)$$

mit der Diffusionskonstanten D als Proportionalitätsfaktor.

Für die elektrochemische Stromdichte gilt dann

$$j = nFJ = -nFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \simeq -nFD \frac{c^0 - c^s}{\delta_N} \quad (2.8)$$

Aus Gleichung 2.8 kann man entnehmen, daß die Stromdichte bei zeitlich konstanter Diffusionsschicht mit sinkender Oberflächenkonzentration $\lim c^s \rightarrow 0$ einem Grenzwert zustrebt, der als Diffusionsgrenzstromdichte j_{lim} bezeichnet wird.

$$j_{lim} = nFD \frac{c^0}{\delta_N} \quad (2.9)$$

Die Grenzstromdichte steigt mit wachsender Lösungskonzentration und sinkender Diffusionsschichtdicke linear an.

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten wird mit einem konstanten Strom, d.h. galvanostatisch gearbeitet, im Gegensatz zu einem zeitlich konstanten Potential. Das Aufrechterhalten eines konstanten Stroms bedeutet, daß das Konzentrationsgefälle an der Elektrodenoberfläche $\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}$ sich während der gesamten Zeit auf einen konstanten Betrag einstellt (siehe Gleichung 2.8). Zu verschiedenen Zeiten t erhält man als zeitlich ins Lösungsinere wachsendes Konzentrationsprofil parallele Geraden (Abb. 2.2). Mit fortschreitender Zeit sinkt die Konzentration der Edukte auf einen sehr geringen Wert ab. Die Konzentration der Produkte steigt entsprechend an. Nach Ablauf der sogenannten Transitionszeit τ kann der von außen aufgezwungene Strom nicht mehr durch die anodische, bzw. kathodische Teilreaktion aufrechterhalten werden. Wegen des aufgezwungenen Stroms muß daher das Elektrodenpotential dann rasch einen Wert annehmen, bei dem eine weitere elektrochemische Reaktion, etwa die Zersetzung des Elektrolyten ausgelöst wird.

Neben dem Transport von Ionen durch Diffusion aufgrund der vorliegenden Konzentrationsgradienten kann ein Ionentransport auch durch die Kraftwirkung eines elektrischen Feldes erfolgen. Befinden sich Teilchen der Sorte i mit der elektrischen Ladung $n_i e_0$ und der Stoffmengenkonzentration c_i in einem elektrischen Feld $\vec{E} = -\text{grad } \varphi$, und bewegen sie sich unter dem Einfluß der elektrischen Kraft

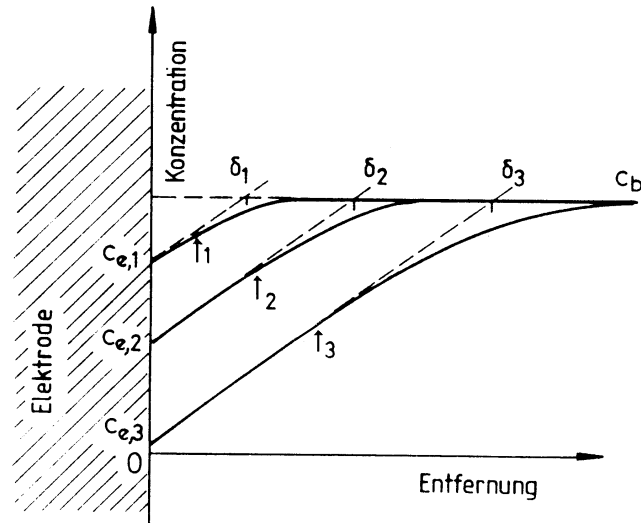


Abbildung 2.2: Konzentrationsverlauf vor der Elektrode unter galvanostatischen Bedingungen; Konzentrationsprofil und Dicke der Diffusionsschicht sind zeitabhängig [Bockris und Dražić, 1972]

$n_i e_0 \vec{E}$ mit der Geschwindigkeit \vec{v}_i durch die Lösung, dann gilt für den Materialfluß im elektrischen Feld

$$J_{i,M} = c_i v_i \quad (2.10)$$

Ersetzt man v_i durch die Ionenbeweglichkeit u_i ($u_i = \frac{v_i}{|E|}$), so gilt

$$J_{i,M} = -c_i u_i \text{grad } \varphi \quad (2.11)$$

Befinden sich die betrachteten Teilchen außerdem in einem Konzentrationsgradienten, so ergibt sich mit Gleichung 2.7 für den Gesamtmaterialfluß die Nernst-Planck-Gleichung

$$J_i = J_{i,M} + J_{i,D} = -(c_i u_i \text{grad } \varphi + D_i \text{grad } c_i) \quad (2.12)$$

bzw. wenn nur die x-Richtung betrachtet wird

$$J_i = J_{i,M} + J_{i,D} = - \left(c_i u_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} + D_i \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.13)$$

Die Nernst-Planck-Gleichung gibt den Einfluß von Konzentrations- und Potentialgefälle auf den Materialtransport wieder. Diffusion und Migration können entgegengesetzt gerichtet sein. Je nach Größe der Gradienten können sich Ionen sogar gegen das elektrische Feld bewegen.

2.3 Kristallzüchtung unter Einbeziehung eines elektrischen Stroms

In diesem Kapitel soll ein Einblick in durchgeführte Kristallzüchtungsexperimente gegeben werden, in denen ein elektrischer Strom während der Phasenbildung fließt. Insbesondere sollen in diesem Zusammenhang Züchtungsexperimente von Hochtemperatursupraleiter-Materialien beschrieben werden.

Eine Schwierigkeit bei der Interpretation der Ergebnisse besteht darin, daß die mikroskopischen Vorgänge in den Schmelzen bei Stromfluß in der Regel nur unzureichend bekannt sind. Dadurch können die zugrunde liegenden Mechanismen nur qualitativ beschrieben werden.

Je nach elektrochemischem System und experimentellen Parametern können unterschiedliche Effekte bei der Kristallzüchtung unter Stromfluß maßgebend sein.

- Das sich bei Stromfluß ausbildende elektrische Feld kann die nötige Überschreitung für das Kristallwachstum liefern. Es kommt zur Bildung einer neuen Phase an der Grenzschicht Elektrode/Elektrolyt. Dieser Vorgang wird als Elektrokristallisation bezeichnet.
- Ein wichtiger Aspekt bei der Kristallzüchtung stellt der Materialtransport zur Phasengrenze fest-flüssig dar. Ist die Reaktionskinetik an der Phasengrenze schnell, so ist der Materialtransport der geschwindigkeitsbestimmende und damit entscheidende Schritt bei der Phasenbildung. Der Gesamtmaterialtransport wird in einem elektrochemischen System im Vergleich zur stromlosen Kristallzüchtung durch zusätzliche Faktoren beeinflusst. Bei Stromfluß entstehende Konzentrationsgradienten führen zu Diffusion. Daneben kann durch die Kraftwirkung des elektrischen Feldes Migration auftreten (siehe Kap. 2.2).
- Bestehen die Elektroden aus Materialien mit großem Peltierkoeffizient, so tritt Peltierkühlung ein. Diese kann die Kristallisation maßgeblich beeinflussen, bzw. auslösen.

Eine Form der Elektrokristallisation stellt die kathodische Metallabscheidung dar. Sie wird häufig zur Herstellung und Reinigung von Metallen verwendet. Polykristalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Dickschichten können durch kathodische Abscheidung der einzelnen Metalle aus einer nichtwäßrigen Lösung (Dimethylsulfoxid, DMSO) hergestellt werden [Bhattacharya u. a., 1992; Natarajan u. a., 1997; Onono-Castillo u. a., 1994]. Als Ausgangssubstanzen werden die Nitrate der Metalle verwendet. Die gleichzeitige Abscheidung der Metalle erfolgt unter konstantem Potential von -2 bis -4 V gegenüber einer Referenzelektrode. In einer anschließenden thermischen Behandlung findet die eigentliche Reaktion der Metalle zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ statt. Hohe Porosität, Y_2BaCuO_5 - und CuO -Einschlüsse, sowie

Einbau des Lösungsmittels führen dazu, daß die Dickschichten niedrige Sprungtemperaturen und geringe kritische Stromdichten besitzen. Eine Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften kann durch komplexbildende Zusatzstoffe und mechanische Druckbehandlung der Schichten erreicht werden [Ondoño-Castillo und Casañ-Pastor, 1997].

Andere Hochtemperatursupraleiter, wie La_2CuO_4 [Samata u. a., 1997] und die nicht auf CuO-basierende Verbindung $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [Freudenberger, 1996; Lommel, 1994], können durch anodische Elektrokristallisation hergestellt werden. Verwendet werden hierbei üblicherweise Schmelzen der Metalloxide mit KOH oder NaOH als Lösungsmittel nach einer von Norton [1989] als erstes publizierten Methode. Vor allem $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ -Einkristalle können mit dieser Methode in guter Qualität mit Volumina von bis zu 2 cm^3 hergestellt werden [Barilo u. a., 1999].

Polykristalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Dickschichten können auch durch einen Elektrophoreseprozeß hergestellt werden. Dabei wird ein starkes elektrisches Feld an eine Suspension aus feinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Partikeln mit einem organischen [Hein u. a., 1989] oder kryogenischen Lösungsmittel [Eggenhöffner u. a., 1997] angelegt. Die mikroskopischen Partikel laden sich im elektrischen Feld durch Oberflächeneffekte positiv auf und es tritt Migration ein. Die Dickschichten entstehen bei der Entladung an der Kathode. Durch ein zusätzliches externes Magnetfeld kann eine Textur der Dickschichten in der (001)-Ebene erreicht werden.

Der effektive Verteilungskoeffizient von Verunreinigungen oder Dotierstoffen in Kristallen kann durch einen elektrischen Strom beeinflusst werden. Feisst und Räuber [1983] konnten zeigen, daß der Verteilungskoeffizient von Chrom in LiNbO_3 durch einen elektrischen Strom verändert wird. Der Grund hierfür kann in der Beeinflussung der Ad- oder Desorption der Teilchen [Nalbandyan, 1989] oder der Migration der Ionen durch den Strom [Gold, 1963] liegen.

Bei hohen Stromdichten und geeignetem Elektrodenmaterial kann schließlich durch Peltierkühlung epitaktisches Kristallwachstum an der Elektrode ausgelöst und kontrolliert werden. Dieses Verfahren wird bei der Herstellung von Halbleiterschichten auf einkristallinen Halbleitersubstraten durch Flüssigphasenepitaxie (LPE) genutzt [Daniele, 1975; Lawrence und Eastman, 1975].

Voraussetzung für eine ausreichend große Peltierkühlung ist neben einer hohen Stromdichte ($5\text{-}30\text{ A/cm}^2$) ein großer Peltierkoeffizient, wie er bei halbleitenden Substraten vorliegt [Herring, 1954]. Die Peltierkoeffizienten der sehr leitfähigen Schmelzen und Stromzuführungen sind im Vergleich dazu vernachlässigbar.

Kapitel 3

Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden

3.1 Differentielle Thermoanalyse

Für eine Unterscheidung der verschiedenartigen Auswirkungen eines elektrischen Stroms auf die Phasenbildung wird die Differentielle Thermoanalyse (DTA) verwendet. Mit dieser Methode kann in situ die Phasenbildung verfolgt werden. Bei inkongruent erstarrenden Systemen können Effekte bei der Kristallisation einzelner Phasen unterschieden werden. Um festzustellen, ob das Probengewicht durch einen elektrischen Strom beeinflusst wird, wird die Probe während der Messung gewogen.

Zu diesem Zwecke wird in dieser Arbeit eine Apparatur zur Simultanen Thermoanalyse der Firma Netzsch benutzt (STA 409C). Diese ermöglicht die gleichzeitige Messung des Gewichts- (TG) und Differenzthermoanalyse- (DTA) Signals einer Probe unter definierter Sauerstoff-Atmosphäre. Für die anschließende Auswertung wird das Gewichtssignal differenziert (DTG).

In den differenzthermoanalytischen Messungen wird die Temperaturdifferenz zwischen einem leeren Referenztiegel und dem gefüllten Probenziegel während des Aufheiz- und Abkühlvorgangs bestimmt. Zusätzlich wird die Temperatur am Referenztiegel gemessen. Zur Temperaturmessung werden Pt/PtRh-Thermoelemente vom Typ S benutzt. In den Diagrammen dieser Arbeit ist die Differenztemperatur als Thermospannung auf der Ordinate gegen die Temperatur des Referenztiegels aufgetragen. Unter Annahme eines symmetrischen Aufbaus im Ofen und gleicher Wärmekapazität ist, solange keine Phasenumwandlung eintritt, die Differenztemperatur Null.

Die in dieser Arbeit untersuchten Phasenumwandlungen sind ausschließlich erster Ordnung. Tritt ein Phasenübergang erster Ordnung ein, wie z.B. beim kongruenten Aufschmelz- oder Erstarrungsvorgang, so bleibt die Probe beim Erreichen der Reaktionstemperatur so lange auf der gleichen Temperatur, bis die Reaktion

vollständig abgelaufen ist. Der Referenztiegel folgt dabei weiterhin der Aufheiz- bzw. Abkühlrate des Ofens. Nach Abschluß der Reaktion beginnt die Temperatur des Probenziegels exponentiell auf diejenige des Referenzziegels zu relaxieren. In der Messung äußert sich ein solcher Phasenübergang demnach als Peak in der Differenztemperatur. Die ansteigende Flanke des Peaks gibt gerade die Heiz- bzw. Abkühlrate des Ofens wieder. In der abfallenden Flanke des Peaks spiegelt sich der Relaxationsvorgang nach Abschluß der Reaktion.

Bei den untersuchten Zusammensetzungen treten in der Regel charakteristische Peaksequenzen auf, die den Kristallisationspfad widerspiegeln. Zur Identifikation der zugrunde liegenden Reaktionen müssen die erstarrten Phasen charakterisiert werden. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wird dazu ein Rasterelektronenmikroskop und ein Röntgendiffraktometer verwendet.

3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Röntgendiffraktometrie

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie können Aussagen über die Struktur der untersuchten Pulverprobe erhalten werden. Über die Bragg-Gleichung lassen sich aus den detektierten Röntgenbeugungspeaks die Netzebenenabstände berechnen [siehe z.B. Krischner und Koppelhuber-Bitschnau, 1994]. Dadurch werden Phasen sowohl identifiziert, als auch strukturell charakterisiert.

Neben Röntgendiffraktometrie an Pulverproben werden auch Einkristalle untersucht. Im Unterschied zu Pulverproben treten nur bestimmte Röntgenreflexe entsprechend der Orientierung der Netzebenen auf. Diese müssen in der Detektorebene liegen. Wichtig ist daher bei der Aufnahme eines Einkristall-Diffraktogramms die sorgfältige Orientierung des Kristalls, da bereits bei einer Verkippung von $1\text{-}2^\circ$ die erwarteten Reflexe nicht mehr detektiert werden können. Eine genaue Orientierung wird erheblich dadurch erleichtert, daß die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Kristalle stark facettiert wachsen. Die Facetten entsprechen üblicherweise den kristallographischen (100)-, (010)- oder (001)-Ebenen, es können jedoch auch (111)-Facetten auftreten. Zur Befestigung des Kristalls, orientiert entlang einer solchen kristallographischen Hauptachse, wird ein spezieller Probenträger aus Glas mit einer Mulde von ca. 2 mm Tiefe und $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Fläche verwendet. Der Kristall wird auf Plastilin in der Vertiefung plaziert und mit einem Messingstempel grob vororientiert. Die Feinorientierung erfolgt im Mikroskop durch Vergleich der Lage des Blendenabbildes im Durchlicht mit demjenigen erzeugt durch Reflexion an der spiegelnden Kristallfläche.

Die beugende Kristalloberfläche sollte in der Probenträgerebene liegen, da aus einer Höhenabweichung eine Verschiebung der Röntgenreflexe resultiert [Krischner und Koppelhuber-Bitschnau, 1994].

Rocking-Kurven

Für eine quantitative Aussage über den Grad der Einkristallinität, bzw. Mosaizität von Einkristallen können Rockingkurven bestimmt werden. Die Halbwertsbreite des Rockingkurven-Reflexes gibt den Verkippsgrad der einzelnen Kristallkörner im beobachteten Bereich an.

Die Einkristalle werden auf dieselbe Weise auf dem Probenträger montiert wie für die Charakterisierung durch Röntgendiffraktometrie. Im Unterschied zum üblichen Scan-Modus bei der Charakterisierung durch Röntgendiffraktometrie wird bei einem festen Bragg-Winkel 2θ die gebeugte Röntgenstrahlung detektiert und dabei die Probe um kleine Winkel $\Delta\theta$ verkippt. Die Halbwertsbreite des Reflexes gibt den Verkippsgrad der einzelnen Kristallkörner im beobachteten Bereich an.

Für die Röntgenpulverdiffraktometrie, die Einkristall-Diffraktometrie und die Bestimmung der Rockingkurven wird ein Zweikreis-Röntgendiffraktometer (Siemens, Typ D500) mit einer Kupfer K_α -Linie als Röntgenstrahlung verwendet. Die Röntgenröhre wird mit einer Beschleunigungsspannung von 35 kV und mit einem Röhrenstrom von 25 mA betrieben. Zur Absorption der K_β -Linie ist ein Nickelfilter eingesetzt. Der Beitrag der $K_{\alpha 2}$ -Linie wird nach der Messung rechnerisch entfernt.

Die Beobachtung der Beugungsreflexe im 2θ -Scan erfolgt durch einen Szintillationszähler mit Photomultiplier, zum Teil auch mit einem ortsempfindlichen Detektor. Für die Bestimmung der Rocking-Kurven wird ausschließlich der Szintillationszähler mit kleinstmöglichen Strahl- und Detektorblenden verwendet. Die Daten werden zwischengespeichert und mit Hilfe spezieller Software ausgewertet (Diffrac AT V 3.2, Siemens).

Laue-Verfahren

Die Laue-Methode erlaubt wie die Röntgendiffraktometrie Aussagen über die Struktur, insbesondere die Symmetrie der Proben. Im Unterschied zur Röntgendiffraktometrie wird jedoch weißes Röntgenlicht anstelle von monochromatischer Röntgenstrahlung verwendet. Diese Methode wird üblicherweise dazu benutzt, die Größe einkristalliner Bereiche, sowie die Orientierung von Einkristallen zu bestimmen.

Die Laue-Aufnahmen werden im Rückstrahlmodus an einer Müller Mikro 91 Röntgenanlage mit Wolframanode erhalten. Es wird Polaroid-Fotopapier Typ 57 (3000 ASA/36 DIN) verwendet, das bei einer Röhrenspannung von 20 kV und einem Strom von 15 mA 10 Minuten belichtet wird.

3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen werden an einem Rasterelektronenmikroskop DSM 940 A der Firma Zeiss durchgeführt. Es besitzt unter Verwendung einer Wolframkathode bei 30 kV Beschleunigungsspannung eine maximale Auflösung von 2-3 nm. Die Untersuchungen werden üblicherweise im Rückstreuelektronenmodus (back-scattered electron, BSE) durchgeführt. In diesem Modus führen Bereiche unterschiedlicher Ordnungszahlen, aufgrund der unterschiedlichen Rückstreuraten, zu einem Kontrast im sichtbaren Bild. Eine optimale Einstellung wird durch manuelle Erhöhung des Kontrastes und geringe Scangeschwindigkeiten erreicht.

Für die Untersuchung der DTA-Keramiktiegel muß ein elektrischer Kontakt zum Aluminium-Probenträger geschaffen werden. Dazu werden die Tiegel entweder in einer Aufdampfanlage mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff beschichtet oder es wird mit einer dauerplastischen Haftmasse hoher elektrischer Leitfähigkeit (Leit-C-Plast, Plano) eine Leiterbahn von der im Tiegel erstarrten Schmelze zum Probenträger gelegt. Die Restleitfähigkeit der erstarrten Schmelze ist genügend groß, um eine Aufladung der Probe zu vermeiden.

Phasenanalyse

Über die Analyse der bei Elektronenbeschuß entstehenden charakteristischen Röntgenstrahlung können Informationen über die Probenzusammensetzung erhalten werden. Der auf diese Weise analysierte Probenbereich ist größer als die erreichbare Auflösung durch den Elektronenstrahl und entspricht einem Volumen von einigen μm . Die charakteristische Röntgenstrahlung kann energiedispersiv oder wellenlängendispersiv aufgelöst werden (EDX bzw. WDX).

Die energiedispersive Röntgenanalyse mittels eines EDAX PV 9800 Röntgenspektrometers detektiert die Röntgenstrahlung über die Bildung von Elektronen-Loch-Paaren in einem Si(Li)-Detektor. Die EDX-Analyse ist für eine schnelle, qualitative Elementanalyse geeignet und wird üblicherweise in dieser Arbeit verwendet. Für eine genauere, quantitative Analyse wird die wellenlängendispersive Röntgenanalyse (Microspec WDX-3PC) verwendet. Bei dieser Methode wird die charakteristische Röntgenstrahlung über Braggbeugung an einem Analysatorkristall detektiert. Kennzeichen dieser Methode ist eine bessere Energieauflösung und, unter Verwendung von Standards, eine verbesserte quantitative Elementanalyse. Der bei den quantitativen Messungen erhaltene Messfehler liegt - in einer Abschätzung aus den Fehlern bei der Bestimmung der Einzelelementgehalte - bei etwa 1-5 g%. Als Standards werden Yttrium- und Kupfer-Einzelelementstandards, für Barium und Sauerstoff BaF_2 - und Al_2O_3 -Einkristalle verwendet.

Channeling-Muster

Channeling-Muster werden üblicherweise dazu verwendet, Informationen über die kristallographische Orientierung und Symmetrie von Kristallkörnern zu erhalten. Der Channeling-Effekt beruht allgemein auf einer Erscheinung bei der Bewegung von geladenen Teilchen in Kristallgittern. Abhängig von der Bewegungsrichtung der Teilchen im Gitter werden sie an den Kristallebenen unterschiedlich stark gestreut, bzw. wie in einem Kanal „geführt“.

Für die Beobachtung dieses Effektes ist die Güte der Kristalloberfläche bis zu der Eindringtiefe der Teilchen bestimmend. Amorphe oder oxidierte Oberflächenschichten, Defekte und Verunreinigungen im Kristall führen zu einem Dechanneling der Partikel und äußern sich in einer Abschwächung, bzw. einem Verschwinden des Channeling-Musters. Aus Channeling-Mustern kann daher auch eine qualitative Aussage über die Güte der Kristalloberfläche gemacht werden. In der Regel werden für Channeling-Messungen an Bulk-Kristallen Spaltflächen benutzt. Mechanisches Polieren führt je nach Sprödigkeit des Materials zur Zerstörung der kristallographischen Ordnung oberflächennaher Schichten und erfordert eine anschließende Bearbeitung durch z.B. anodische Oxidation oder Elektropolitur.

Die Channeling-Muster werden im Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen. Durch einen speziellen Rasterelektronenmikroskop-Zusatz (Selected Area Channeling Pattern-System, Zeiss) wird die Probe nicht mehr abgerastert, sondern der Elektronenstrahl wird innerhalb der ausgewählten Fläche mit der Ablenkeinheit durch alle einstellbaren Einfallswinkel gekippt und die rückgestreuten Elektronen wie gewohnt detektiert. Immer wenn der Primärstrahl parallel zu einer Kristallebene einfällt, tritt Gitterführung des Elektronenstrahls ein. Die Wahrscheinlichkeit, daß rückgestreute Elektronen die Probenoberfläche verlassen, wird dadurch vermindert. Es erscheint eine dunkle Linie im Bild. Das gesamte Bild setzt sich aus vielen solchen Linien zusammen, die eine Abbildung des Kristalls im reziproken Gitterraum darstellen. Eine ausführliche Beschreibung des Channeling-Effektes an Kristallen befindet sich in dem Review-Artikel von Gemmell [1974].

Beschleunigungsspannung	25 kV
Vergrößerung	15 fach
Arbeitsabstand	6 mm
Kippwinkel	27°
Abtastfleck	100 μm

Tabelle 3.1: Parameter für die Aufnahme von Channeling-Mustern

Bei der verwendeten Beschleunigungsspannung von 25 kV und einer berechneten Dichte von 6.25 g/cm^3 beträgt die maximale Eindringtiefe des Elektronenstrahls etwa 2-3 μm . Für die Berechnung der röntgenographischen Dichte von

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ werden Strukturdaten aus Neutronenstreuexperimenten [Casalta u. a., 1996] verwendet. Arbeitsabstand (6mm) und Vergrößerung ($\times 15$) im REM sind so gewählt, daß ein maximaler Kippwinkel des Elektronenstrahls von $\theta=27^\circ$ erreicht wird. Der minimale Abtastfleck beträgt $100 \mu\text{m}$ [SACP-System, Dokumentation REM-Zusatz]. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

3.4 Messung der AC-Suszeptibilität

Eine charakteristische Eigenschaft der Supraleitung ist der ideale Diamagnetismus. Die Messung der AC-Suszeptibilität wird daher oft verwendet, um charakteristische Größen eines Supraleiters, wie Sprungtemperatur T_C und Übergangsbreite ΔT_C , zu bestimmen (siehe z.B. Übersichtsartikel von Gömöry [1997]).

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgt in einem Refrigerator-Kryostat mit geschlossenem Heliumkreislauf. Die Probe befindet sich dazu in einem konstanten, räumlich homogenen, magnetischen Wechselfeld einer Erregerpule. Die sich ändernde Magnetisierung der Probe wird durch eine Pickupspule, in der sich die Probe befindet, aufgenommen. Nach dem Induktionsgesetz induziert die Probe bei Änderung ihrer Magnetisierung eine Spannung zwischen den Enden der Pickupspule. Die durch die Probe induzierte Spannung ist im Vergleich zu der durch die Induktivität der Spule induzierten Spannung sehr klein. Daher wird eine zweite gegensinnig gewickelte Kompensationsspule gleicher Induktivität verwendet. Durch diesen Meßaufbau kann die Suszeptibilität der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bis zu einer Minimaltemperatur von 10 K gemessen werden. Aufbau und Meßsystem sind ausführlich bei T. Frieling [1994] und J. Freudenberger [1996] beschrieben.

Da die Magnetisierung dem Feld nur mit endlicher Geschwindigkeit folgen kann, läßt sich ein reeller in-Phase-Anteil und ein imaginärer, um 90° phasenverschobener Anteil der Suszeptibilität definieren. Der Imaginärteil ist proportional zu der vom Probenmaterial absorbierten Energie. Aus dem bei der Messung erhaltenen Signal lassen sich Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität bestimmen. Beim Übergang vom unmagnetischen Normalleiter zum Supraleiter zeigt der Realteil einen deutlichen Sprung von 0 auf -1. Ohmsche Verluste im Übergangsbereich führen dazu, daß der imaginäre Anteil maximal wird. Die Übergangsbreite wird üblicherweise aus der Differenz der Temperaturen bei 10% und 90% der maximalen Signalhöhe bestimmt. Die Breite des Übergangsbereiches ist ein Maß für die Homogenität der Probe. So führt z.B. eine ungleichmäßige Sauerstoffverteilung in der Probe zu einer Verbreiterung des Übergangsbereichs.

3.5 Entzwillingen

Für die Messungen physikalischer Eigenschaften in a- und in b-Richtung werden zwillingsfreie Kristalle mit jeweils zwei parallelen Seitenflächen entsprechend der kristallographischen (100)- und (010)-Ebenen benötigt. Da die Kristalle in der Regel keine vier Seitenflächen, (100) bzw. (010), aufweisen, müssen sie orientiert poliert werden. Die übliche Vorgehensweise dafür ist, die Kristalle mit Hilfe der Laue-Methode zu orientieren. Bei den in dieser Arbeit hergestellten Kristallen ist das jedoch nicht nötig. Sie besitzen in der Regel bereits jeweils eine (100)- und (010)-Facette mit gut handhabbaren Kantenlängen. Sie werden daher mit einer Kristallfläche vorsichtig in einen Tropfen Klebstoff auf einem Polierstempel hineingedrückt. Weitere Tropfen Klebstoff um den Kristall herum sorgen nach dem Aushärten für eine gleichmäßige Belastung beim Polieren.

Nach dem Polieren werden die Kristalle durch Anlegen eines uniaxialen Drucks in einem speziellen Aufbau entzwillingt. Die dafür benutzte Apparatur wurde von F. Ritter entworfen und aufgebaut. Die Grundbestandteile dieser Apparatur sind ein Widerstandsofen, Thermolemente und eine Probenkammer aus Al_2O_3 -Keramik. In dieser Probenkammer ist ein Kristall durch zwei Keile in einer Schiene fixiert. Auf einen der Keile wird über einen Metalldraht Zug ausgeübt. Mit einem Polarisationsmikroskop wird in situ der Beginn und das Fortschreiten der Entzwilligung beobachtet. Mithilfe einer Federwaage kann anschließend der maximal ausgeübte Druck bestimmt werden.

Kapitel 4

Experimentelle Untersuchungen

4.1 Ausgangsmaterialien und Präparation

Es werden Untersuchungen im ternären BaO/CuO/CuO_{0.5}- und im quaternären YO_{1.5}/BaO/CuO/CuO_{0.5}-System durchgeführt, um festzustellen, ob die Kristallisation von YBa₂Cu₃O_{7-x} aus dem Ba-Cu-O-Flux direkt beeinflusst wird oder ob bereits eine Beeinflussung bei der Phasenbildung im ternären BaO/CuO/CuO_{0.5}-System erfolgt.

Für die Wahl der Ausgangszusammensetzungen werden die publizierten Phasendiagramme nach Rian [1992] und nach Oka u. a. [1988] herangezogen (siehe Abb. 1.2 und 1.3, S. 5 und S. 6). Die sehr ausführlichen thermodynamischen Untersuchungen von Rian [1992] ergeben ein primäres Kristallisationsfeld von YBa₂Cu₃O_{7-x}, das kleiner ist als alle anderen in der Literatur bisher dokumentierten Kristallisationsfelder. Die umfangreichen Kristallzüchtungsexperimente von Moe (Moe [1995], Einarsrud u. a. [1997]), die auf dem Phasendiagramm nach Rian [1992] beruhen, haben ergeben, daß eine Ausgangszusammensetzung mit dem Molverhältnis von 0.9 (Y) : 26 (Ba) : 73.1 (Cu) für die Züchtung von möglichst dicken Kristallen (große Kantenlänge in c-Richtung, niedriges Aspektverhältnis) am besten geeignet ist. Für die nachfolgenden thermoanalytischen Untersuchungen im YO_{1.5}/BaO/CuO/CuO_{0.5}-System wird daher diese Zusammensetzung gewählt, für die die Bezeichnung Rian0.9 gewählt wird.

Die bisher in der Literatur dokumentierten Kristallzüchtungsexperimente basieren in der Regel auf dem Phasendiagramm von Oka u. a. [1988]. In diesem Phasendiagramm liegt die für die Züchtung von YBa₂Cu₃O_{7-x}-Einkristallen am besten geeignete Zusammensetzung auf der Schnittlinie von YBa₂Cu₃O_{7-x} und dem quasi-binären Eutektikum „Ba₃Cu₇O₁₀“ (037) als Flux. Wird dasjenige Mischungsverhältnis gewählt, für das nach Oka u. a. [1988] die Liquidustemperatur bei 970°C liegt, so erhält man ein Molverhältnis von 1.5 (Y) : 30.3 (Ba) : 68.2 (Cu). Diese Zusammensetzung wird im folgenden Oka1.5 genannt.

Der markanteste Unterschied der Ausgangszusammensetzungen nach Oka u. a. [1988] und nach Rian [1992] liegt in dem erhöhten Y-Gehalt der Schmelze bei Oka1.5 im Vergleich zu Rian0.9. Neben der Steilheit der Liquiduslinie begrenzt der Y-Gehalt der Schmelze die relative Ausbeute an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Kristallen. Ein möglichst hoher Y-Gehalt ist daher von Vorteil. Nach Rian würde bei diesem höheren Y-Gehalt der Schmelze Y_2BaCuO_5 primär erstarren. In den in Kapitel 5.3 beschriebenen Kristallzüchtungsexperimenten wird die Bildung von Y_2BaCuO_5 nur bei Züchtungstemperaturen oberhalb 1020°C beobachtet. In den Züchtungsexperimenten wird, um die Ausbeute an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Kristallen zu optimieren, die Zusammensetzung Oka1.5 verwendet.

Den thermoanalytischen Untersuchungen im $\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -System wird das Phasendiagramm nach Zhang u. a. [1990] zugrunde gelegt. Es wird mit 26.2 mol% BaO und 73.8 mol% CuO eine Ausgangszusammensetzung gewählt, deren Ba/Cu-Verhältnis demjenigen von Rian0.9 entspricht. Als Ausgangsmaterialien werden die pulverförmigen Oxide Y_2O_3 , BaCO_3 und CuO mit einer Reinheit von 99.999% verwendet. In Tabelle 4.1 sind die verwendeten Zusammensetzungen und Ausgangsmaterialien zusammengefaßt.

	Rian0.9	Oka1.5	Zhang
Y_2O_3 (5N) Rhone	0.9 mol%	1.5 mol%	
BaCO_3 (5N) ChemCo	26 mol%	30.3 mol%	26.2 mol%
CuO (5N) ChemPur	73.1 mol%	68.2 mol%	73.8 mol%

Tabelle 4.1: Verwendete Zusammensetzungen und Ausgangsmaterialien

Um eine vollständige Umwandlung von BaCO_3 in BaCuO_2 sicherzustellen, wird das Ausgangspulver mit der gewünschten Zusammensetzung durch wiederholtes Kalzinieren, Mischen und Mahlen vorreagiert. Anstelle von BaCO_3 kann auch BaO_2 -Pulver verwendet werden. In diesem Fall ist nur ein Vorreaktionszyklus zur vollständigen Vorreaktion notwendig [Lommel, 1994]. BaO_2 kann jedoch nur mit einer Reinheit von 93% bezogen werden. Die Verunreinigungen bestehen dabei aus BaO und BaCO_3 und führen deshalb zu einer Unsicherheit im Ba-Gehalt der Ausgangszusammensetzung. Aus diesem Grund wird das wesentlich reinere BaCO_3 (5N) verwendet.

Bei der Vorreaktion der jeweiligen Mischung wird bei der Reaktion von BaCO_3 mit CuO zu BaCuO_2 Kohlendioxid frei, und es tritt eine Volumenreduktion ein. Der theoretische Gewichtsverlust beträgt 10.5 g% (Rian0.9, Zhang) und 11.5 g%

(Oka1.5). Zum Vorreagieren wird das Pulver zunächst ca. 40 min in einer Kugelmühle unter Verwendung von Achatschalen und -kugeln gemahlen. Es ist kein Abrieb in Form von Silizium oder Eisen im Mahlgut feststellbar. Anschließend wird das Pulver locker in eine flache Al_2O_3 -Form gefüllt und an Luft in einem Muffelofen nach einem einfachen Temperaturprogramm kalziniert. Dabei wird eine Temperatur von 840°C nicht überschritten, um ein Sintern des Pulvers zu vermeiden.

Zieltemperatur:	840°C	840°C
Programmsegment:	Rampe: 200 K/h	Halten: 90h

Tabelle 4.2: Temperaturprogramm beim Vorreagieren

Die einzelnen Vorreaktionsschritte werden solange wiederholt bis kein weiterer Gewichtsverlust eintritt. Üblicherweise werden 85 % bis 92 % des theoretischen Gewichtsverlustes erreicht. In Untersuchungen des vorreagierten Pulvers mittels Röntgenpulverdiffraktometrie können keine Fremdphasen mehr nachgewiesen werden.

4.2 Differentielle Thermoanalyse bei Stromfluß

Für eine erste Differenzierung der verschiedenartigen Auswirkungen, die ein elektrischer Strom auf die Phasenbildung haben kann, wird die Differentielle Thermoanalyse (DTA) gewählt. Mit dieser Untersuchungsmethode kann die Phasenbildung in situ verfolgt werden. Bei inkongruent erstarrenden Systemen, in denen nacheinander mehrere Phasen kristallisieren, können dadurch die Einflüsse des elektrischen Stroms auf die Kristallisation der einzelnen Phasen unterschieden werden.

Um festzustellen, ob ein elektrischer Strom das Probengewicht während des Durchfahrens des Temperaturprogramms beeinflusst, wird neben der Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenztiegel, dem DTA-Signal, daher auch das Gewichtssignal (TG) gemessen. Für die Auswertung wird das Gewichtssignal differenziert (DTG).

4.2.1 Experimenteller Aufbau

Für die Untersuchung des Einflusses eines elektrischen Stroms auf die Phasenbildung im $\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ - und im $\text{YO}_{1.5}/\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -System wird eine Apparatur zur Simultanen Thermoanalyse der Firma Netzsch (STA 409C) verwendet. Sie muß für stromkonstante Untersuchungen wie im folgenden beschrieben modifiziert werden.

Über die Gasablaßleitung werden durch einen Vakuumflansch mit Steckkontakten zwei elektrische Stromzuführungen gasdicht in den Ofenraum zum Probenträger geführt. Für den Übergang zum Probenträger werden spiralförmig gewickelte Golddrähte mit einem Durchmesser von $50\ \mu\text{m}$ verwendet. Dadurch werden keine Kräfte übertragen, die die Wägung in störender Weise beeinflussen könnten. Für die Messungen wird ein TG/DTA-Standard-Probenträger verwendet.

Durch eine zweifach Kapillare aus Al_2O_3 werden die Stromzuführungen am Probenträger entlang zum Probentiegel geführt (Abb. 4.1). Die Stromzuführungen werden am Probentiegel mit Hilfe von Al_2O_3 -Röhrchen und Platindraht befestigt. Im Tiegel befinden sich freistehende Elektroden aus Golddraht ($\varnothing = 0.5\ \text{mm}$). Die Verbindung der Stromzuführungen mit den Elektroden erfolgt durch Schweißen mit einer Wasserstoffflamme. Der Abstand der Elektroden beträgt etwa $4\ \text{mm}$. Nach dem Aufschmelzen tauchen sie etwa $2\ \text{mm}$ tief in die Schmelze ein.

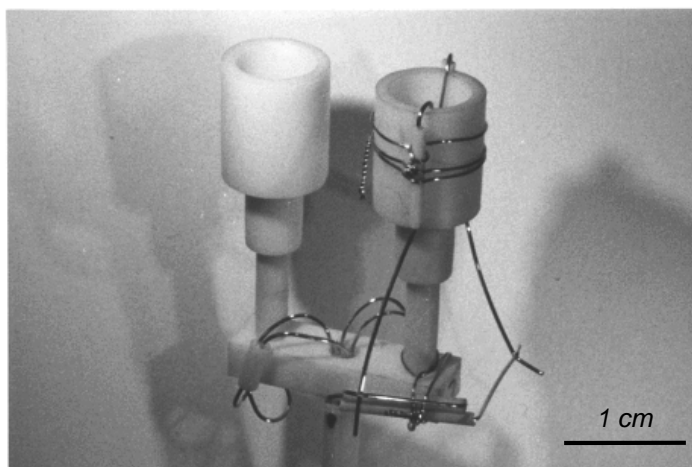


Abbildung 4.1: DTA Proben- und Referenztiegel für Messungen bei Stromfluß

Durch eine programmierbare Stromquelle (224 Programmable Current Source, Keithley) kann ein konstanter Strom vorgegeben werden. Während der Experimente werden Zellspannung und Strom gemessen und aufgezeichnet (L2200II 6-Kanal-Schreiber, Linseis). Schlechter elektrischer Kontakt aufgrund von Korrosion oder fehlerhaften Schweißnähten kann auf diese Weise festgestellt werden. In Abbildung 4.2 ist das elektrische Anschlußschema für die thermoanalytischen Messungen dargestellt.

4.2.2 Durchführung

Für die Untersuchung von Hochtemperaturschmelzen eignen sich Keramiktiegel aus hochschmelzenden Oxiden mit hohem elektrischen Widerstand. Verwendet werden Tiegel aus Al_2O_3 (Friatec[®], Al23) und Y_2O_3 -stabilisiertem ZrO_2

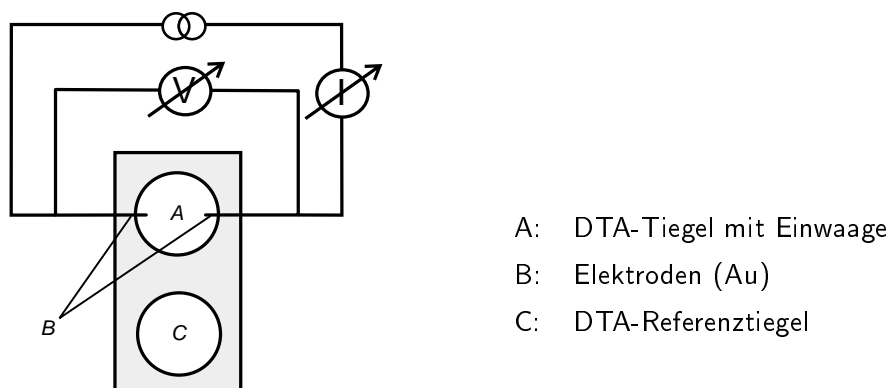


Abbildung 4.2: Differentielle Thermoanalyse mit elektrischem Strom: elektrisches Anschlußschema

(Spezialanfertigung, Institute of Electronic Materials Technology, Warschau). Die zylindrischen Aufstecktiegel sind etwa 15 mm hoch und 8 mm breit, mit einem Innendurchmesser von 6 mm (Abb. 4.1).

Für die Untersuchung wird das vorreagierte Pulver der entsprechenden Zusammensetzung in den fertig präparierten DTA-Tiegel eingefüllt. Der Proben Tiegel befindet sich dabei schon auf dem Probenträger, da sich ein nachträglicher Anschluß der Elektroden an die Stromzuführungen bei gefülltem Tiegel als schwierig erweist. Die typische Einwaage beträgt ca. 250 mg. Als Referenztiegel wird ein leerer Al_2O_3 , bzw. ZrO_2 -Tiegel verwendet. Vor dem Schließen des Ofenraums wird der Anschluß der Elektroden überprüft.

Die Messungen im $\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -System werden unter Luft (statisch) durchgeführt. In den Ergebnissen zeigt sich, daß unter Luft ($p(\text{O}_2) \approx 0.2$ bar) beim Aufschmelzen eine verstärkte Bildung von einwertigem Cu (Cu(I)) in der Schmelze auftritt. Beim Abkühlen führt dies zu einem deutlichen Erstarrungsereignis der resultierenden Cu(I) -reichen, bzw. sauerstoffarmen Restschmelze. Der Massenanteil der zuvor erstarrenden Phasen wird dadurch reduziert.

Um die Interpretation der DTA-Signale zu erleichtern, wird im quaternären System unter einem erhöhten Sauerstoffpartialdruck von etwa 1 bar mit konstantem Sauerstoffdurchfluß gemessen. Dazu wird die Ofenkammer der DTA-Apparatur auf einen Restdruck von kleiner 1×10^{-3} mbar evakuiert. Danach wird mit Sauerstoff auf einen Druck von etwa 300 mbar geflutet, erneut abgepumpt und anschließend die Ofenkammer mit Sauerstoff auf einen Überdruck von ca. 100 mbar gegenüber der Außenatmosphäre gefüllt. Die gesamte Messung findet unter einem Sauerstoffdurchfluß von ca. 75 ml/min statt.

Nach dem Austarieren der Waage wird das Temperaturprogramm gestartet. Aufgeheizt wird bis maximal 1000°C . Die Aufheizrate beträgt 10 K/min. Als Abkühlrate wird 5 K/min gewählt. Diese Abkühlrate liefert gut meßbare DTA-Signale und zeigt dabei eine ausreichend große Temperaturauflösung der Erstarrungsereignisse.

eignisse. Nach einer Homogenisierungsphase von 10 min wird ein konstanter Strom (10 - 100 mA) zugeschaltet. Nach weiteren 10 min beginnt die Abkühlphase. Das folgende Diagramm zeigt einen typischen Temperaturverlauf mit Aufheiz-, Halte- und Abkühlsegment (Abb. 4.3).

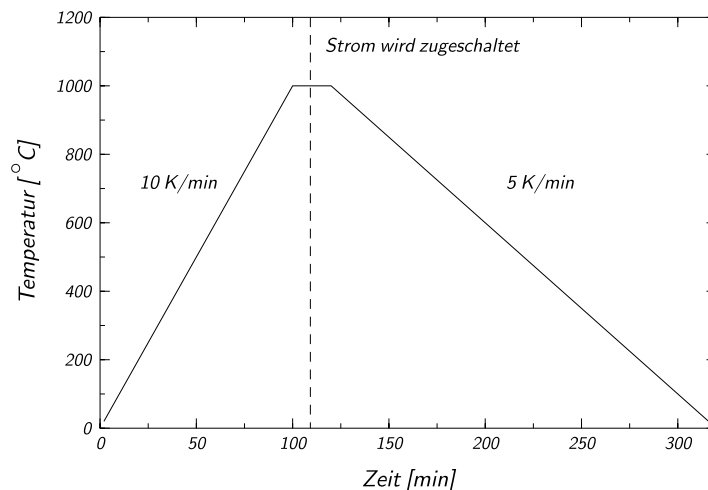


Abbildung 4.3: Typischer Temperaturverlauf bei den thermoanalytischen Untersuchungen

Wird der Strom bei einer längeren Haltephase erst viel später dazugeschaltet, so tritt meistens eine Korrosion der Golddrähte auf. Dies äußert sich darin, daß es nicht möglich ist, einen konstanten Strom durch die ansonsten sehr gut leitfähige Schmelze (siehe Kapitel 5.2) fließen zu lassen. Das Experiment muß daher abgebrochen werden. In anschließender optischer Untersuchung sieht man deutlich die korrodierten Enden der Drahtelektroden oberhalb der erstarrten Schmelzoberfläche.

Neben der Temperatur des Referenztiegels und der Temperaturdifferenz zum Proben Tiegel wird auch das Probengewicht gemessen. Dies erlaubt Aufschluß über die in Abhängigkeit von der Temperatur und dem umgebenden Sauerstoffpartialdruck auftretenden Gewichtsänderungen durch die Umwandlung von Cu(II) in Cu(I). Die Messungen mit Zuschalten eines Stroms werden mit Messungen ohne Zuschalten eines Stroms verglichen. In beiden Fällen wird der Proben Tiegel jeweils auf dieselbe Art und Weise präpariert. Die Goldelektroden fungieren im Fall ohne Strom als „Dummy“- oder Scheinelektroden. Ein eventueller Effekt durch die Goldelektroden soll so ausgeschlossen werden.

Als erstes wird die Wirkung des elektrischen Stroms auf das reine Ba-Cu-O-Flux System untersucht. Anschließend werden die Untersuchungen auf das quaternäre System $\text{YO}_{1.5}/\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ erweitert. Um den Einfluß des Stroms auf das Kriechverhalten der Schmelze zu untersuchen, wird die Haltephase in weiteren Messungen auf 20 h erhöht. Der Temperaturverlauf ist dadurch vergleichbar mit den bei Kristallzüchtungsexperimenten üblichen langen Haltephasen und Züchtungsdauern.

Nach Beendigung der DTA-Messung wird der Tiegel mit Hilfe einer Diamantsäge parallel zu den Elektroden durchgesägt. Nach mechanischer Politur einer Hälfte erfolgt eine Phasenanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM) mit energie- und wellenlängendispersiver Röntgenanalyse (EDX und WDX). Aus der anderen Hälfte kann Material für die Röntgenpulverdiffraktometrie herausgebrochen werden.

Hinweise auf die zu erwartenden Phasen für die jeweils verwendete Ausgangszusammensetzung geben die publizierten Phasendiagramme [Rian, 1992; Zhang u. a., 1990]. Aus der in den Materialkontrastaufnahmen im REM zu erkennenden Erstarrungsmorphologie der einzelnen Phasen kann zusätzlich auf die Erstarrungsreihenfolge geschlossen werden.

4.3 Einfluß von elektrischem Strom auf das Erstarrungsverhalten

Die thermoanalytischen Untersuchungen bei Stromfluß haben gezeigt, daß im BaO/CuO/CuO_{0.5}-System das erstarrte Material inhomogen im Tiegel verteilt ist. An der Anode befindet sich mehr erstarrtes Material als an der Kathode (siehe Kapitel 5.1, Seite 53). Im YO_{1.5}/BaO/CuO/CuO_{0.5}-System kann kein signifikanter Unterschied in der Materialverteilung zwischen Tiegeln, die stromlos abgekühlt sind und Tiegeln bei denen ein Strom zugeschaltet wurde, festgestellt werden.

Um den Einfluß eines elektrischen Stroms auf das Erstarrungsverhalten im ternären und quaternären System genauer zu untersuchen, werden Dickschichten mit den bereits verwendeten Zusammensetzungen unter stromkonstanten Bedingungen hergestellt. Dazu wird in einem anderen experimentellen Aufbau der Elektrodenabstand vergrößert, sowie statt eines Tiegels eine Substratplatte verwendet.

Eine sinnvolle Interpretation der gemessenen Zellspannungsverläufe erfordert die Kenntnis der Leitfähigkeit der untersuchten Schmelzen. In der Literatur sind dazu keine Angaben zu finden. Um zu einer Abschätzung der erwarteten Leitfähigkeit zu gelangen, wird im Rahmen von Vorversuchen die Leitfähigkeit der Ba-Cu-O-Fluxschmelze und der Y-Ba-Cu-O-Schmelze bei den in dieser Arbeit verwendeten Zusammensetzungen untersucht.

4.3.1 Experimenteller Aufbau

Die folgenden Untersuchungen werden in einer Experimentierzelle durchgeführt, die in einer von allen Seiten beheizbaren Ofenkammer eines Muffelwiderstandsofens aufgebaut ist. Der Muffelofen besteht aus sechs quaderförmigen

Fibrothal[®]-Ofenbauelementen (Kanthal), die den Ofeninnenraum von allen Seiten umgeben. Er zeichnet sich durch eine hohe Temperaturhomogenität und -stabilität aus. Die Ofenelemente sind einzeln austauschbar. Dies ist sinnvoll, da das in den verwendeten Schmelzen enthaltene Barium niedrig schmelzende Verbindungen mit den Heizelementen bildet. Auch die entstehenden Dämpfe greifen die Ofenelemente an und führen zu Korrosion.

Thermoelemente und Elektroden werden von außen durch den Ofenboden in den Ofenraum hineingeführt. An den Stromzuführungen der Elektroden werden Zellstrom und -spannung gemessen. Für die Temperaturmessung werden Pt/PtRh10%-Thermoelemente verwendet. Das Regelthermoelement befindet sich direkt unter der Experimentierzelle. Ein weiteres Thermoelement nahe den Ofenwicklungen verhindert eine Zerstörung des Ofens bei einer Fehlfunktion des Regelthermoelements. Als externe Vergleichsstelle wird eine Eiswasserreferenz verwendet, die mit einem Peltierelement gekühlt wird [Schmidbauer, 1992].

Die Regelung des Ofens erfolgt mit einem PID-Regler 818 S (Eurotherm) über einen Thyristorsteller. Meßdatenerfassung einschließlich Sollwertvorgabe und Experimentsteuerung werden von einem PC durchgeführt. Eine genauere Beschreibung von Züchtungsofen, Steuer- und Meßeinheit befindet sich in der Dissertation von B. Lommel [1994].

4.3.2 Vorversuche

In der Literatur sind Leitfähigkeitsangaben von reinem BaO-, Cu₂O-, bzw. CuO-Pulver zu finden. Für die untersuchten Zusammensetzungen gibt es in der Literatur jedoch keine Angaben zur elektrischen Leitfähigkeit. In Vorversuchen soll daher eine Abschätzung der elektrischen Leitfähigkeit der Schmelzen erfolgen.

Für die Elektroden der Leitfähigkeitsmeßzelle werden rechteckige Plättchen ($10 \times 4 \text{ mm}^2$) aus 0.2 mm dickem Goldblech geschnitten. Als Stromzuführung wird Golddraht ($\varnothing = 0.5 \text{ mm}$) durch Elektroschweißen mit den Elektrodenplättchen verbunden. Die Elektroden werden daraufhin in einem Abstand von 12-14 mm in einem zylindrischen Al₂O₃-Tiegel fixiert. Anschließend wird Pulver der gewünschten Zusammensetzung eingefüllt. Die Einwaage beträgt dabei ca. 15 g.

Die Meßzelle durchläuft in dem im vorherigen Unterkapitel beschriebenen Ofen ein einfaches Temperaturprogramm. Es wird mit 200 °C/h auf 980°C aufgeheizt. Um ein vollständiges Aufschmelzen sicherzustellen und zum Homogenisieren der Schmelze, wird die Temperatur eine Stunde auf 980°C gehalten. Bei einer längeren Haltedauer tritt verstärkt Korrosion der Golddrähte ein.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der Schmelze erfolgt über die Messung der Impedanz. Aus dieser kann der Leitwert der Schmelze bestimmt werden. Aus der Geometrie der Meßzelle (Querschnitt und Länge) kann anschließend die

spezifische Leitfähigkeit der Schmelze berechnet werden. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur wird untersucht, indem die Ofentemperatur in 10°C Schritten verringert wird. Dabei wird nach jedem Temperaturschritt eine Haltephase von ca. 20 min eingelegt.

Beim Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt können kapazitive Widerstandsanteile aufgrund von Grenzschichteffekten, z.B. durch Polarisation, auftreten. Um den Widerstandsbeitrag durch die Phasengrenze gering zu halten, werden daher Leitfähigkeitsuntersuchungen von Lösungen bzw. Schmelzen bei Wechselspannung unterschiedlicher Frequenz durchgeführt. Man mißt üblicherweise bei verschiedenen Frequenzen und extrapoliert auf eine unendlich hohe Frequenz, um die eigentliche Leitfähigkeit des Elektrolyten zu erhalten (siehe z.B. Hamann und Vielstich [1998]). Zusätzlich können sich induktive Anteile bei hohen Meßfrequenzen und nicht zu vernachlässigenden Leitungslängen bemerkbar machen.

In unserem Fall steht ein Z-Analysator (HIOKI 3531 Z HiTester) zur Verfügung. Kapazitive und induktive Anteile können dadurch direkt bestimmt und vom ohmschen Anteil getrennt werden. Es wird bei einer konstanten Frequenz von 10 kHz gemessen, da Untersuchungen im Frequenzbereich von 42 Hz bis 16 kHz keine Abhängigkeit von der Frequenz ergeben haben. Der Beitrag der Leitungswiderstände ist nicht vernachlässigbar und wird mit kurzgeschlossenen Elektroden bei den gleichen Temperaturen bestimmt.

4.3.3 Durchführung

Für die Untersuchung des Erstarrungsverhaltens unter stromkonstanten Bedingungen wird Pulver der gewünschten Zusammensetzung in Tablettenform mit 10 mm Durchmesser gepreßt. Eine Pulvereinwaage von etwa 0.8 g wird dazu durch einen Stahlstempel mit einer Kraft von 5×10^3 N zusammengepreßt. Die Pulverpresslinge werden anschließend auf ein Al_2O_3 -Substratplättchen gelegt. Die Al_2O_3 -Substratplättchen sind 1 mm dick und haben eine Fläche von ungefähr $30 \times 30 \text{ mm}^2$. Neben der eigentlichen Probe ist ein Parallellauf mit Elektroden aufgebaut, der stromlos betrieben wird (siehe Abb. 4.4).

Für die Elektroden wird Golddraht ($\varnothing=0.5\text{mm}$) verwendet. Dieser wird zur Arretierung um Al_2O_3 -Keramikstäbchen gewickelt und beidseitig an die Pulvertablette angelegt. Bei Verwendung von dünnerem Draht kommt es zur Zerstörung des Drahtes durch Korrosion. Die Goldelektroden zersetzen sich schon innerhalb weniger Stunden. Diese Reaktion ist im nicht stromdurchflossenen Parallelversuch im allgemeinen heftiger. In Abbildung 4.4 ist der Aufbau der Experimentierzelle für die Untersuchung des Erstarrungsverhaltens schematisch dargestellt.

Um ein Herabfließen der Schmelze zu vermeiden, ist eine ebene Lage des Substrates wichtig. Dafür befindet sich die Substratplatte in einer mit Al_2O_3 -Pulver gefüllten Al_2O_3 -Keramikwanne. Mit einer Dosenlibelle erfolgt die Austarierung

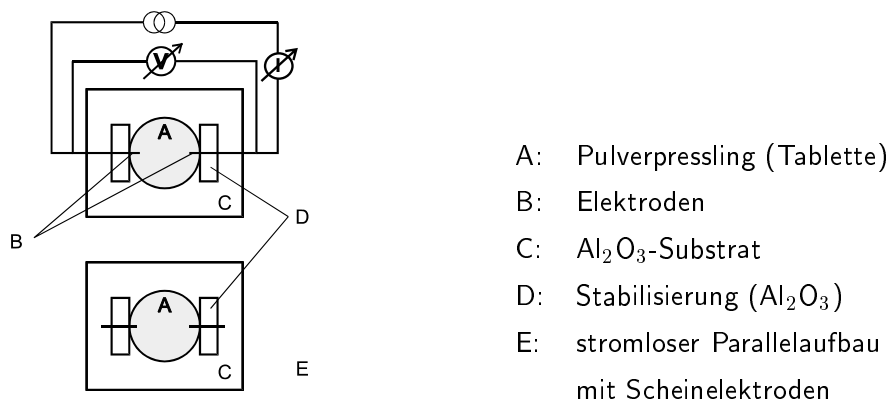


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau der Experimentierzelle für die Untersuchung des Materialtransportes

der Substratplatte. Aufgrund der starken Kriechtendenz läßt sich jedoch ein Herabfließen der Schmelze nicht vollständig vermeiden. Die heruntergelaufene Schmelze bildet Schmelztropfen im Al₂O₃-Pulver und hat keinen haftenden Kontakt zu der Keramikwanne.

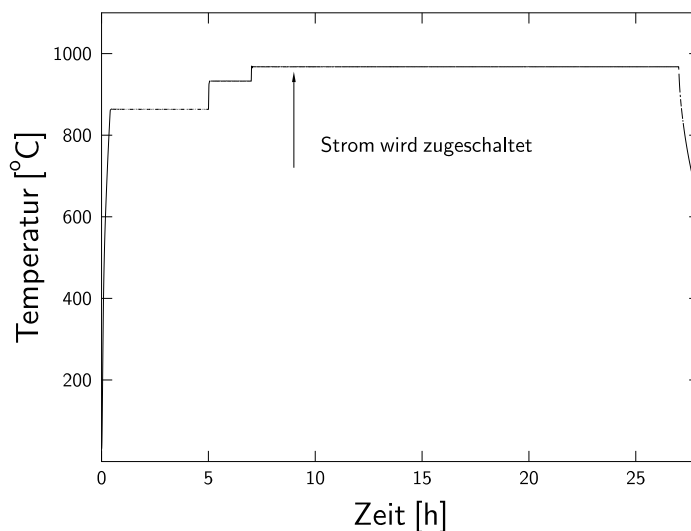


Abbildung 4.5: Temperaturprogramm für Pulverpressling auf Al₂O₃-Substrat

Die Pulvertabletten werden nach einer fünf- bis siebenstündigen Haltephase bei 880°C und einer zweistündigen Haltephase bei 940°C auf 970°C aufgeheizt. Nach einer ein- bis zweistündigen Homogenisierungsphase wird ein Strom von 3 mA zugeschaltet. Wird der Strom erst viel später zugeschaltet, tritt vermehrt Korrosion der Goldelektroden auf und das Experiment muß abgebrochen werden.

Durch den Stromfluß setzt eine Passivierung der Elektroden ein, wodurch diese geschützt werden [Hamann und Vielstich, 1998, Kap. 4.5.6].

Im Anschluß folgt eine fünfzehn- bis zwanzigstündige Haltezeit bei konstantem Strom. Nach der Haltezeit wird die Ofenheizung ausgeschaltet und der Ofen in ca. fünfzehn Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt. In Abbildung 4.5 ist das verwendete Temperaturprogramm graphisch dargestellt.

Es wird eine geringere Maximaltemperatur als in den thermoanalytischen Untersuchungen verwendet, da es bei Temperaturen oberhalb von 980°C verstärkt zur Bildung der grünen Phase Y_2BaCuO_5 kommt. Der Grund hierfür liegt in der Verwendung von Substratplättchen anstelle von Tiegeln. Die ausgeprägte Kriech-tendenz des Ba-Cu-O-Flux [Frieling, 1994] kommt dadurch verstärkt zum Tragen. Dies führt zu einer Verarmung der zurückbleibenden Schmelze an Barium- und Kupferionen, wodurch eine Verschiebung der Zusammensetzung der Schmelze in das primäre Kristallisationsfeld von Y_2BaCuO_5 stattfindet (siehe auch das Phasendiagramm von Rian [1992], S. 6).

4.4 Kristallzüchtung bei Stromfluß

Ziel dieser Experimente ist es, den Einfluß eines konstanten elektrischen Stroms bei der Kristallzüchtung von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ zu untersuchen. Dabei sollen die thermoanalytischen Messungen und die Untersuchungen an Dickschichten besondere Berücksichtigung finden. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Einkristalle werden hierzu nach einem modifizierten Top-Seeded-Solution-Growth-(TSSG-)Verfahren gezüchtet.

Beim TSSG-Verfahren wird ein gekühlter Keim oder Ankeimstab von oben in die Schmelze eingetaucht, die anschließend langsam abgekühlt wird (siehe Kap. 1.2). Durch den gekühlten Ankeimstab wird eine bevorzugte Stelle für die Keimbildung vorgegeben. Auf diese Weise wird spontane Keimbildung vieler Kristalle in der Schmelze vermieden, die die Größe der wachsenden Kristalle beschränkt.

Das TSSG-Verfahren wird dahingehend modifiziert, daß es möglich ist, einen elektrischen Strom während des Kristallwachstums fließen zu lassen. Das verwendete Verfahren wird daher als stromunterstütztes TSSG-Verfahren bezeichnet. Der Ankeimstab fungiert in diesem Aufbau als Anode. Es wird diese Polarität gewählt, da, wie bei den Ergebnissen in Kapitel 5.2.3 beschrieben wird, die vorhergehenden Untersuchungen eine bevorzugte Kristallisation von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ an der Anode, sowie einen Materialtransport zur Anode hin gezeigt haben.

Die Korrosion üblicherweise verwendeter Tiegelmaterien wie Al_2O_3 , Au, Pt, MgO, ZrO_2 und Y_2O_3 führt zur Verunreinigung der Schmelze und als Folge zur Verunreinigung der wachsenden Kristalle, wie ausführlich in Kapitel 1.2.2 beschrieben wird. Um Tiegelkorrosion zu vermeiden, werden in den folgenden Züchtungsexperimenten kommerziell erhältliche $BaZrO_3$ -Keramiktiegel (HTM-Reetz, Berlin) und für den als Anode fungierenden Ankeimstab ein $BaZrO_3$ -Einkristall verwendet. Als Gegenelektroden werden neben $BaZrO_3$ -Einkristallen

Elektroden aus gesintertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver verwendet, um Verunreinigungen der Schmelze durch artfremde Ionen zu vermeiden.

BaZrO_3 -Einkristalle sind bisher noch nicht als Keimmaterial verwendet worden, da es erst 1997 gelang, mit Hilfe einer speziellen Kristallzüchtungsmethode, dem Skull-Schmelzverfahren, Einkristalle dieser hochschmelzenden Verbindung in der benötigten Größe herzustellen [Gerhold u. a., 1997].

4.4.1 Experimenteller Aufbau

Für die Kristallzüchtung nach dem TSSG-Verfahren wird ein vertikaler Rohrfen verwendet. Dieser besteht aus einem Fibrothal[®] Heizelement (Al [®] Draht) der Firma Kanthal, Fiberfrax[®] Dämmmaterial und einem Aluminiumblechmantel. Die Thermospannung eines Regelthermoelements im Ofenraum wird über eine elektronische Vergleichsstelle (0°C) einem Regler Typ Eurotherm 808 zugeführt. Das Regelthermoelement wird üblicherweise am Tiegel befestigt, um eine möglichst genaue Temperaturkontrolle nahe der Schmelze zu ermöglichen. Ein weiteres Thermoelement befindet sich in der Nähe der Ofenwicklung und ist an ein elektronisches Überwachungsgerät (Eurotherm 106) angeschlossen. Dieses unterbricht bei Überschreitung der eingestellten Temperatur von 1100°C den Heizstromkreis. Für die Temperaturmessung werden Pt/PtRh-Thermoelemente vom Typ S verwendet. Abbildung 4.6 zeigt ein Schema des verwendeten Züchtungsaufbaus.

Zur Herstellung eines gekühlten Ankeimstabs wird der BaZrO_3 -Einkristall am unteren Ende eines Kühlstabs befestigt. Dieser besteht aus zwei coaxialen Al_2O_3 -Röhrchen. Das äußere ist am unteren Ende geschlossen. Eine aus mehreren Teilen bestehende Messinghalterung mit O-Ring Gummidichtungen befestigt Innen- und Außenrohr luftdicht so an einem Messinghohlzylinder, daß Luft durch das Innenrohr zum unteren Ende des Kühlstabs und zwischen Innen- und Außenrohr wieder hinausströmt (Abb. 4.6). Die Kühlluft wird der 4 bar Preßluftleitung des Instituts entnommen.

Ein Massendurchflußregler des Herstellers MKS (Typ 1259C) hält den eingestellten Durchfluß konstant auf einen vorgegebenen Wert. Zur Stabilisierung des Luftstroms ist dem Durchflußregler ein Puffervolumen von 20 l vorgeschaltet. Der Durchfluß wird so gewählt, daß eine Temperaturabsenkung am Ankeimstab von ca. 4-6 K durch die Kühlung erreicht wird. Eine Temperaturdifferenz von 4-6 K an der Phasengrenze wird üblicherweise verwendet, um eine stabile Keimbildung bei der Kristallzüchtung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zu erreichen [Erb u. a., 1996; Liang u. a., 1998]. Zum Abschätzen des zur Unterkühlung notwendigen Luftdurchflusses wird vor dem eigentlichen Züchtungslauf ein Probelauf ohne Tiegel durchgeführt. Mit Hilfe eines Thermoelements am Ankeimstab wird der für die gewünschte Temperaturdifferenz nötige Durchfluß bestimmt.

Durch eine Ziehvorrichtung (Typ Minarik SL14P[®]) wird der Kristallisationsstab

im Ofenraum bewegt. Der Vorschub wird über die Drehgeschwindigkeit einer Gewindestange gesteuert, an der die Halterung für den Kristallisationsstab angebracht ist. Ein separater Motor ermöglicht es, den Kristallisationsstab mit bis zu 100 U/min zu rotieren. Eine genauere Beschreibung des experimentellen Aufbaus für die Kristallzüchtung befindet sich in der Dissertation von T. Frieling [1994].

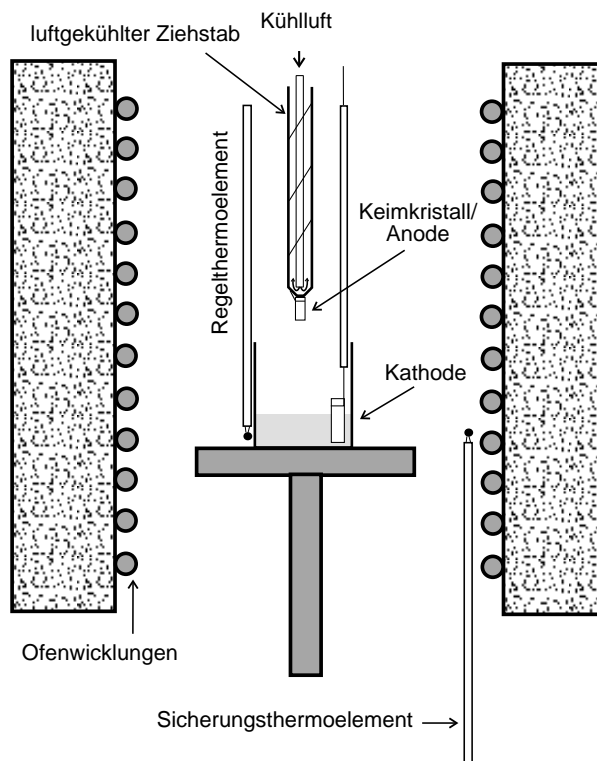


Abbildung 4.6: Aufbau für die Kristallzüchtung nach dem TSSG-Verfahren

Während der Züchtung fließt ein elektrischer Strom zwischen dem Ankeimstab und einer Gegenkathode in der Schmelze. Der elektrische Schaltkreis ist der gleiche wie in den vorher beschriebenen Experimenten (siehe z.B. Kapitel 4.3.3). Als Ankeimstab wird einkristallines BaZrO_3 verwendet, das mit Hilfe des Skull-Schmelzverfahrens gezüchtet worden ist [Gerhold u. a., 1997]. Als Gegenkathode werden BaZrO_3 -Einkristalle oder Stäbe aus gesintertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver verwendet, um eine Verunreinigung der Schmelze durch artfremde Ionen zu vermeiden.

Zur mechanischen Befestigung des Ankeimkristalls am Ziehstab werden Platindraht und Hochtemperaturkleber (Autostic[®]) verwendet. Zur elektrischen Kontaktierung wird der Ankeimkristall am oberen Ende mit Golddraht ($\varnothing = 0.5 \text{ mm}$) umwickelt. Der Golddraht mit Kontaktstelle am Kristall wird anschließend mit pinselfähigem Leit-Platin (Heraeus, Typ LPA 88-11S) bestrichen. Ein darauffolgendes Einbrennen führt zu einem ausreichenden elektrischen Kontakt. In Ab-

bildung 4.7 ist ein fertig präparierter Ziehstab mit einem BaZrO_3 -Einkristall als Ankeimkristall abgebildet. Dasselbe Kontaktierungsverfahren wird auch für die einkristallinen Gegenkathoden verwendet (Abb. 4.8 linkes Bild).

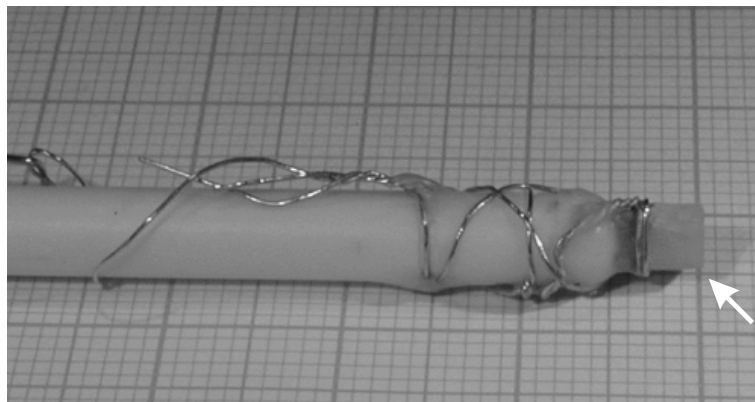


Abbildung 4.7: Ziehstab mit Ankeimkristall (Pfeil)

Wird als Gegenkathode ein Stab aus gesintertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver verwendet, so wird an einem Ende eine ca. $2\mu\text{m}$ dicke Goldschicht aufgesputtert und diese mit Golddraht wie bereits beschrieben kontaktiert. In Abbildung 4.8 sind rechts Gegenkathoden aus gesintertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver zu sehen. Das Herstellungsverfahren der Sinterstäbe ist in der Diplomarbeit von C. Baumgarten [1997] beschrieben.

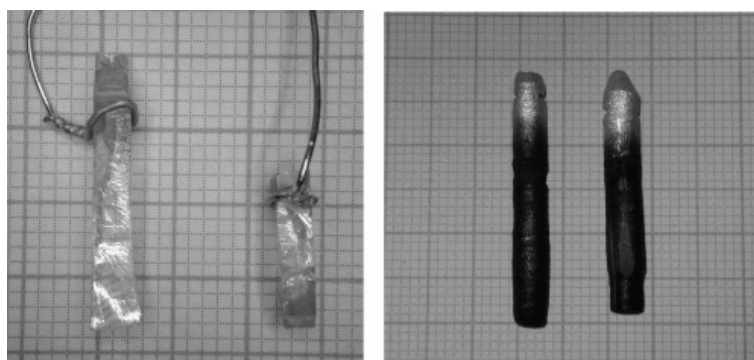


Abbildung 4.8: Gegenkathoden aus einkristallinem BaZrO_3 (links) und gesintertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver (rechts)

4.4.2 Durchführung der Züchtungsexperimente

Es wird Pulver mit einer Zusammensetzung im primären Kristallisationsfeld von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [Oka u. a., 1988] verwendet, das wie in Kapitel 4.1 beschrieben präpariert worden ist. Die Einwaage beträgt etwa 40 g. Als Tiegel werden kommerziell erhältliche Tiegel (HTM Reetz, Berlin) aus dichtgesintertem BaZrO_3 verwendet.

Das Pulver wird durch leichtes Aufklopfen des Tiegels etwas verdichtet. Anschließend wird der Tiegel auf einer Al_2O_3 -Halterung im Ofenraum zentriert (Abb.4.6). Im Anschluß wird das Temperaturprogramm gestartet. Nach Aufheizen auf 990°C mit maximaler Ofenleistung wird 4-5 Stunden homogenisiert, um ein vollständiges Aufschmelzen und eine gute Durchmischung der Schmelze sicherzustellen. Vor dem Eintauchen des Ankeimkristalls in die Schmelze wird die Luftkühlung eingestellt und am Stromkonstanter ein konstanter Strom von 3 mA eingestellt. Über den Zusammenbruch der Zellspannung kann das Eintauchen des Ankeimkristalls festgestellt werden. Nach einer halben Stunde Haltezeit für das Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts wird mit einer Geschwindigkeit von 0.6 K/h abgekühlt.

Bei 960°C ist die Kristallisation beendet, der Ba-Cu-O-Flux ist jedoch noch flüssig. Der Ankeimstab mit den gewachsenen Kristallen wird aus der Schmelze in den Ofenraum gezogen und anschließend wird mit 60 K/h auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die für das Temperaturprogramm verwendeten Segmente sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt. Weitere typische Züchtungsparameter sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Zieltemperatur:	990°C	990°C	960°C	100°C
Programmsegment:	Sprung	Halten: 4-5 h	Rampe: 0.6 K/h	Rampe: 60 K/h

Tabelle 4.3: Temperaturprogramm bei der Kristallzüchtung

Tiegelmaterial:	BaZrO_3 -Keramik
Ankeimstab/Anode:	BaZrO_3 -Einkristall
Kathode:	BaZrO_3 -Einkristall/ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Sinterstab
Keimlänge:	5-10 mm
Temperaturdifferenz:	4-6 K
Luftkühlung:	3-7 l/min (abhängig von Keimlänge)
Strom:	3 mA

Tabelle 4.4: Optimierte Züchtungsparameter

Anhand des Zellspannungsverlaufs kann während der Abkühlphase kontrolliert werden, ob Ankeimkristall und Schmelze noch Kontakt haben und gegebenenfalls der Ankeimstab nachgefahren werden. Dies ist teilweise nötig, da durch die starke Kriechtendenz des Flux die Schmelzhöhe sinkt. Während der Kristallisationsphase steigt die Zellspannung kontinuierlich mit leichten Schwankungen an. In Abbildung 4.9 ist ein typischer Zellspannungsverlauf während der Züchtung zu sehen. Als Referenz werden Züchtungsläufe ohne Zuschalten eines konstanten Stroms durchgeführt.

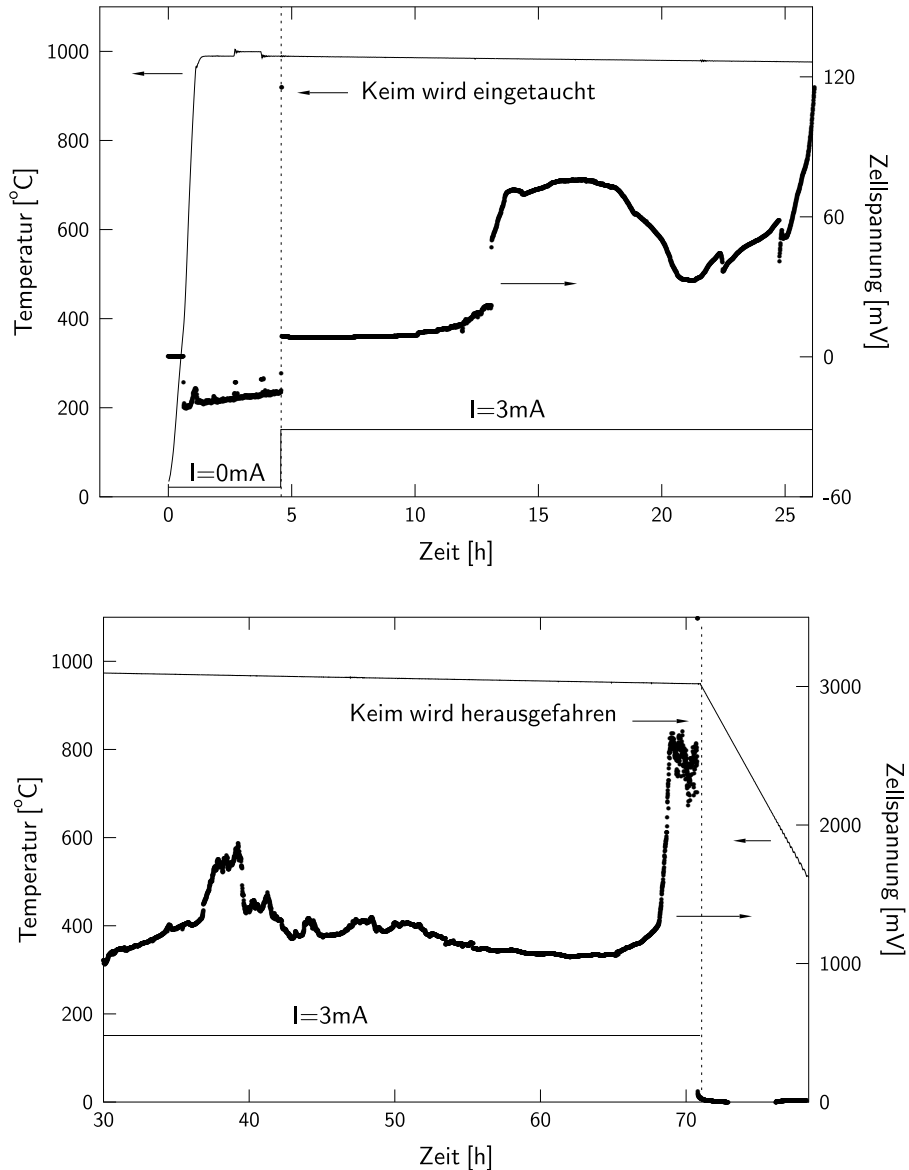


Abbildung 4.9: Zellspannungsverlauf während der Kristallzüchtung, oben: 1. Teil; unten: 2. Teil

Kapitel 5

Ergebnisse

5.1 Differentielle Thermoanalyse bei Stromfluß

5.1.1 Das ternäre BaO/CuO/CuO_{0.5}-System

Bei 900°C beginnt die Ba-Cu-O Mischung mit der Zusammensetzung 26.2 mol% BaO und 73.8 mol% CuO (Zhang) in guter Übereinstimmung mit dem von Zhang u. a. [1990] publizierten Phasendiagramm aufzuschmelzen. Das ist erkennbar am breiten endothermen Signal der DTA-Kurve (Abb. 5.1). Dieses zeigt keine ausgeprägte Unterstruktur, was bedeutet, daß das feingemahlene Pulver homogen vermischt ist und die einzelnen Komponenten nicht nacheinander aufschmelzen. Gleichzeitig tritt aufgrund der Umwandlung Cu(II) → Cu(I) ein starker Gewichtsverlust durch entweichenden Sauerstoff auf, wie am deutlichen Signal (um 960°C) der differenzierten TG-Kurve (DTG) zu erkennen ist. Die Wärmetönung durch die Cu(II) → Cu(I) Reduktion ist dabei gegenüber den Lösungsenthalpien von CuO und BaCuO₂ vernachlässigbar [Holleman und Wiberg, 1995; Rian, 1992]. In Abbildung 5.1 ist ein typisches Aufheizsegment mit DTA- und DTG-Kurve der reinen Fluxmischung zu sehen. Der absolute Gewichtsverlust beträgt dabei 4-5 g%. Oberhalb von 980°C ist der Aufschmelzvorgang abgeschlossen und der Gewichtsverlust relaxiert gegen 0.

Abbildung 5.2 a) zeigt die DTA- und DTG-Kurve der Erstarrung der Flux-Schmelze ohne Zuschalten eines elektrischen Stroms. Man erkennt sowohl in der DTA- als auch in der DTG-Kurve ein ausgeprägtes Signal bei 870°C und ein schwächeres bei 920°C. Ein weiteres ausgeprägtes, exothermes Ereignis findet sich ausschließlich in der DTA-Kurve bei 800°C. Aus der Charakterisierung der erstarrten Phasen und unter Einbeziehung des publizierten Phasendiagramms lassen sich den DTA-Signalen Erstarrungsreaktionen in der Schmelze zuordnen. In Abbildung 5.2 b) ist der Kristallisationspfad im Phasendiagramm nach Zhang u. a. [1990] eingezeichnet.

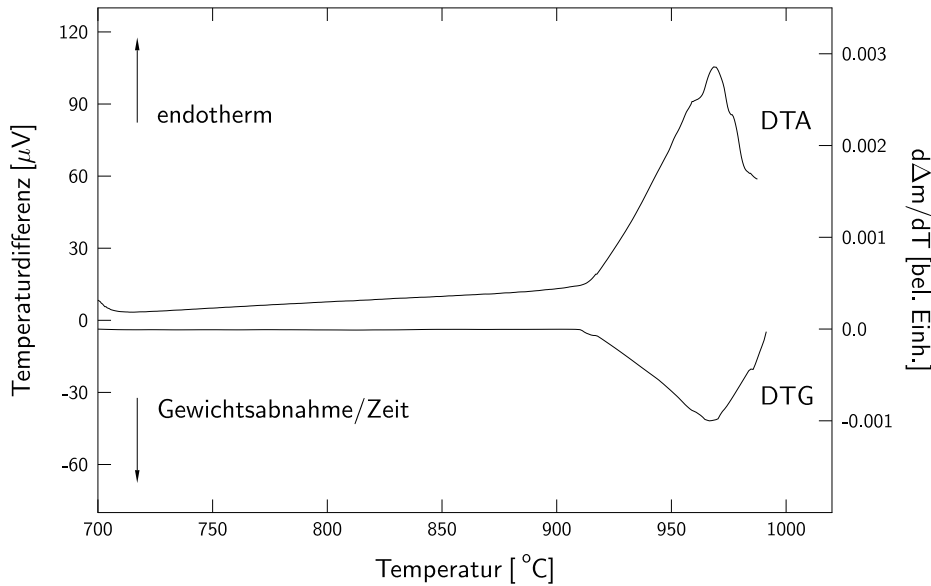


Abbildung 5.1: DTA/DTG-Aufheizmessung für Pulver der Zusammensetzung 26.2 mol% BaO und 73.8 mol% CuO, (Al₂O₃-Tiegel)

Dem ersten exothermen Ereignis bei etwa 920°C entspricht die Kristallisation von CuO als primäre Phase dieser Ausgangszusammensetzung. Gleichzeitig erfolgt eine Gewichtszunahme wie am DTG-Signal zu erkennen ist. Die Gewichtszunahme wird durch die Erstarrung von CuO ausgelöst. Bei der Erstarrung dieser Phase wird der Schmelze Sauerstoff entzogen, was durch Sauerstoffaufnahme aus der Atmosphäre kompensiert wird. Anschließend findet um 870°C die gleichzeitige, quasi-eutektische Erstarrung von CuO und BaCuO₂ statt, die ebenfalls mit einer deutlichen Sauerstoffaufnahme einhergeht. Gleichzeitig mit der Sauerstoffaufnahme findet eine Oxidation Cu(I) → Cu(II) in der Schmelze statt. Der Wärmeumsatz bei der Oxidation ist jedoch vernachlässigbar gegenüber den Bildungsenthalpien der Phasen [Holleman und Wiberg, 1995; Rian, 1992].

Der Zusammenhang zwischen der Zahl der Komponenten und Phasen und der Zahl der unabhängigen Variablen (Temperatur, Druck, Konzentration) eines Systems wird durch die Gibbssche Phasenregel wiedergegeben und lautet bei konstantem Druck:

$$F = K + 1 - P \quad (5.1)$$

Darin bezeichnet P die Anzahl der Phasen, K die Anzahl der Komponenten und F die Anzahl der Freiheitsgrade. Bei der gleichzeitigen Erstarrung von CuO und BaCuO₂ aus der Schmelze (P=3) hätte ein binäres System (K=2) keinen Freiheitsgrad mehr, der die spätere Erstarrung einer weiteren Phase zulassen würde. Nach der Gibbsschen Phasenregel wäre demnach für ein binäres BaO-CuO-System die Erstarrung hiermit beendet. Entsprechend dem von Zhang u. a.

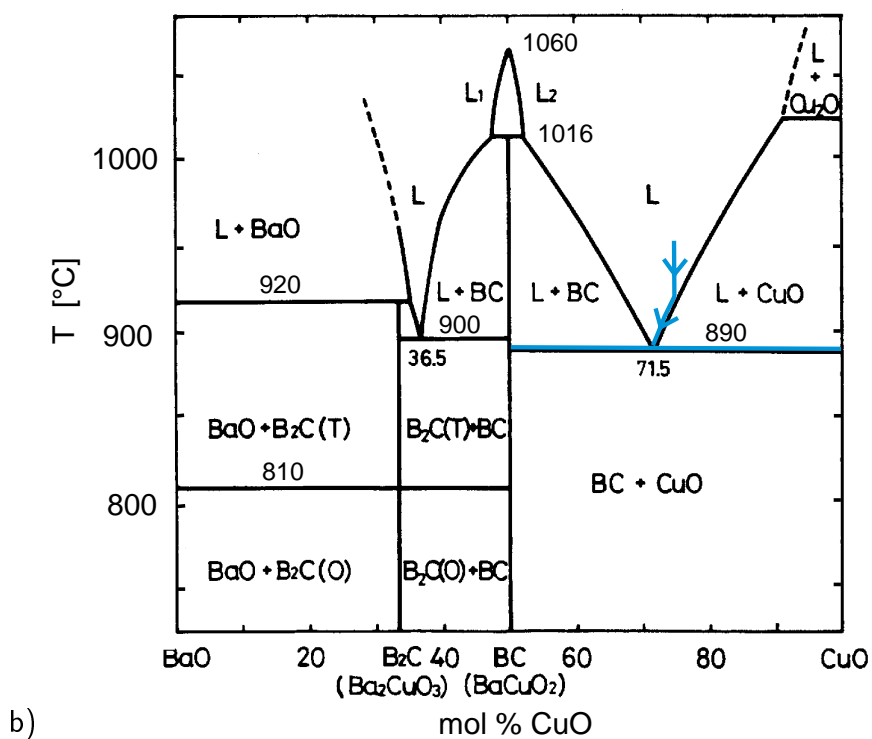
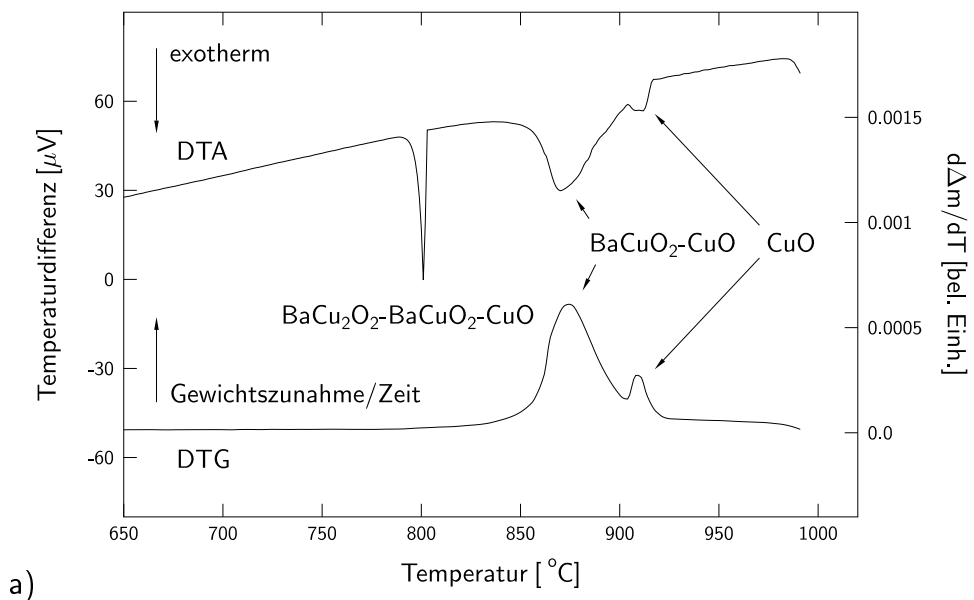


Abbildung 5.2: a) stromlose DTA/DTG-Abkühlmessung für Pulver der Zusammensetzung 26.2 mol% BaO und 73.8 mol% CuO (Al_2O_3 -Tiegel); b) Kristallisationspfad im Phasendiagramm nach Zhang u. a. [1990]

[1990] publizierten Phasendiagramm, das ein binäres System beschreibt, würde der Kristallisationspfad mit der Erstarrung des Eutektikums $\text{BaCuO}_2\text{-CuO}$ enden. Durch die bereits beim Aufschmelzen erfolgte Umwandlung $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ wird jedoch das binäre Phasendiagramm BaO-CuO in Richtung Cu_2O verlassen und die Erstarrung setzt sich fort. Das ist erkennbar an der Breite des entsprechenden Erstarrungspeaks bei 870°C und an der langsam abfallenden Flanke. Damit liegt ein ternäres $\text{BaO/CuO/CuO}_{0.5}$ -System vor. Das dritte Ereignis bei 800°C wird durch die exotherme Erstarrung der eutektischen Restschmelze $\text{BaO/CuO/CuO}_{0.5}$ verursacht. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Fischer u. a. [1993] und Erb u. a. [1993].

Die Phasenanalyse ergibt, daß das Eutektikum im wesentlichen aus BaCu_2O_2 und CuO besteht. Cu_2O kann nicht nachgewiesen werden. Dies bedeutet, daß bei der untersuchten Zusammensetzung einwertiges Cu nur zusammen mit Ba eine stabile Phase bildet.

Abbildung 5.3 b) zeigt Abkühlmessungen derselben Zusammensetzung. Ein konstanter Strom (15-100 mA) ist bei der maximalen Temperatur zugeschaltet und bis zur Beendigung der Messung beibehalten worden. Die DTA-Kurven zeigen ähnlich charakteristische Signale wie bei stromloser Messung. Aus der Charakterisierung der erstarrten Phasen lassen sich diesen Signalen die entsprechenden Erstarrungsreaktionen wie bei stromloser Messung zuordnen.

Die bei Stromfluß entstehende Joulsche Wärme kann mit der über den DTA-Tiegel abfallenden Zellspannung berechnet werden und mit der Meßempfindlichkeit des Probenträgers verglichen werden. Für die Bestimmung der Zellspannung wird der Spannungsabfall an den Leitungswiderständen bei kurzgeschlossenen Elektroden gemessen und abgezogen. Bei den Untersuchungen treten Zellspannungen in der Größenordnung von einigen Millivolt bis maximal 20 mV auf. Der verwendete DTA-Probenträger besitzt eine Empfindlichkeit von kleiner $0.2 \frac{\mu\text{V}}{\text{mW}}$ [Ritter, 2000]. Aus dem Vergleich ergibt sich, daß die bei Stromfluß entstehenden Wärmemengen unterhalb der Nachweisgrenze liegen.

In Abbildung 5.3 erkennt man jedoch, daß sich mit zunehmender Stromstärke ein zusätzliches exothermes Ereignis bei ca. 890°C ausbildet. Eine Phasenanalyse der bei einem konstanten Strom von 100 mA erstarrten DTA-Probe zeigt, daß BaCuO_2 als kristalline Phase im Unterschied zur quasi-eutektischen Durchmischung mit CuO erstarrt ist. Bei Messungen ohne Strom wird BaCuO_2 in der Phasenanalyse nur fein vermischt mit CuO gefunden. Dies entspricht der vorher beschriebenen quasi-eutektischen, gleichzeitigen Erstarrung von BaCuO_2 und CuO . Eine grobe quantitative Abschätzung aus den Flächenanteilen ergibt einen Anteil von etwa 5 % von BaCuO_2 als Phase an der Gesamtmenge des erstarrten Materials. Eine Abschätzung des Anteils am Gesamtwärmeumsatz aus der Betrachtung der Peakflächen stimmt mit dem beobachteten Mengenanteil von BaCuO_2 überein. Die Erstarrung von BaCuO_2 als einzelne Phase wird deshalb als Verursacher des zusätzlichen exothermen Ereignisses angesehen. Das als kristalline Phase erstarrte BaCuO_2 befindet sich dabei in der Nähe der Kathode. Die

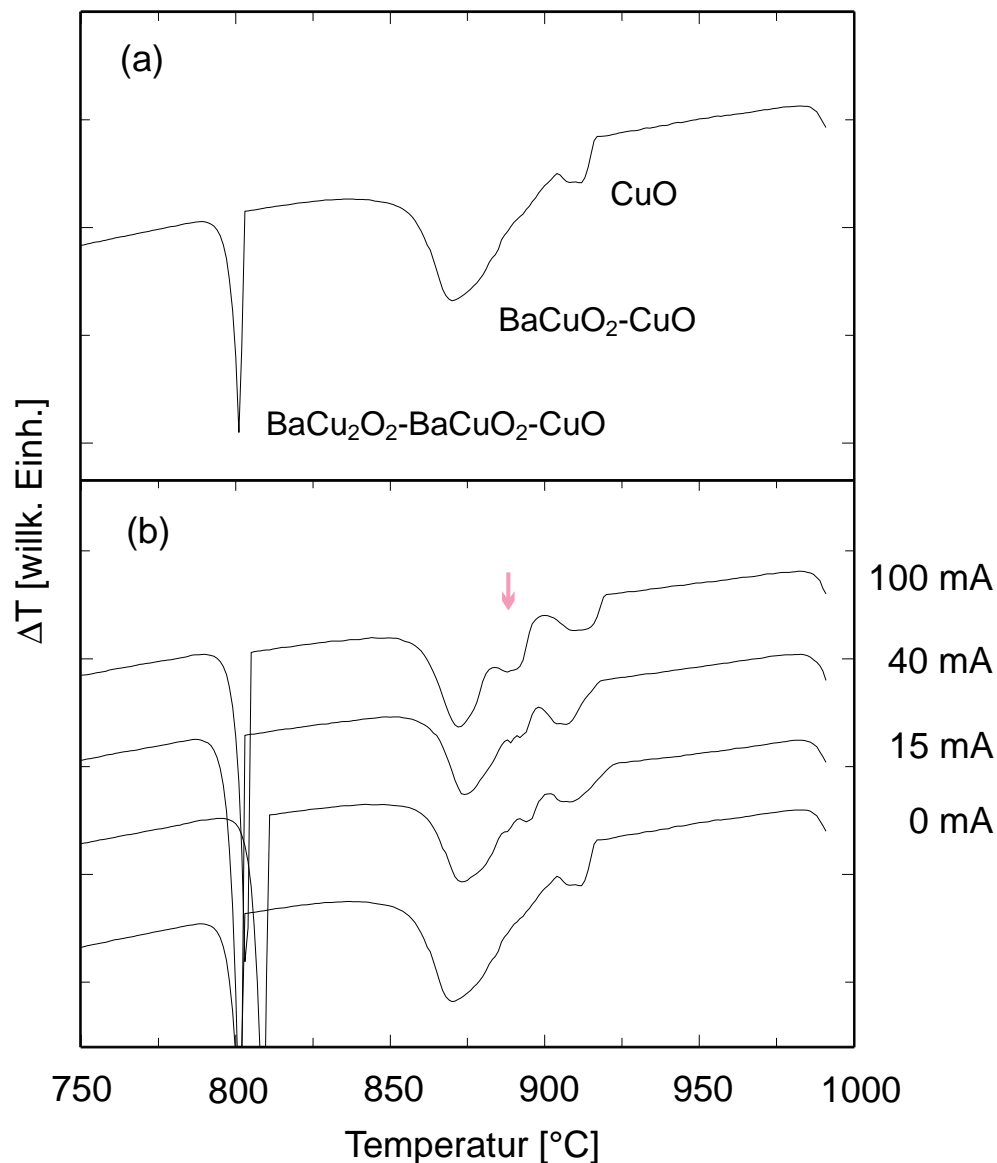


Abbildung 5.3: DTA-Abkühlkurven für Pulver der Zusammensetzung 26.2 mol% BaO und 73.8 mol% CuO : (a) stromlos, (b) mit elektrischem Strom [Aigner u. a., 1999]; ein Pfeil markiert das zusätzliche exotherme Ereignis bei ungefähr 890°C (Al_2O_3 -Tiegel)

Phasenanalyse der im Anodenbereich erstarrten Phasen zeigt, daß an der Anode vermehrt CuO erstarrt ist.

Mit der Annahme einer gleichgewichtsnahen Erstarrung einer homogenen Schmelze ist es nicht vereinbar, daß sich beide Konstituenten der anschließend erstarrenden quasi-eutektischen Mischung, BaCuO_2 und CuO, im voraus als einzelne Phasen bilden. Die Interpretation des lokalen exothermen Maximums als Folge der Erstarrung von BaCuO_2 wird durch die Ergebnisse der Gravimetrie gestützt. In

Abbildung 5.4 ist die DTG-Abkühlkurve für eine stromlose und für eine stromkonstante Messung ($I=100\text{mA}$) gezeigt. Die DTA-Abkühlkurve der stromkonstanten Messung ist ebenfalls eingezeichnet. Die Schulter in der rechten Flanke des aus-

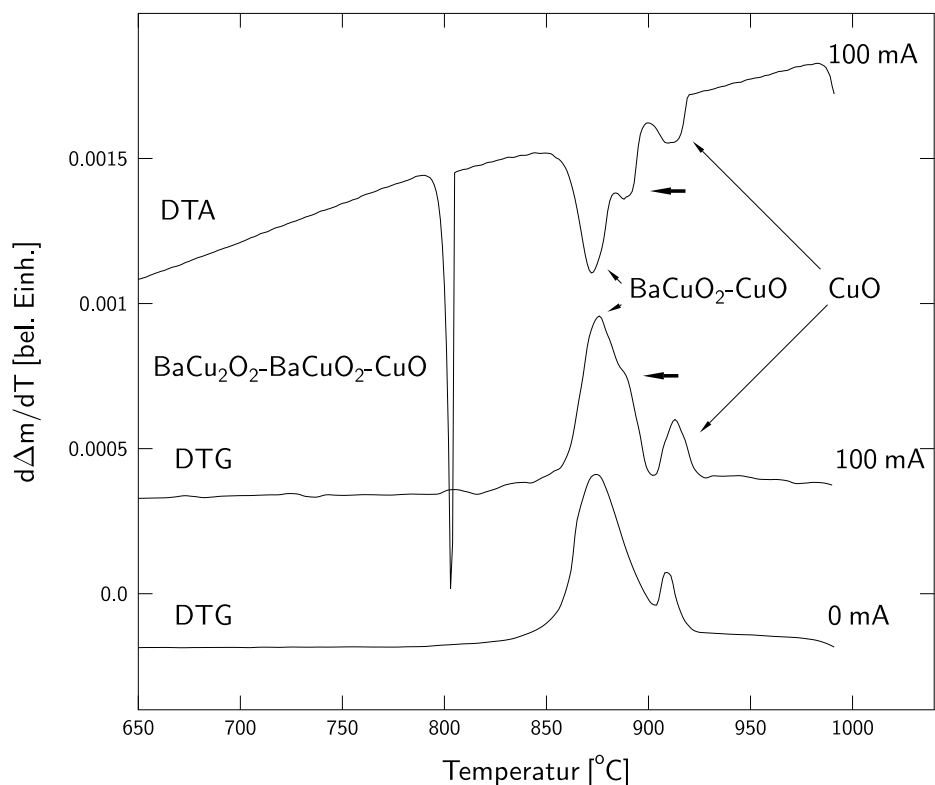


Abbildung 5.4: DTG-Abkühlkurve für stromlose Messung, DTG- und DTA-Abkühlkurve für stromkonstante Messung ($I=100\text{ mA}$)

geprägten Signals bei 870°C korreliert mit dem zusätzlichen Erstarrungsereignis bei ungefähr 890°C . Demzufolge tritt bei Erstarrung dieser zusätzlichen Phase eine Gewichtszunahme ein. Daß dieses aus der Phasenanalyse der Erstarrung von BaCuO_2 zugeordnete Ereignis mit einer Sauerstoffaufnahme einhergeht, steht in Übereinstimmung mit der Sauerstoffaufnahme, die ebenfalls bei der Erstarrung von CuO und der quasi-eutektischen Mischung BaCuO_2 und CuO beobachtet werden kann (Abb. 5.2 a)). Bei der Erstarrung dieser Phasen wird der Schmelze Sauerstoff entzogen, das durch Aufnahme aus der Atmosphäre kompensiert wird. Dies äußert sich in einem DTG-Signal.

Eine Analyse der absoluten Gewichtszunahme beim Abkühlen in stromloser und stromkonstanter Messung ergibt keinen signifikanten Unterschied. Das TG-Signal mißt die gesamte Gewichtsänderung des Probenriegels bei Temperaturänderung. Aussagen über lokale Gewichtsänderungen sind nicht möglich. Über den gesamten DTA-Tiegel integriert ist daher das Probengewicht, d.h. die Sauerstoffaufnahme

beim Abkühlen, durch einen elektrischen Strom nicht beeinflusst worden. Desweiteren sind die Mengenanteile der einzelnen Phasen nicht signifikant verändert worden.

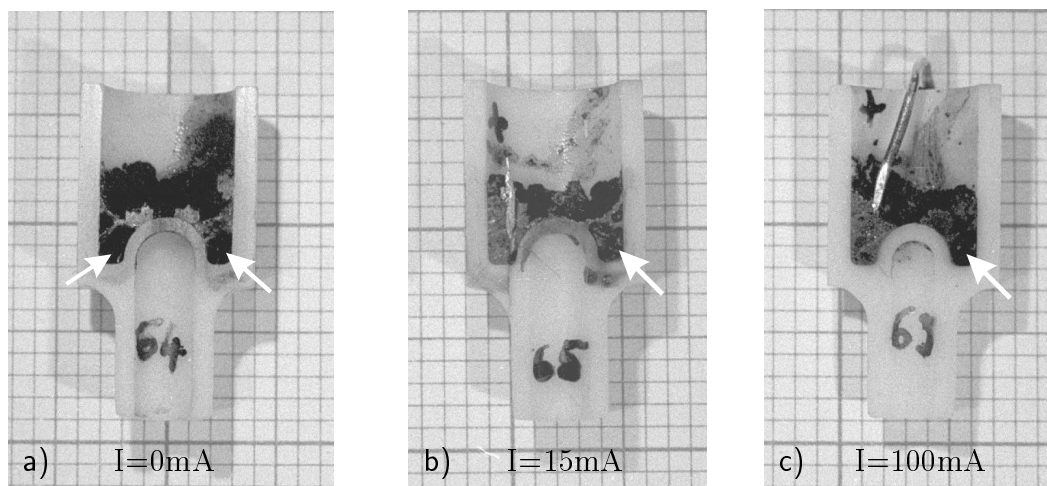
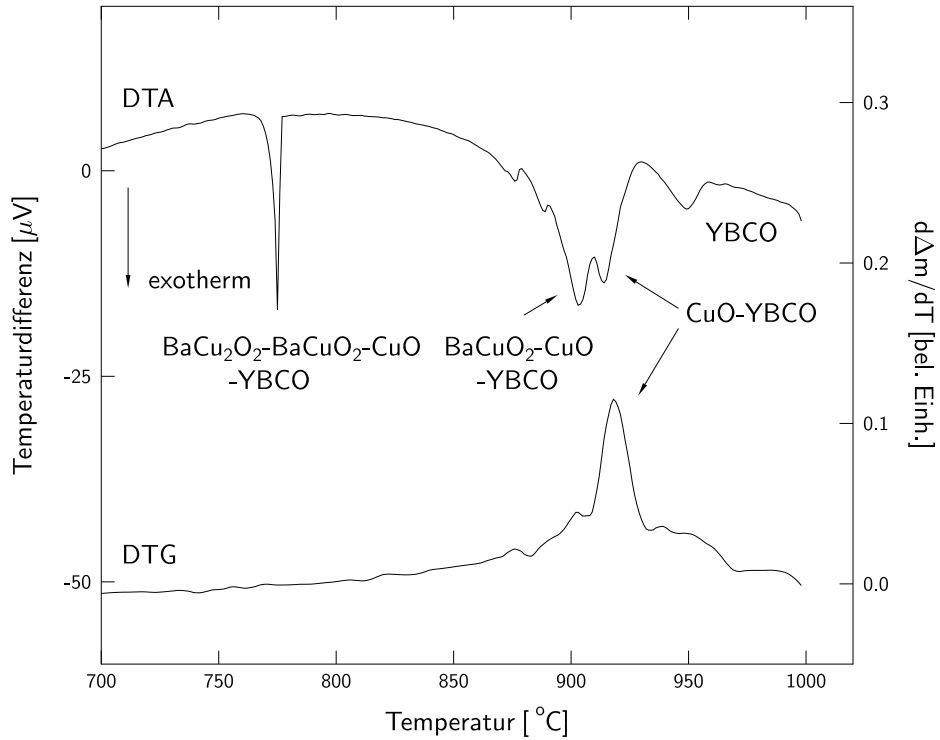


Abbildung 5.5: DTA-Tiegel (Al_2O_3) mit erstarrtem Ba-Cu-O-Flux: a) nach stromloser Messung; nach stromkonstanter Messung: b) mit $I=15\text{mA}$ und c) mit $I=100\text{mA}$; die Anode befindet sich in beiden Fällen links im Tiegel, die Hohlräume sind mit Pfeilen markiert.

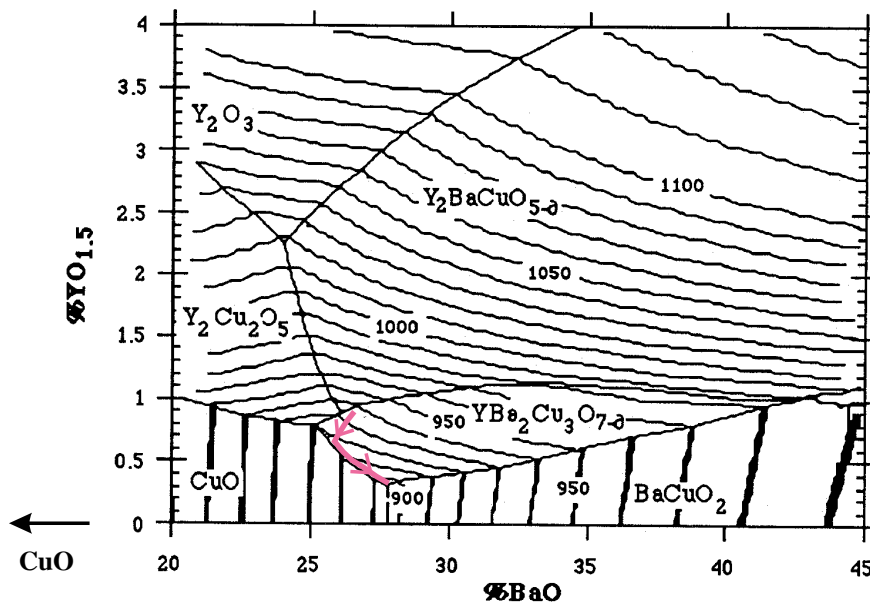
Die Untersuchung der Erstarrungsmorphologie zeigt eine räumlich unterschiedliche Verteilung der erstarrten Schmelze im Vergleich zu Proben ohne zugeschalteten elektrischen Strom. In DTA-Tiegeln aus Messungen ohne Strom bildet sich bei der Erstarrung ein Hohlraum unter einer Oberschicht erstarrten Materials. In Abbildung 5.5 a) ist ein solcher Tiegel nach dem Zerschneiden gezeigt. Die Hohlräume sind mit Pfeilen markiert. Die Tiegel in Abbildung 5.5 b) und c) stammen aus stromkonstanten Messungen (15 und 100 mA). Die Tiegel sind parallel zu den Elektroden aufgeschnitten worden. Gezeigt ist die Tiegelhälfte mit Goldanode, die Kathode befindet sich in der anderen Tiegelhälfte. Man kann erkennen, daß im Bereich der Anode deutlich mehr Material erstarrt ist. Dort ist kein Hohlraum vorhanden, im Kathodenbereich ist im Gegensatz dazu der typische Hohlraum noch erhalten.

5.1.2 Das quaternäre $\text{YO}_{1.5}/\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -System

Im quaternären System sind die Aufheizkurven vergleichbar mit denjenigen des ternären Systems. Abbildung 5.6 a) zeigt eine typische DTA-Abkühlkurve ohne Zuschalten eines elektrischen Stroms für eine Ausgangszusammensetzung von 0.9 mol% Y_2O_3 , 26 mol% BaO und 73.1 mol% CuO (Rian0.9).



a)



b)

Abbildung 5.6: a) stromlose DTA/DTG-Abkühlmessung für Pulver der Zusammensetzung 0.9 mol% Y_2O_3 , 26 mol% BaO und 73.1 mol% CuO (ZrO₂-Tiegel), b) Kristallisationspfad im Phasendiagramm nach Rian [1992] (YBCO: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$)

Eine Analyse der erstarrten Phasen unter Einbeziehung des Phasendiagramms erlaubt wie für das ternäre System eine Zuordnung der DTA-Signale zu Erstarrungsreaktionen in der Schmelze. Zur Verdeutlichung des Erstarrungsvorgangs ist in Abbildung 5.6 b) der Kristallisationspfad im von Rian [1992] publizierten Phasendiagramm eingezeichnet. Es muß jedoch beachtet werden, daß durch die Bildung von Cu(I) wie im Ba-Cu-O-Fluxsystem das für ein ternäres System konzipierte Phasendiagramm nach Rian [1992] nur begrenzt gültig ist. Ein ideales Phasendiagramm für diese Experimente müßte Cu_2O einbeziehen, sodaß sich ein quaternäres Phasendiagramm ergibt. Ein solches Phasendiagramm ist jedoch außerordentlich komplex und existiert in dieser Form nicht.

Dem ersten exothermen Signal bei 960°C (Abb. 5.6 a)) entspricht die Erstarrung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ als primäre Phase dieser Zusammensetzung. Im DTA-Tiegel ist erstarrtes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in Form von spiegelnden Plättchen an der Oberfläche der erstarrten Schmelze zu erkennen. Bei ca. 930°C wird die binäre Linie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -CuO erreicht, es beginnt gleichzeitig mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ auch CuO quasi-eutektisch zu erstarren. Bei 915°C erstarrt zusätzlich BaCuO_2 .

Der Argumentation von Seite 48 folgend, wäre in einem ternären System ($K=3$) nach der Gibbsschen Phasenregel, $F = K + 1 - P$, mit der gleichzeitigen Erstarrung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, CuO und BaCuO_2 aus der Schmelze ($P=4$) die Erstarrung hiermit beendet ($F=0$). Wie dem ternären Phasendiagramm von Rian [1992] (Abb. 5.6 b)) entnommen werden kann, würde die Erstarrung mit der Kristallisation des Eutektikums $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -CuO- BaCuO_2 zum Ende kommen. Die Erstarrung setzt sich jedoch fort, was in Übereinstimmung mit dem ternären Fluxsystem an der Breite des entsprechenden Erstarrungspeaks und an der lang abfallenden Flanke erkennbar ist. Aufgrund der bereits beschriebenen Umwandlung $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ wird jedoch das ternäre Phasendiagramm in Richtung Cu_2O verlassen und es liegt ein quaternäres System $\text{YO}_{1.5}/\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ vor.

Das letzte DTA-Signal bei 775°C wird durch die exotherme Erstarrung der eutektischen Restschmelze $\text{YO}_{1.5}/\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ verursacht. Die Phasenanalyse zeigt, daß das Eutektikum wie im ternären System aus BaCu_2O_2 und CuO besteht. Der im Quasieutektikum $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ - BaCuO_2 -CuO und im Eutektikum $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ - BaCuO_2 -CuO-CuO enthaltene $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Anteil ist sehr gering und kann in der Phasenanalyse nicht nachgewiesen werden.

In Abbildung 5.6 a) ist zusätzlich die differenzierte TG-Kurve gezeigt. Sie zeigt einen etwas unregelmäßigen Verlauf. Der interessierende Temperaturbereich ist in Abbildung 5.7 vergrößert dargestellt. Eine deutliche Gewichtszunahme kann nur der quasi-eutektischen Erstarrung von CuO und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zugeordnet werden. Schwach ausgeprägte Signale deuten auf eine geringe Sauerstoffaufnahme bei der Erstarrung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und bei der Erstarrung des Quasieutektikums ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)- BaCuO_2 -CuO hin. Im Unterschied zum ternären Fluxsystem scheint die hauptsächliche Sauerstoffaufnahme mit der Erstarrung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und CuO beendet zu sein.

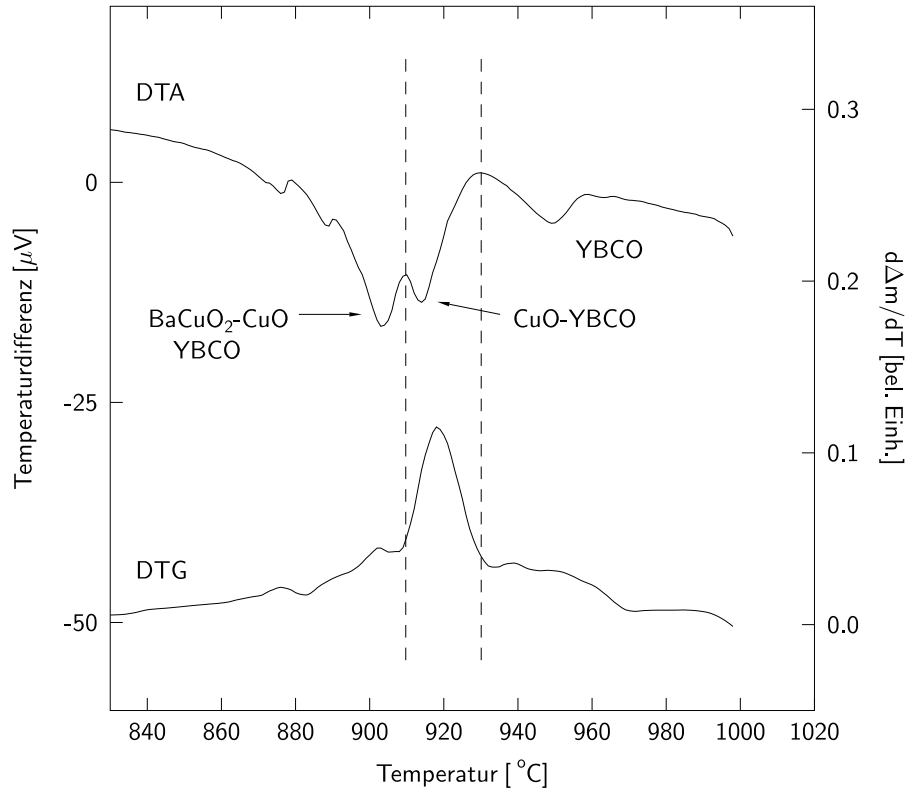


Abbildung 5.7: vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 5.6 a)

Abbildung 5.8 zeigt DTA-Abkühlkurven derselben Ausgangszusammensetzung, bei denen ein elektrischer Strom der Stärke 10 mA bis 100 mA bei Maximaltemperatur zugeschaltet worden ist. Der Strom ist während des Abkühlens konstant gehalten worden. Es treten in Übereinstimmung mit der stromlosen Messung ähnliche, charakteristische Signale auf. Aus der Phasenanalyse kann auf dieselbe Erstarrungssequenz geschlossen werden wie bei stromlosen Messungen. Wie im ternären System kann ein Beitrag durch die Joulsche Wärme bei der gegebenen Empfindlichkeit des Probenträgers nicht nachgewiesen werden (vergleiche S. 50).

Der herausragende Unterschied zur stromlosen Messung tritt bei mittleren Stromstärken (20-50 mA) auf. In diesen Messkurven ist ein Aufspalten des letzten exothermen Ereignisses zu beobachten, das der Erstarrung der eutektischen Restschmelze entspricht. Durch anschließende Phasenanalyse lassen sich zwei unterschiedliche Eutektika nachweisen. Ein Eutektikum, das sich aus BaCu_2O_2 und CuO zusammensetzt und ein Barium-reicheres Eutektikum, bestehend aus BaCu_2O_2 und BaCuO_2 . Ersteres Eutektikum entspricht in seiner Zusammensetzung demjenigen bei stromloser Messung. Bei der Erstarrung des zweiten Eutektikums muß die Zusammensetzung der Schmelze verändert gewesen sein.

Ein Vergleich der DTG-Kurven zeigt keinen signifikanten Unterschied zwischen

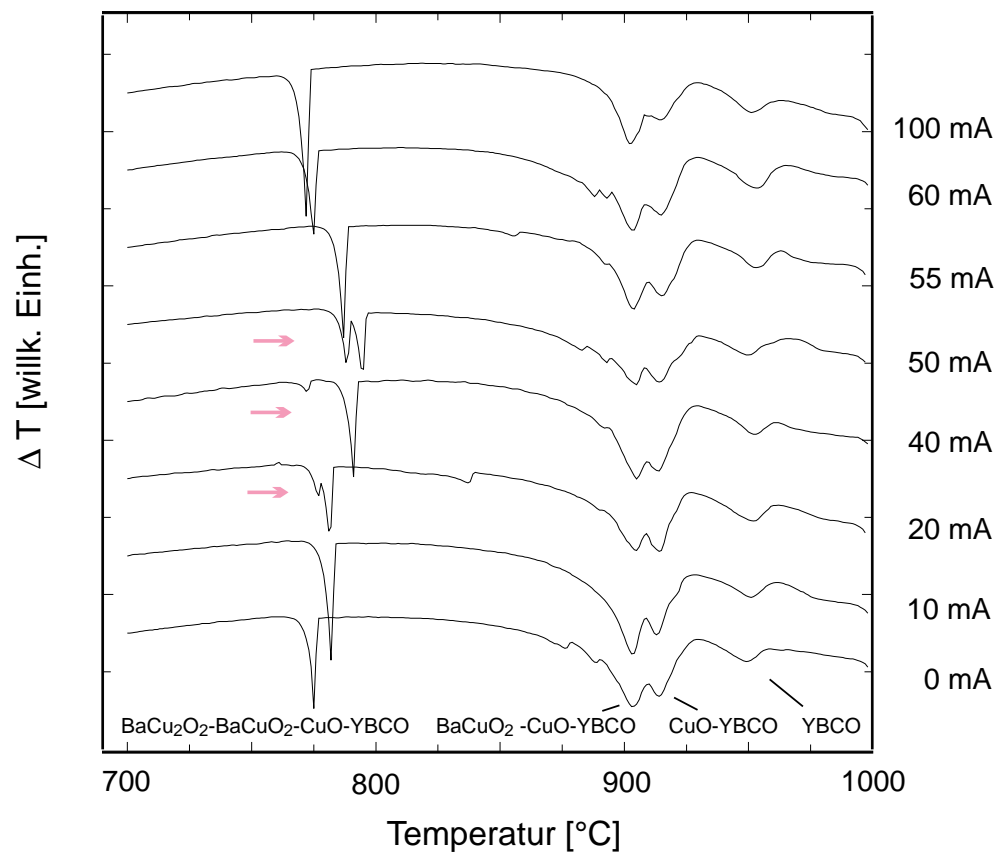


Abbildung 5.8: DTA-Abkühlmessungen für Pulver der Zusammensetzung 0.9 mol% Y_2O_3 , 26 mol% BaO und 73.1 mol% CuO mit zugeschaltetem Strom unterschiedlicher Stromstärke [Aigner u. a., 1999] (YBCO: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)

stromlosen und stromkonstanten Messungen. Das ist nicht verwunderlich, da im Unterschied zum ternären System in den DTA-Kurven ein beobachtbarer Effekt erst bei der Erstarrung der eutektischen Restschmelze eintritt. Die stärkste Gewichtsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur ist an diesem Punkt bereits beendet. Die Analyse der absoluten Gewichtsänderung läßt wie im ternären System ebenfalls keinen Einfluß des elektrischen Stroms auf die über den gesamten Tiegelinhalt integrierte Gewichtsänderung erkennen.

In einer Untersuchung der Materialverteilung in den zersägten Tiegeln, bei der im ternären Flux-System der elektrische Strom einen starken Einfluß auf die Hohlraumbildung gezeigt hat (siehe Abb. 5.5, S. 53), wird keine Wirkung hinsichtlich der Erstarrungsmorphologie festgestellt.

5.1.3 DTA-Untersuchungen mit langer Haltephase

Um den Einfluß des Stroms auf das Kriechverhalten der Schmelze zu untersuchen, wird die Haltephase in weiteren thermoanalytischen Untersuchungen auf 20 h erhöht. Es liegt damit ein ähnlicher Temperaturverlauf vor wie bei Kristallzüchtungsexperimenten mit den dabei üblichen langen Haltephasen und Züchtungsdauern.

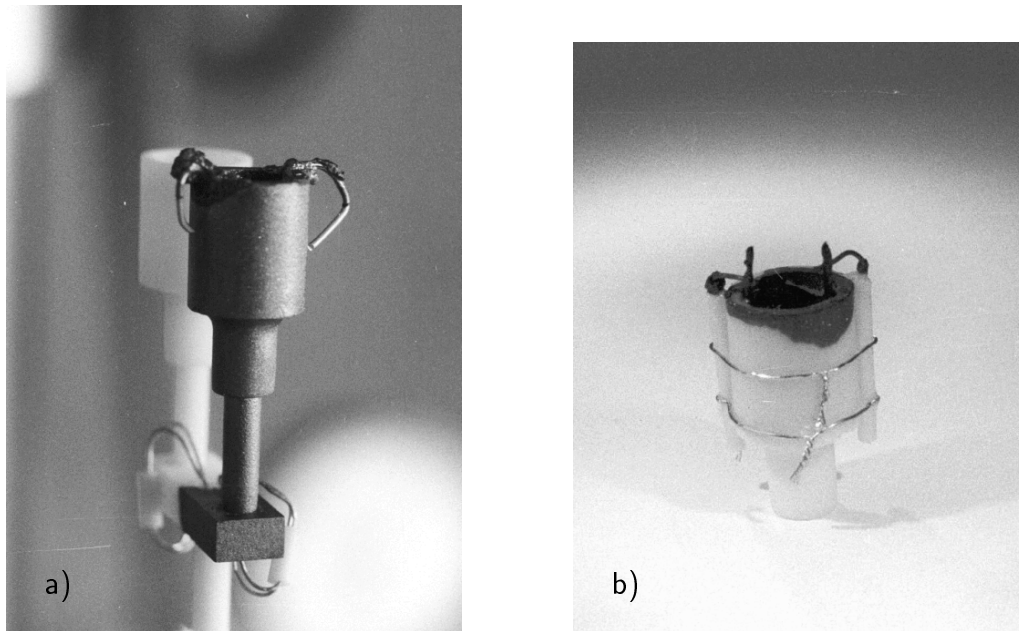


Abbildung 5.9: DTA-Tiegel (Al_2O_3) nach Messung mit langer Haltephase (20h, 1000°C); a) stromlos, b) $I = 0.4 \text{ mA}$

In Abbildung 5.9, links ist im Vordergrund ein DTA-Proben Tiegel nach einer stromlosen Messung mit einer Haltephase von 20 h bei 1000°C gezeigt. Die Schmelze ist bis auf den DTA-Probenträger gekrochen, der gesamte, ursprünglich weiße DTA-Tiegel ist auf der Außenseite dunkel aufgrund der erstarrten Schmelze. Die DTA-Abkühlkurve ist dadurch nicht mehr auswertbar. Im Tiegelinneren ist bis auf die dünn bedeckten Tiegelwände kein erstarrtes Material zu finden, insbesondere sind auch keine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Plättchen vorhanden.

In Abbildung 5.9, rechts ist ein DTA-Tiegel gezeigt, bei dem nach 10 min ein geringer Strom von 0.4 mA zugeschaltet worden ist. Dieser ist während der 20 h Haltezeit und der Abkühlphase konstant gehalten worden. Man kann feststellen, daß die Schmelze verhältnismäßig wenig gekrochen ist. Im Tiegel sind glänzende $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Facetten auf erstarrem Material zu erkennen. In der DTA-Abkühlkurve (Abb. 5.10) ist eine ähnliche Sequenz von Erstarrungsereignissen zu erkennen wie bei den Abkühlkurven ohne lange Haltephase. Allerdings ist das

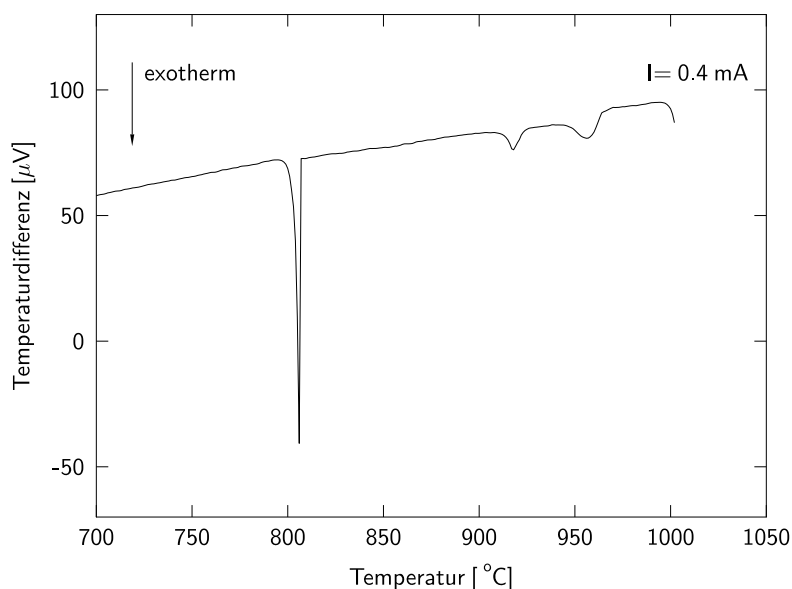


Abbildung 5.10: DTA-Abkühlmessung für Pulver der Zusammensetzung 0.9 mol% Y_2O_3 , 26 mol% BaO und 73.1 mol% CuO mit 20h Haltephase auf 1000°C und mit einem konstantem Strom von 0.4 mA zugeschaltet

mittlere Erstarrungsereignis bei ungefähr 920°C weniger stark ausgeprägt. Es beinhaltet möglicherweise zwei Erstarrungsereignisse, die quasi-eutektische Erstarrung von CuO und $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, sowie die quasi-eutektische Erstarrung von $BaCuO_2$, CuO und $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Diese sind in den DTA-Kurven ohne lange Haltephase deutlich als zwei Ereignisse zu unterscheiden (Abb. 5.6 a)).

Aus den Experimenten mit langer Haltephase kann geschlossen werden, daß durch den Strom die Tendenz der Schmelze zu kriechen verringert wird.

5.2 Einfluß des elektrischen Stroms auf das Erstarrungsverhalten

Für die Interpretation der Zellspannungsverläufe, die sich bei der Untersuchung des Erstarrungsverhaltens unter Stromfluß ergeben haben, ist die Kenntnis der Leitfähigkeit sinnvoll. Daher ist in Vorversuchen eine Abschätzung der Leitfähigkeit bei den untersuchten Zusammensetzungen durchgeführt worden.

5.2.1 Abschätzung der Leitfähigkeit

In den Vorversuchen ergibt eine Abschätzung der Leitfähigkeit im Temperaturbereich von 980°C bis 900°C eine hohe nahezu temperaturunabhängige Leitfähig-

keit der Schmelze. Sie liegt bei $5\text{-}20\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Dabei kann zwischen der Zusammensetzung im ternären System (Zhang) und derjenigen im quaternären System (Rian0.9) im Rahmen der Meßgenauigkeit kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die erhaltene Leitfähigkeit entspricht der eines konzentrierten, vollständig dissoziierten Elektrolyten. Eine NaCl-Schmelze besitzt, zum Vergleich, bei 1000°C eine Leitfähigkeit von ungefähr $4\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [Landolt-Börnstein, 1960].

In Abbildung 5.11 ist die experimentell bestimmte elektrische Leitfähigkeit einer $\text{YO}_{1.5}/\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -Schmelze in Arrhenius-Auftragung gezeigt. Im quaternären System beginnt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bei ungefähr 960°C zu erstarren. Die Leitfähigkeit wird dadurch jedoch nicht beeinflusst (Abb. 5.11, Bereich I). Sie wird folglich durch die Ba-, Cu- und O-Ionen dominiert. Dies ist auch naheliegend, da das erstarrte Volumen nur einen geringen Teil der Schmelze ausmacht.

Im Temperaturbereich von 900°C bis zur vollständigen Erstarrung der Schmelze bei ca. 820°C sinkt die Leitfähigkeit auf $1\text{-}4\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ab. Sie folgt dabei einem Aktivierungsgesetz, wie in der Arrhenius-Auftragung zu erkennen ist (Abb. 5.11, Bereich II). In diesem Temperaturbereich sind bereits $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, CuO und BaCuO_2 aus der Schmelze erstarrt und befinden sich in der noch flüssigen $\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -Restschmelze.

Ein durch eine Aktivierungsenergie geprägter Verlauf der Leitfähigkeit ist typisch für Ionenleiter. Die Aktivierungsenergie beträgt $1.74\ \text{eV}$ und ist vergleichbar mit den Aktivierungsenergien von bei diesen Temperaturen noch festem ZrO_2 und BaZrO_3 [Gerhold u. a., 1997].

Bei der Erstarrung der Restschmelze bei ungefähr 820°C sinkt die Leitfähigkeit sprunghaft um mehrere Zehnerpotenzen. Sie fällt dabei bis Zimmertemperatur auf $2\text{-}9 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ab. Sie zeigt in diesem Temperaturbereich ($T < 820^\circ\text{C}$) ebenfalls einen aktivierten Verlauf, jedoch mit einer über einen weiten Bereich geringeren Aktivierungsenergie von einigen hundert meV (Abb. 5.11, Bereich III). Die Erstarrung der Restschmelze tritt im Vergleich zu den thermoanalytischen Untersuchungen bei einer höheren Temperatur ein, da mit einer wesentlich langsameren Abkühlrate gearbeitet wird. Unterkühlungseffekte treten deshalb weniger stark auf.

Für die Berechnung der Leitfähigkeit ist der serielle ohmsche Anteil aufgrund des temperaturabhängigen Widerstandes der Leitungsdrähte gemessen und abgezogen worden. Der induktive und kapazitive Anteil der Impedanz ist ebenfalls gemessen worden, ist jedoch vernachlässigbar. Die Leitfähigkeit ist dennoch nur mit einem relativ hohen Fehler anzugeben, da sich die effektive Elektrodenfläche und der Elektrodenabstand beim Aufschmelzen des Pulvers ändern können. Beim Aufschmelzen des Pulvers findet eine starke Volumenreduktion statt, die dazu führt, daß die Elektroden in manchen Versuchen nur teilweise in die Schmelze eintauchen. Die Ungenauigkeit in der Bestimmung der effektiven Fläche und Länge der Meßzelle führt dazu, daß die Leitfähigkeit nur abgeschätzt werden kann. Dies ist jedoch ausreichend für die Interpretation der weiteren Zellspannungsverläufe.

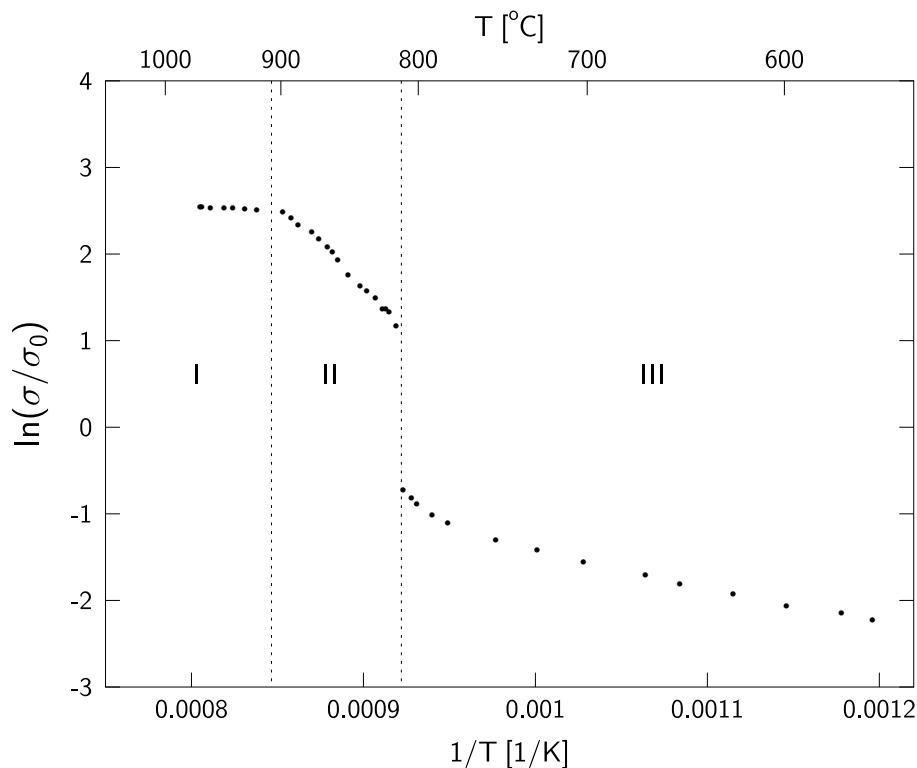


Abbildung 5.11: Elektrische Leitfähigkeit einer $\text{YO}_{1.5}/\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -Schmelze in Arrhenius-Auftragung; Bereich I ($T > 900^\circ\text{C}$): Schmelze ist vollständig flüssig, ab ca. 960°C erstarrt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Bereich II ($900^\circ\text{C} > T > 820^\circ\text{C}$): auskristallisiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, BaCuO_2 und CuO in flüssiger Restschmelze, Bereich III ($T < 820^\circ\text{C}$): Schmelze ist vollständig erstarrt.

5.2.2 Zellspannungsverlauf

Im folgenden werden die Zellspannungsverläufe beschrieben, die bei der Untersuchung des Erstarrungsverhaltens an Dickschichten erhalten worden sind. Der experimentelle Aufbau hierfür ist in Kapitel 4.3.3 beschrieben.

Im $\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -System zeigt die Zellspannung in Untersuchungen an Dickschichten ein Verhalten, das in Übereinstimmung mit der Abschätzung der Leitfähigkeit der Schmelze steht. Im Gegensatz dazu zeigt im quaternären System die Zellspannung nach Zuschalten des elektrischen Stroms einen anderen, charakteristischen Verlauf. Einem anfänglichen sehr unregelmäßig verlaufenden Anstieg folgt der Zusammenbruch der Zellspannung. Dieser schlagartige Zusammenbruch erfolgt ca. 9-15 Stunden nach Zuschalten des Stroms. In Abbildung 5.12 sind exemplarisch zwei Beispiele für einen solchen Zellspannungsverlauf gezeigt.

Ein ähnlicher Zellspannungsverlauf wird auch bei Lommel [1994] beobachtet. Dort wird er als Kurzschluß, verursacht durch die Abscheidung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -

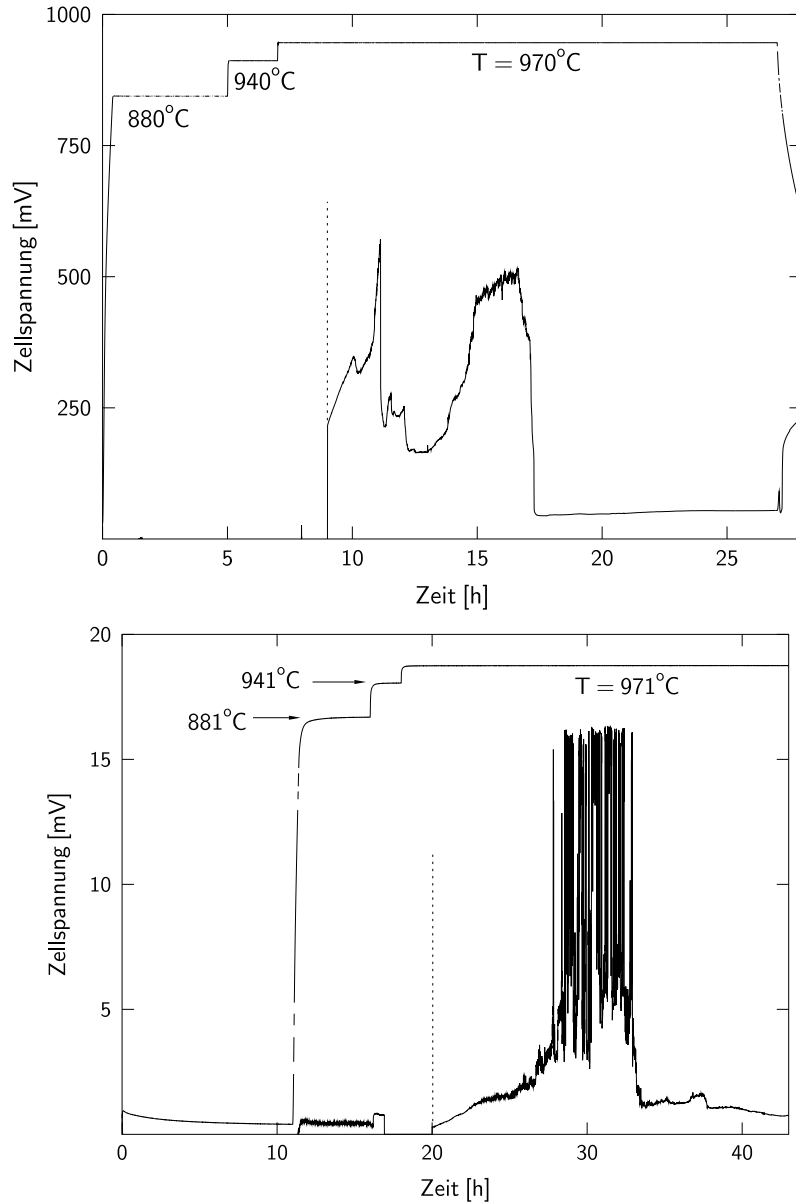


Abbildung 5.12: Zellspannungsverlauf bei der Untersuchung von Dickschichten an zwei Beispielen. Die Temperatur nahe der Experimentierzelle ist zusätzlich eingezeichnet, die gestrichelte Linie gibt den Zeitpunkt des Zuschaltens des Stroms an ($I=3\text{mA}$).

Fäden interpretiert. Ein Vergleich mit der bei den Vorversuchen gewonnenen Abschätzung für die Leitfähigkeit der Schmelze ergibt jedoch, daß der Zellspannungsverlauf erst nach dem Zusammenbruch der Zellspannung mit der hohen Leitfähigkeit der Schmelze übereinstimmt. Da solch hohe Zellspannungen im ternären System und bei den thermoanalytischen Untersuchungen nicht beobachtet werden, ist es unwahrscheinlich, daß der Aufschmelzprozeß über 15 h dauert

und dadurch die hohen Zellspannungen verursacht. Jedoch können hohe Übergangswiderstände solange auftreten, bis ein großflächiger Kontakt der Elektroden mit der sich bildenden Schmelzperle entsteht. Übergangswiderstände können demnach für den charakteristischen Zellspannungsverlauf verantwortlich sein.

5.2.3 Erstarrungsverhalten

In Abbildung 5.13 ist ein Blick in den Ofeninneren nach Beendigung der Messung zu sehen. Man erkennt rechts oben die stromkonstant erstarrte Dickschicht mit den seitlich anliegenden Elektroden. Links unten befindet sich die stromlose Referenzprobe mit den Scheinelektroden.

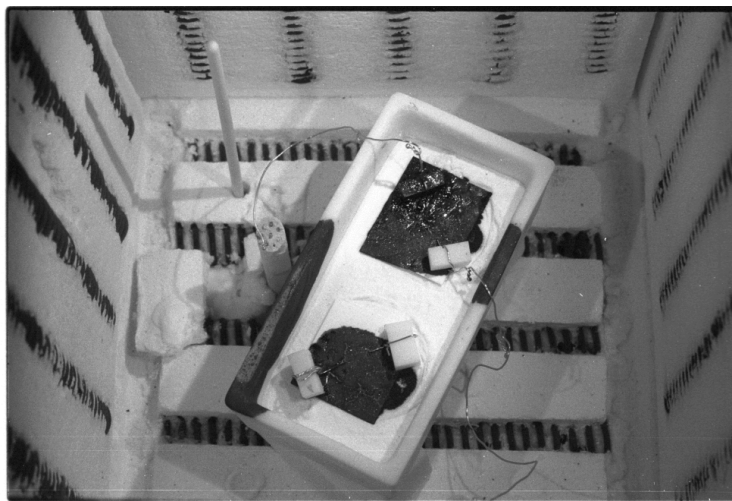


Abbildung 5.13: Aufbau im Ofeninneren mit Probe ($I=3\text{mA}$) und stromloser Referenz nach Temperaturprogramm

Die mikroskopische Untersuchung der stromkonstant hergestellten Dickschichten ergibt eine Anisotropie in der Materialverteilung. Man erkennt sowohl bei den Ba-Cu-O-Schichten des ternären Systems (Abb. 5.14 a)) als auch bei den Y-Ba-Cu-O-Schichten des quaternären Systems (Abb. 5.15 a)), daß vermehrt Schmelze an der Anode erstarrt ist. Die Anode ist in der Regel vollständig mit erstarrter Schmelze bedeckt und hat festen Kontakt mit der Dickschicht. Die Kathode wiederum ist nur dünn mit Flux bedeckt (siehe ebenfalls Abb. 5.14 a) und Abb. 5.15 a)). Sie hat keine feste Verbindung zur Dickschicht und bricht leicht bei Berührung ab.

Bei den stromlosen Parallelversuchen ist hingegen weniger Schmelze auf dem Substrat erstarrt. Das Substrat und teilweise auch die Scheinelektroden sind dünnflächig mit erstarrter Schmelze bedeckt. Es sind keine glänzenden Facetten wie bei den stromkonstant hergestellten Schichten zu erkennen (Abb. 5.14 b) und Abb. 5.15 b)).

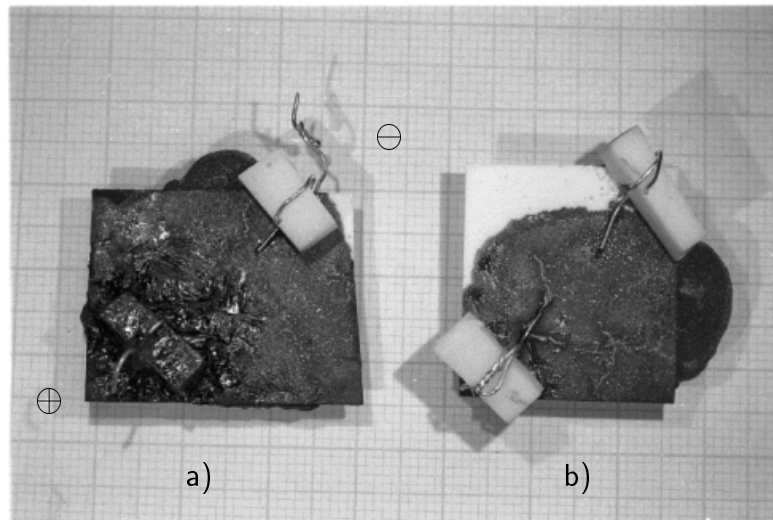


Abbildung 5.14: Ba-Cu-O-Schichten auf Al_2O_3 -Substrat: a) mit Strom $I=3\text{mA}$, b) stromlose Referenz

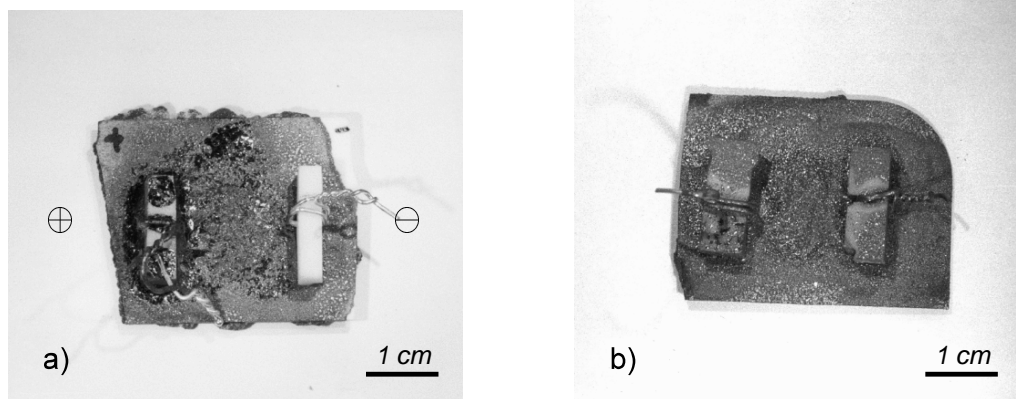


Abbildung 5.15: Y-Ba-Cu-O-Schichten auf Al_2O_3 -Substrat: a) $I=3\text{mA}$, b) stromlose Referenz

Die Phasenanalyse der stromkonstant erstarrten Ba-Cu-O-Schichten zeigt, daß im Anodenbereich die erstarrte Schmelze hauptsächlich aus facettiertem BaCuO_2 besteht. Bei der Kathode sind primär CuO-Kristallite erstarrt, umgeben von polykristallinem BaCuO_2 , das als dünne Schicht das Al_2O_3 -Substrat bedeckt (siehe Abbildung 5.16 a) und b)). Bei den quaternären Dickschichten zeigt die Phasenanalyse, daß bei stromkonstant hergestellten Dickschichten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bevorzugt im Bereich der Anode erstarrt ist. Das erstarrte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ hat dabei die Form von dünnen, spiegelnden Plättchen, die umgeben sind von erstarrtem Ba-Cu-O-Flux. Im Kathodenbereich sind hauptsächlich CuO-Kristallite auf Ba-Cu-O-Flux erstarrt (Abb. 5.17 a) und b)). In den stromlosen Parallelversuchen findet sich dagegen keine solche Anisotropie.

Die bei ternären und quaternären Schmelzen beobachtete Anisotropie steht in

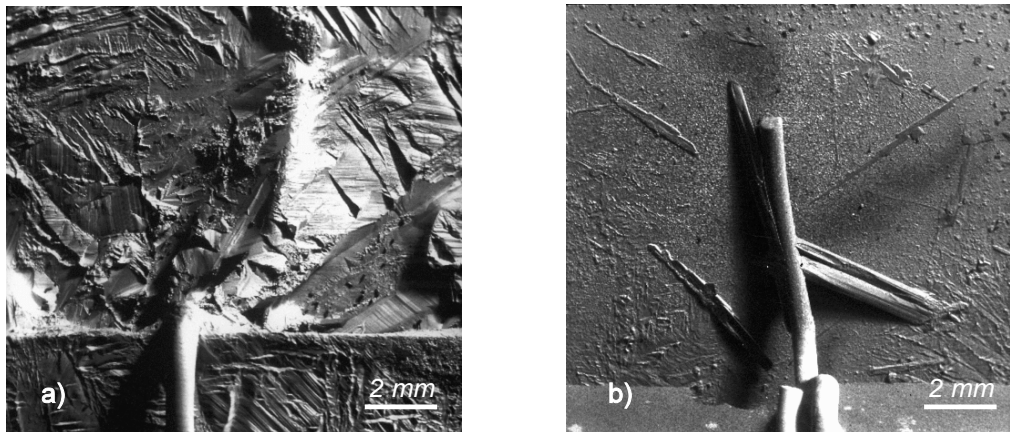


Abbildung 5.16: REM-Aufnahmen einer stromkonstant hergestellten Ba-Cu-O-Schicht: a) von Ba-Cu-O-Flux bedeckte Anode, b) freistehende Kathode mit nadelförmigen CuO-Kristallen

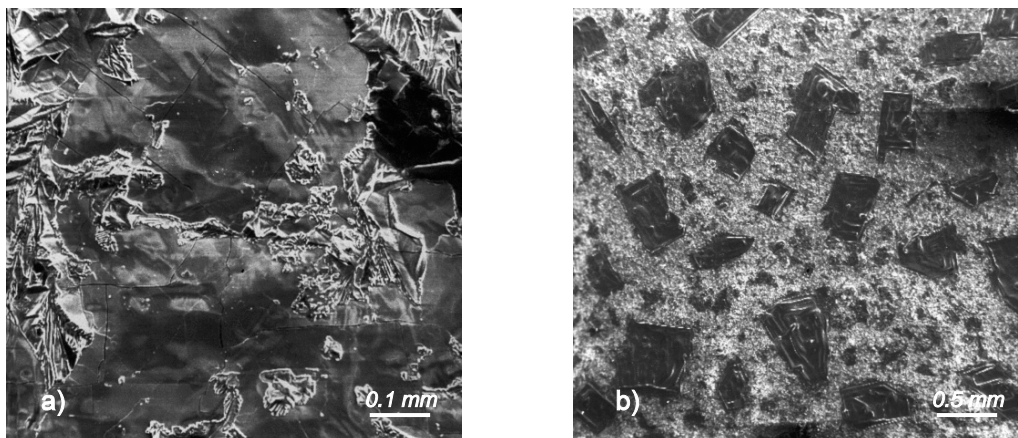


Abbildung 5.17: REM-Aufnahmen einer stromkonstant hergestellten Y-Ba-Cu-O-Schicht: a) Bereich an der Anode: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Kristallplättchen mit Fluxabscheidungen; b) Bereich an der Kathode: CuO-Kristalle auf erstarrtem Ba-Cu-O-Flux

Übereinstimmung mit der anisotropen Materialverteilung, die bei den thermoanalytischen Untersuchungen in ternären Schmelzen beobachtet worden ist (siehe Kapitel 5.1, Seite 53).

Bei den stromlosen Vergleichsproben fällt auf, daß im Vergleich zu den stromkonstant erstarrten Schichten viel Schmelze vom Substrat herabgeflossen ist, bzw. das Substrat vollständig von erstarrter Schmelze bedeckt ist (Abbildungen 5.14 b) und 5.15 b)). Ein Einfluß des Stroms auf das Kriechverhalten in Übereinstimmung mit den thermoanalytischen Untersuchungen mit langer Haltephase (Kapitel 5.1.3) liegt nahe.

5.3 Kristallzüchtung bei Stromfluß: Kristallcharakterisierung

5.3.1 Morphologie

Bei der Kristallzüchtung mit dem stromunterstützten TSSG-Verfahren befinden sich nach Beendigung des Zuchtungslaufes mehrere $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristalle am BaZrO_3 -Ankeimkristall. Der BaZrO_3 -Kristall ist dabei von einer dünnen Schicht erstarrten Flux bedeckt. Die Kristalle besitzen Plättchenform mit spiegelnden Facetten, die entlang der kristallographischen Hauptachsen (100), (010) und (001) orientiert sind. Sie sind in der Regel an einer Kante angewachsen und lassen sich mit einer Pinzette leicht herausprapariieren. Üblicherweise genügt sogar ein leichtes Aufklopfen zum Herausprapariieren der Kristalle.

Auf dem Tiegelboden sind dünne $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Kristallplättchen mit Dicken von kleiner 0.1 mm kristallisiert. Aufgrund der geringen Dicken ist es nicht möglich sie herauszuprapariieren. An der tiefschwarzen Färbung des ursprünglich hellen Keramiktiegels kann festgestellt werden, daß die Schmelze während der Züchtung in die Korngrenzen des Keramiktiegels eingedrungen ist. Am Ende des Zuchtungsvorgangs ist die Schmelze komplett vom Tiegel aufgesogen worden, bzw. zum Teil auch hindurchgekrochen und befindet sich als erstarrter Klumpen an der Unterseite des Tiegels.

Die Abbildungen 5.18 a) und b) zeigen rasterelektronenmikroskopische (REM-) Bilder zweier Kristallisationsstäbe nach Züchtung unter Stromfluß ($I=3\text{mA}$). Als Vergleich ist in Abbildung 5.18 c) im gleichen Maßstab ein Kristallisationsstab nach einem Züchtungslauf ohne Zuschalten eines Stroms zu sehen. Man erkennt, daß ohne Strom kaum, bzw. deutlich kleinere Kristalle am Ankeimkristall gewachsen sind. In Abbildung 5.19 a) ist der BaZrO_3 -Ankeimkristall von Abbildung 5.18 a) nach Züchtung unter Stromfluß bei etwas höherer Vergrößerung gezeigt. In Abbildung 5.19 b) sind im gleichen Abbildungsmaßstab Kristalle aus einem weiteren Züchtungslauf ohne Strom zu sehen. Sie sind vom BaZrO_3 -Ankeimkristall abgebrochen. Es ist deutlich zu erkennen, daß bei Züchtung unter Stromfluß mehr Kristalle anwachsen und diese eine größere Kantenlänge besitzen. Vermutlich ist ein verbesserter Antransport (Yttrium) von Schmelze zum Ankeimstab (Anode) durch den Strom die Ursache, wie ausführlich in Kapitel 6.3.1 diskutiert wird. Ein vermehrter Antransport von Schmelze zur Anode wird bei den thermoanalytischen Untersuchungen (Kap. 5.1, S. 53) und bei der Untersuchung des Materialtransportes (Kap. 5.2, S. 64) beobachtet.

Die unter stromkonstanten Bedingungen gewachsenen Kristalle besitzen Kantenlängen von 1.5 mm entlang der kristallographischen a(100)- bzw. b(010)-Richtung und Dicken von bis zu 1 mm entlang der c(001)-Richtung (Abb. 5.20 und Abb. 5.21). Kristalle aus stromlosen Züchtungsversuchen besitzen dagegen Kantenlängen von bis zu 0.7 mm entlang der a-, bzw. b-Richtung und Dicken von

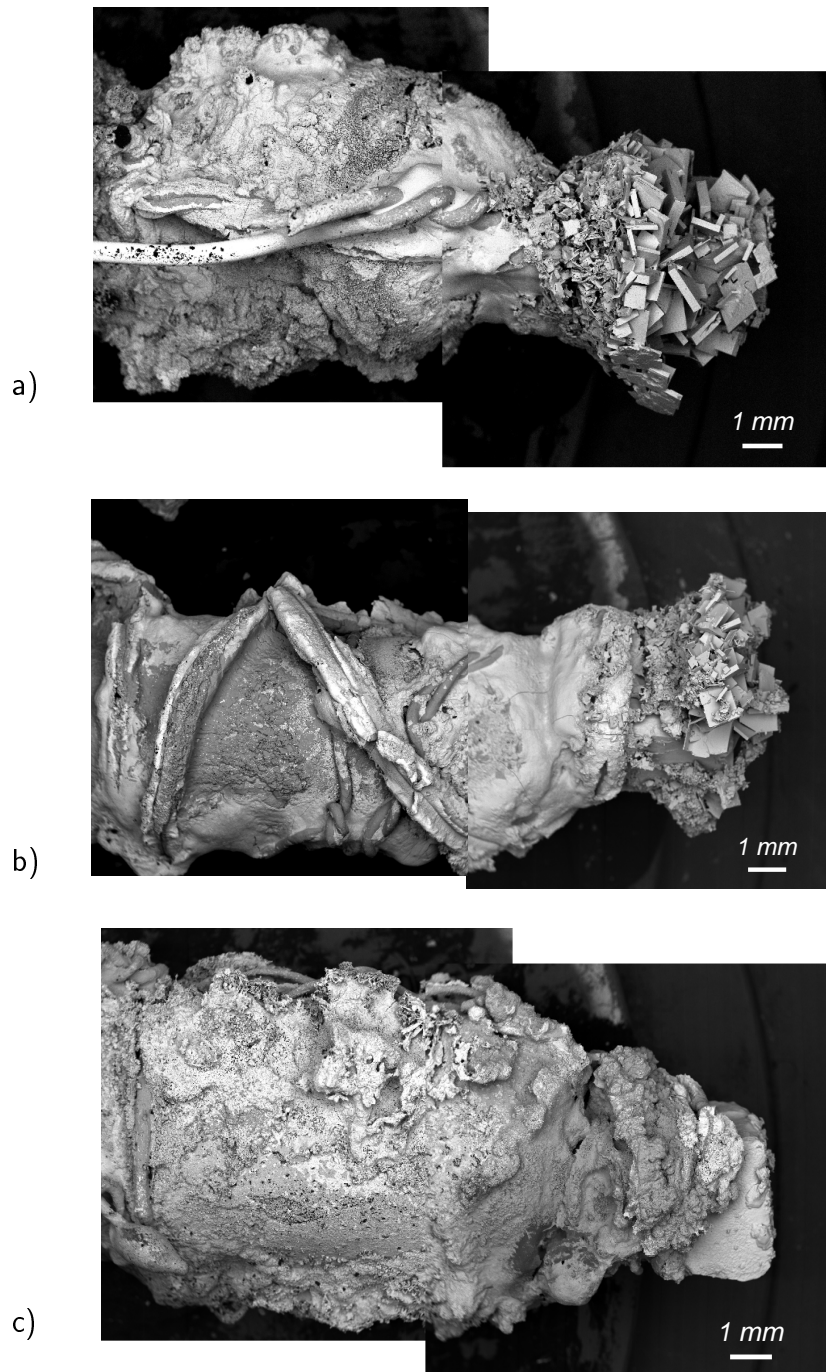


Abbildung 5.18: Kristallisationsstäbe nach der Züchtung: a) und b) nach Züchtung unter Stromfluß mit $I=3\text{mA}$ (I69,I67); c) nach Züchtung ohne Stromfluß (I71); Ausgangszusammensetzung: Oka1.5 (rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, BSE-Modus)

maximal 0.2 mm (Abb. 5.19 b)). Der auffälligste Unterschied zwischen stromkonstanter und stromloser Züchtung zeigt sich jedoch in der Ausbeute an makro-

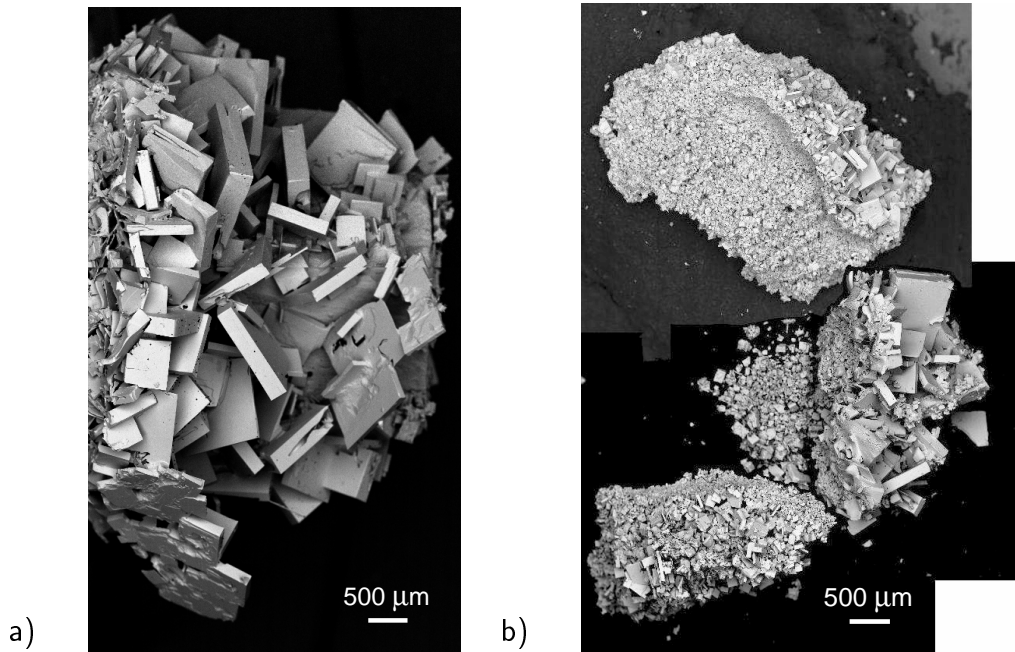


Abbildung 5.19: a) Kristalle an BaZrO_3 -Ankeimstab bei Züchtung unter Stromfluß, Vergrößerung von Abb. 5.18 oben (I69), b) von BaZrO_3 -Ankeimstab abgebrochene Kristalle nach Züchtung ohne Stromfluß (I72); Ausgangszusammensetzung: Oka1.5 (rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, BSE-Modus)

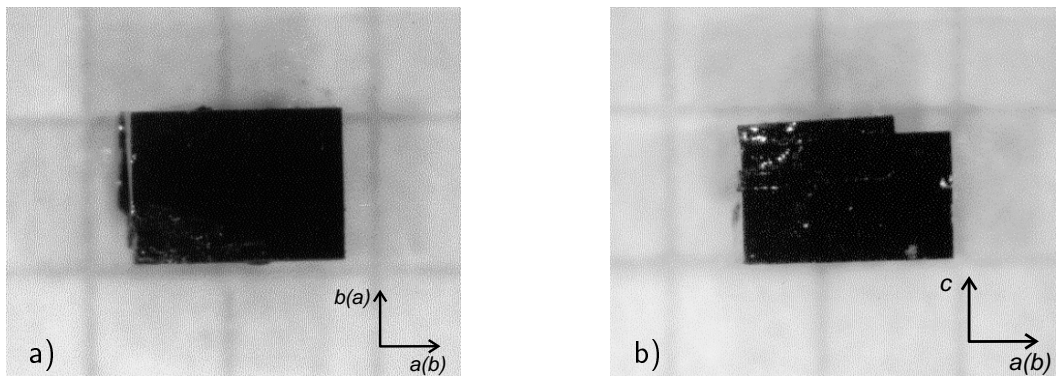


Abbildung 5.20: Kristall auf Millimeterpapier aus Züchtungslauf mit Strom; a) (001)-Ebene, b) verzwilligte (100)- bzw. (010)-Ebene (rechts)

skopischen Kristallen, die am Ankeimstab gewachsen sind. Diese liegt in Läufen mit Strom bei einer vorsichtigen Abschätzung um einen Faktor 20 höher. Bei Variation der Stromstärke kann kein signifikanter Einfluß der Stromstärke auf das Kristallisationsverhalten und die Morphologie der Kristalle festgestellt werden. Für die Züchtungsläufe ist daher ein Strom von 3 mA beibehalten worden.

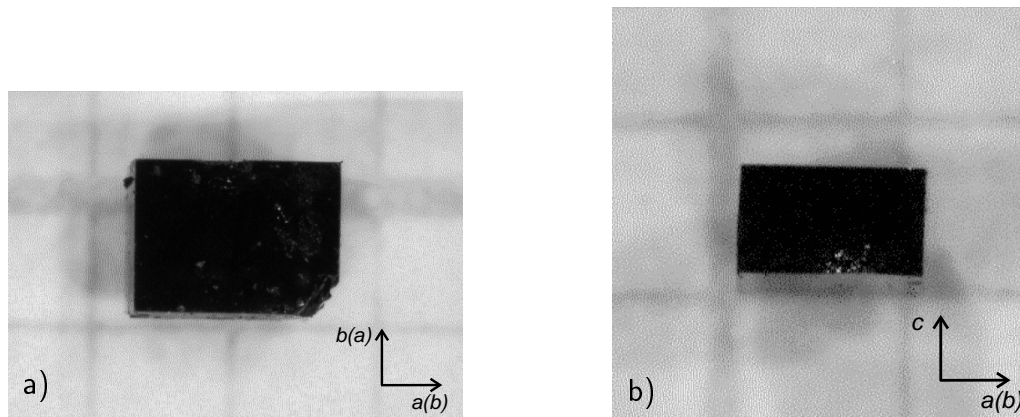


Abbildung 5.21: Weiterer Kristall auf Millimeterpapier aus Züchtungslauf mit Strom; a) (001)-Ebene, b) verzwilligte (100)- bzw. (010)-Ebene

5.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Röntgendiffraktometrie

Die vergleichsweise großen Abmaße der Kristalle (siehe Kapitel 5.3.1) erlauben eine röntgenographische Charakterisierung der üblicherweise sehr schmalen a/b-c-Flächen. Abbildung 5.22 zeigt das Röntgendiffraktogramm eines verzwilligten Einkristalls entlang der (001)-Richtung. Es treten scharfe (001)-Reflexe bis zur 7. Ordnung auf. In Abbildung 5.23 ist das Röntgendiffraktogramm desselben

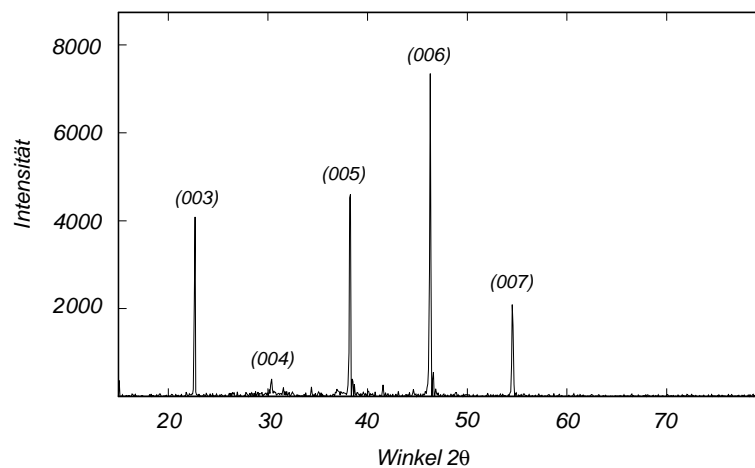


Abbildung 5.22: Indiziertes Einkristall-Röntgendiffraktogramm entlang der (001)-Richtung

Einkristalls entlang der (100)/(010)-Richtung zu sehen. Da dieser Einkristall direkt nach der Züchtung noch verzwilligt ist, entstehen sowohl (h00)- als auch (0k0)- Reflexe.

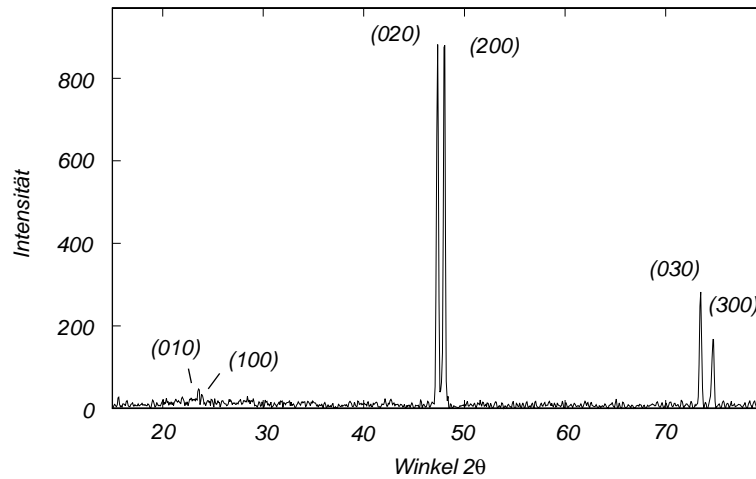


Abbildung 5.23: Indiziertes Einkristall-Röntgendiffraktogramm entlang der (100)/(010)-Richtung

Laue-Verfahren

Laue-Aufnahmen entlang der (001)-Richtung und (100)/(010)-Richtung sind in Abbildung 5.24 zu sehen. Entlang der (001)-Richtung sind die Reflexe sehr fein (Abb. 5.24 a)). Man erkennt eine vierzählige Symmetrie in der Lage der Röntgenreflexe. Die Orthorhombizität $\frac{2(b-a)}{b+a}$ der Kristalle ist bei einem Sauerstoffgehalt von $x \approx 0.45$ mit 0.006 zu gering, um in der Laue-Aufnahme eine zweizählige Symmetrie erkennen zu lassen. Der Sauerstoffgehalt wird dabei aus der Sprungtemperatur abgeleitet [Jorgensen u. a., 1990], die in Suszeptibilitätsmessungen bestimmt wird (siehe Kapitel 5.3.5). Die Gitterkonstanten von $a = 3.850 \text{ \AA}$ und $b = 3.874 \text{ \AA}$ bei diesem Sauerstoffgehalt wurden Neutronenstreuxperimenten entnommen [Casalta u. a., 1996].

Im Vergleich zur (001)-Richtung sind die Reflexe in (100)/(010)-Richtung etwas verbreitert. Dies läßt auf eine leichte Verkipfung der (100)/(010)-Ebenen zueinander schließen. In dieser Richtung beträgt die Orthorhombizität ungefähr 1. Man erkennt in Abbildung 5.24 b) die erwartete zweizählige Symmetrie.

Rocking-Kurven

Um eine quantitative Aussage über den Grad der Einkristallinität, bzw. Mosaizität der Einkristalle machen zu können, werden Rockingkurven bestimmt. Die Halbwertsbreite des Rockingkurven-Reflexes gibt dabei den Verkipfungsgrad der einzelnen Kristallkörner an.

Abbildung 5.25 zeigt die Rockingkurven des (006)-Reflexes und diejenige des (020)-Reflexes eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristalls, sowie die Rockingkurve des (400)-Reflexes eines Silizium-Wafers. Aufgrund der hohen kristallinen Perfektion des

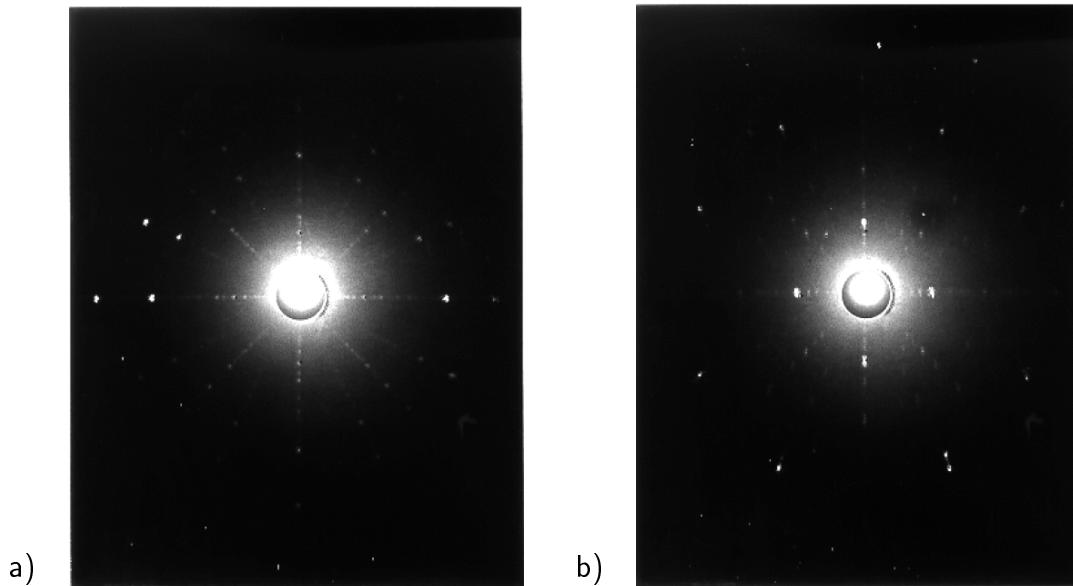


Abbildung 5.24: Laueaufnahme a) entlang der (001)-Richtung, b) entlang der (100)/(010)-Richtung

Si-Wafers entspricht die Halbwertsbreite der Si-Rockingkurve der mit dem Diffraktometer erreichbaren apparativen Auflösung. Den Kurven in Abbildung 5.25 kann man entnehmen, daß der untersuchte Einkristall eine Halbwertsbreite von 0.07° in (010)-Richtung und von 0.06° in (001)-Richtung besitzt. Die Halbwertsbreite des Si-Wafers, d.h. die apparative Auflösung liegt bei 0.03° .

5.3.3 Polarisationsmikroskopie

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt sich eine feine Linienstruktur, die von der Verzwilligung entlang der (110)-Richtung in der a-b-Ebene herrührt (Abb. 5.26). Bei hohen Vergrößerungen ist erkennbar, daß sich die einzelnen Domänen nicht überschneiden. Die Zwillingsstruktur setzt sich durchgehend in das Innere des Kristalls fort und ist daher auch auf den (100)/(010)-Seitenflächen der Kristalle zu beobachten (Abb. 5.27).

Defekte und Einschlüsse ziehen ein Pinning der Zwillingsgrenzen nach, das sich in einem flächigen „Schottenkaro“-Muster [Abell u. a., 1989; Schmid u. a., 1988], sowie insbesondere in einem Überschneiden der Zwillingsgrenzen äußert [Nouruzi-Khorasani u. a., 1989]. Beides ist bei diesen Kristallen nicht zu beobachten. Das polarisationsoptische Erscheinungsbild weist daher auf eine geringe Defekt- und Einschlußdichte hin.

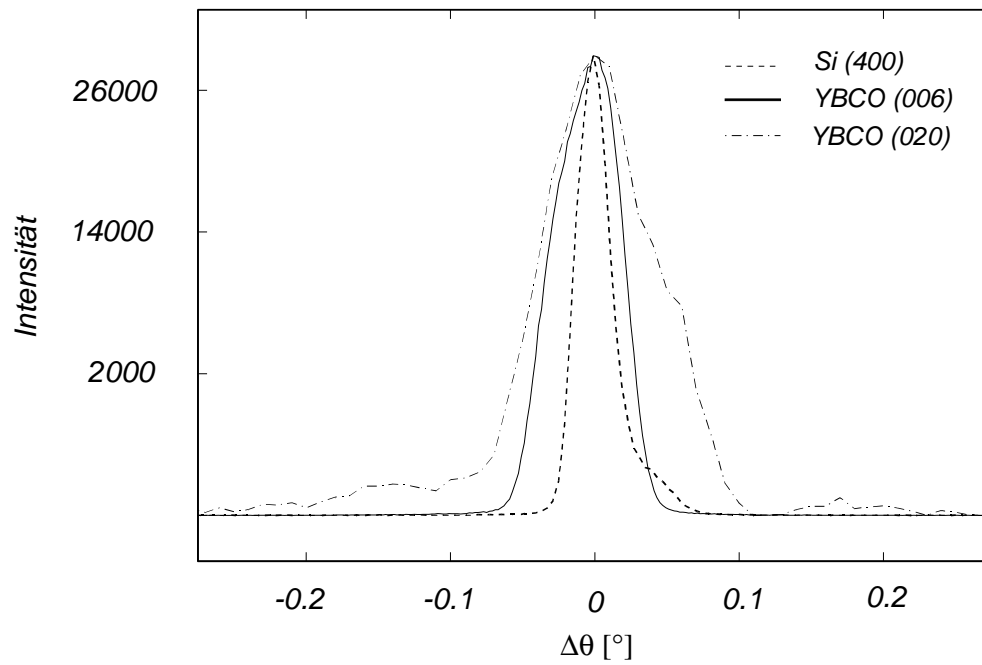


Abbildung 5.25: Rockingkurve des (006)- und (020)-Reflexes eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristalls (as grown), sowie des (400)-Reflexes eines einkristallinen Silizium-Wafers

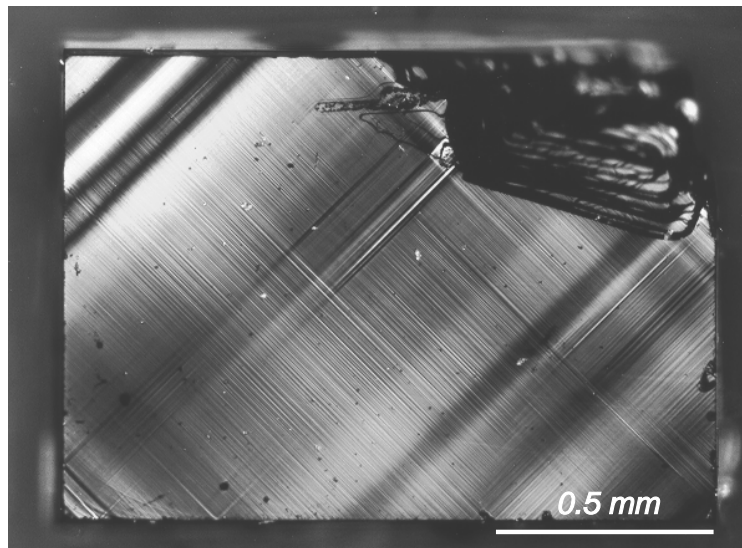


Abbildung 5.26: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der (001)-Ebene eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristalls, as grown

5.3.4 Channeling-Muster

Für die Beobachtung von Channeling-Mustern ist die Güte der Kristalloberfläche bis zu der Eindringtiefe der Teilchen, hier Elektronen, bestimmend. Channeling-

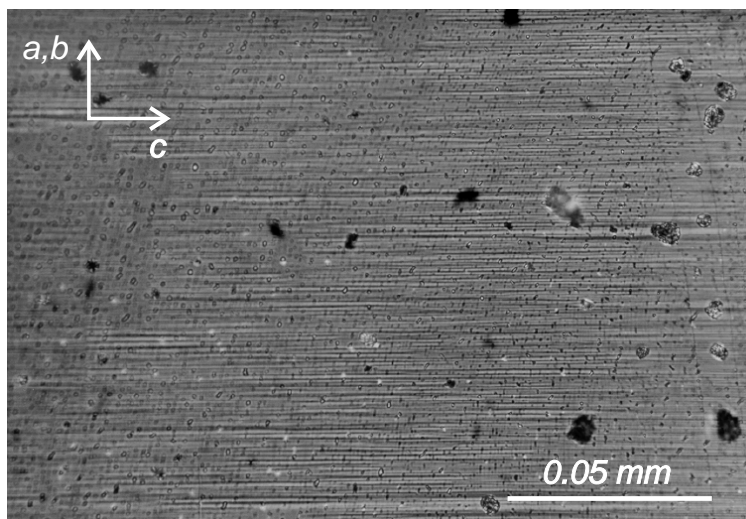


Abbildung 5.27: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der (100)- bzw. (010)-Ebene eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristalls, as grown

Muster liefern daher eine qualitative Aussage über die Güte der Kristalloberfläche (siehe Kapitel 3.3).

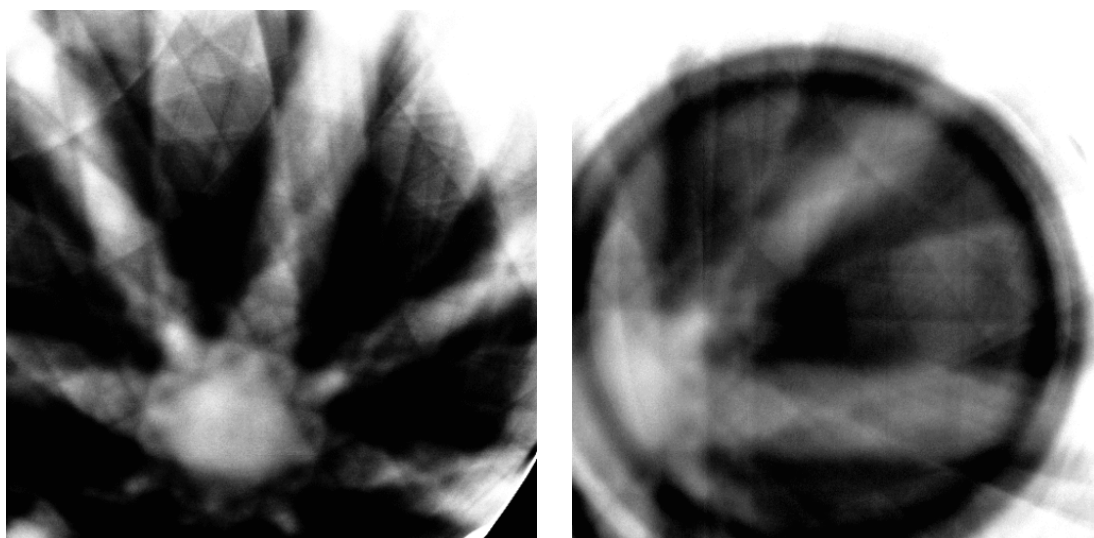


Abbildung 5.28: Channeling-Muster von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristallen; links: gezüchtet nach dem stromunterstützten TSSG-Verfahren aus einem BaZrO_3 -Tiegel, rechts: gezüchtet durch langsames Abkühlen aus einem ZrO_2 -Tiegel [Steinbach, 1993]

In Abbildung 5.28 ist links das Channeling-Muster eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristalls gezeigt, der nach dem TSSG-Verfahren mit elektrischem Strom gezüchtet worden ist. Die (001)-Richtung des Kristalls ist leicht verkippt. Dies

führt dazu, daß das Symmetriezentrum des Channeling-Musters analog zu einer Laue-Aufnahme aus der Bildmitte verkippt ist.

Aufgrund der Verzwilligung in der a,b-Ebene besteht das Bild aus der Überlagerung zweier Bilder mit der 2-zähligen Symmetrie der orthorhombischen Struktur. Die Auflösung des Channeling-Musters ist jedoch zu gering, um den sehr geringen Längenunterschied der a- (3.850 \AA) und b- Achse (3.874 \AA) aufzulösen (siehe auch Kapitel 5.3.2). Das Muster scheint demnach von einem tetragonalen Kristall zu stammen.

In Abbildung 5.28 ist rechts das Channeling-Muster eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristalls gezeigt, der aus einem ZrO_2 -Tiegel gezüchtet worden ist [Steinbach, 1993]. Die Linien des Channeling-Musters sind im Vergleich zum linken Bild weniger scharf. Es fällt auf, daß insgesamt bei den gleichen verwendeten experimentellen Parametern und demselben Abbildungsmaßstab das Channeling-Muster einen kleineren Bildausschnitt einnimmt. Das ist ebenfalls ein Hinweis auf eine schlechtere Kristall- oder Oberflächenqualität, die dazu führt, daß bei einem größeren Einfallswinkel des Elektronenstrahls, entsprechend den äußeren Bildbereichen, ein Dechanneling eintritt.

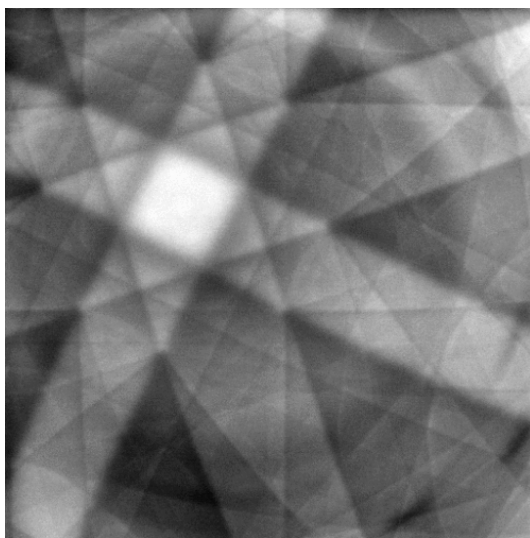


Abbildung 5.29: Channeling-Muster eines Silizium-Wafers

Als Vergleich ist in Abbildung 5.29 das Channeling-Muster eines Si-Wafers abgebildet, das mit denselben experimentellen Parametern aufgenommen worden ist. Die (100)-Achse ist leicht aus der Bildmitte gekippt. Deutlich ist die in (100)-Richtung 4-zählige Symmetrie des kubischen Systems zu erkennen.

Die hohe kristalline Qualität des Wafers zeigt sich in den scharfen Linien und dem vollständig ausgefüllten Bild.

5.3.5 T_C -Bestimmung mittels AC-Suszeptibilitätsmessung

Zu Bestimmung der supraleitenden Eigenschaften werden Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Untersucht werden Kristalle, die nach dem TSSG-Verfahren mit und ohne Zuschalten eines konstanten elektrischen Stroms gezüchtet worden sind. Die Kristalle werden ohne weitere Bearbeitung, wie z.B. Sauerstoffbeladung untersucht. Abbildung 5.30 a) zeigt beide Komponenten der AC-Suszeptibilität (Aufheizkurve) eines typischen Kristalls, der unter Zuschalten eines konstanten elektrischen Stroms gezüchtet worden ist.

Der supraleitende Übergang tritt aufgrund des niedrigen Sauerstoffgehalts von $x \approx 0.45$ der as grown-Kristalle erst bei niedrigen Temperaturen, $T_C = 48-53$ K, ein [Jorgensen u. a., 1990]. Die Übergangsbreite $\Delta T_{C_{90\%-10\%}}$, die ein Maß für die Homogenität der Sauerstoffverteilung im Kristall ist, ist mit 3-8 K sehr schmal. Dies zeigt sich auch im imaginären Anteil der Suszeptibilität, der einen scharfen Peak aufweist. Im Vergleich dazu weisen Kristalle, die aus Al_2O_3 -Tiegeln gezüchtet worden sind, eine Übergangsbreite von 20-25 K auf [Frieling, 1994].

Suszeptibilitätsmessungen an Kristallen aus Vergleichsläufen ohne Strom, siehe Abbildung 5.30 b), zeigen ein höheres T_C (90-92 K). Der Grund hierfür ist die Morphologie der Kristalle, kleine dünne Plättchen, die eine höhere Sauerstoffaufnahme beim Abkühlen nach der Kristallisation begünstigt. Die Übergangsbreite ist mit ca. 17 K deutlich größer, was auf eine inhomogenere Verteilung des Sauerstoffs hinweist. Der imaginäre Anteil zeigt entsprechend ein breites Maximum.

5.3.6 Entzwillingen der Kristalle

Zwillingsfreie Kristalle mit jeweils zwei parallelen Seitenflächen, die den kristallographischen (100)- und (010)-Ebenen entsprechen, werden für Messungen der longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeit in a- und b-Richtung benötigt [Zherlitsyn, 2000].

Da die Kristalle in der Regel keine vier zueinander senkrechten Kanten in der a/b-Ebene aufweisen, müssen sie orientiert poliert werden. Dies erweist sich bei zu geringer Dicke (c-Richtung) der Kristallplättchen aus Züchtungsversuchen ohne Strom als nicht praktikabel. Durch die relativ hohe Kristalldicke besitzen die unter Stromfluß gezüchteten Kristalle in der Regel bereits mindestens eine a/b-c-Seitenfläche. Diese sind ausreichend groß, sodaß es möglich ist, die Kristalle orientiert zu polieren.

In Abbildung 5.31 sind in situ-Aufnahmen eines $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Einkristalls vor und nach dem Entzwillingen gezeigt. Die bei diesem Kristall vorhandenen Risse wirken als Pinning-Zentren und verhindern ein vollständiges Entzwillingen des Kristalls. Entzwillingt wird mit einem uniaxialen Druck von $7-8 \times 10^6$ N/m².

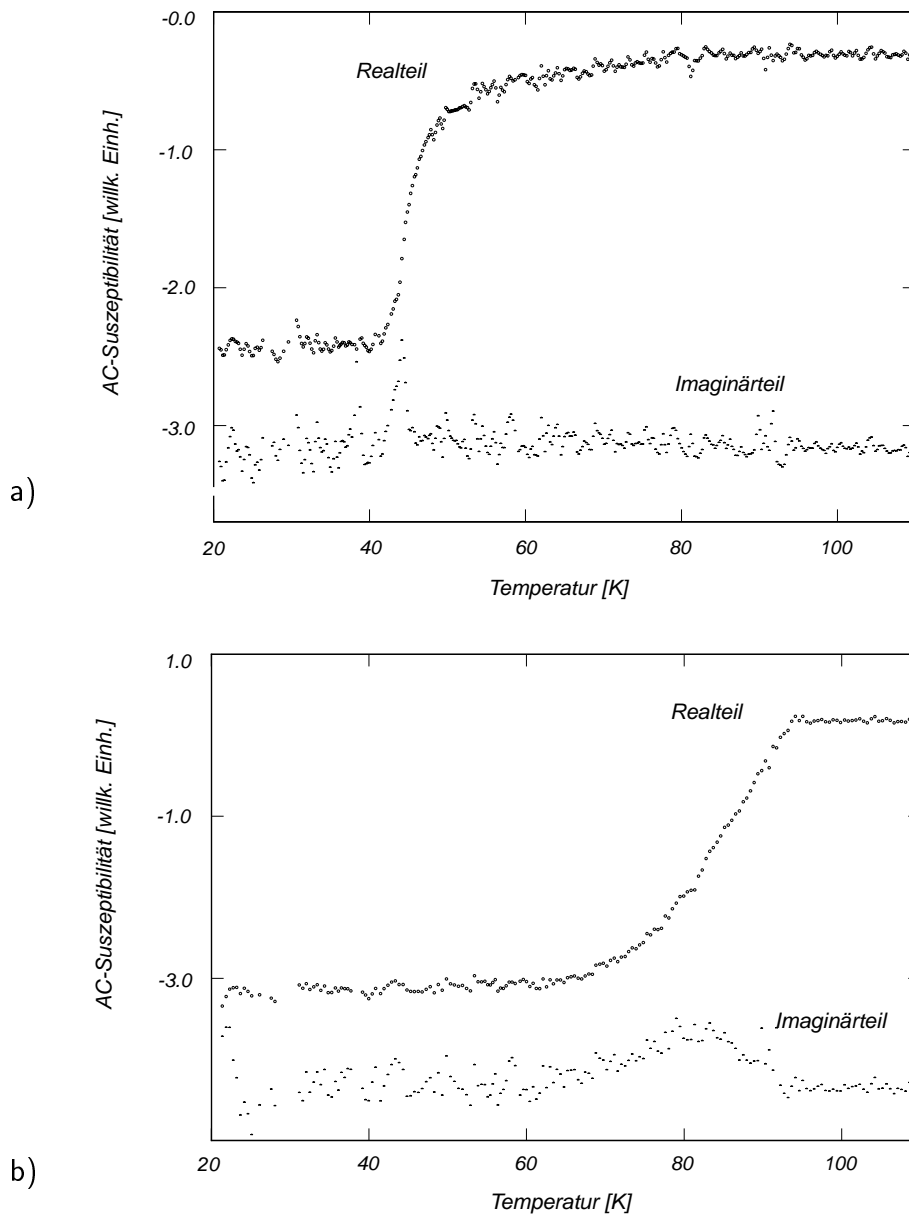


Abbildung 5.30: AC-Suszeptibilitätsmessungen (Aufheizkurven) : a) an einem Kristall (as grown) aus einem Züchtungslauf mit elektrischem Strom, $I=3\text{mA}$: $T_C \approx 53\text{ K}$, $\Delta T_{C_{90\%-10\%}} \approx 3\text{ K}$; b) an einem Kristall (as grown) aus einem Züchtungslauf ohne elektrischen Strom: $T_C \approx 91\text{ K}$, $\Delta T_{C_{90\%-10\%}} \approx 17\text{ K}$

Die Bewegung der Zwillings Ebenen beginnt bereits bei 200°C , für ein vollständiges Entzwillingen wird in diesen Versuchen bis 280°C aufgeheizt.

In Abbildung 5.32 sind weitere polarisationsmikroskopische in situ-Aufnahmen kurz vor dem Entzwillingen (oben) und nach dem Entzwillingen bei ca. 280°C (unten) gezeigt. Der Kristall ist nahezu vollständig entzwillingt und zeigt auch beim Abkühlen keine Rückbildung der Zwillinge.

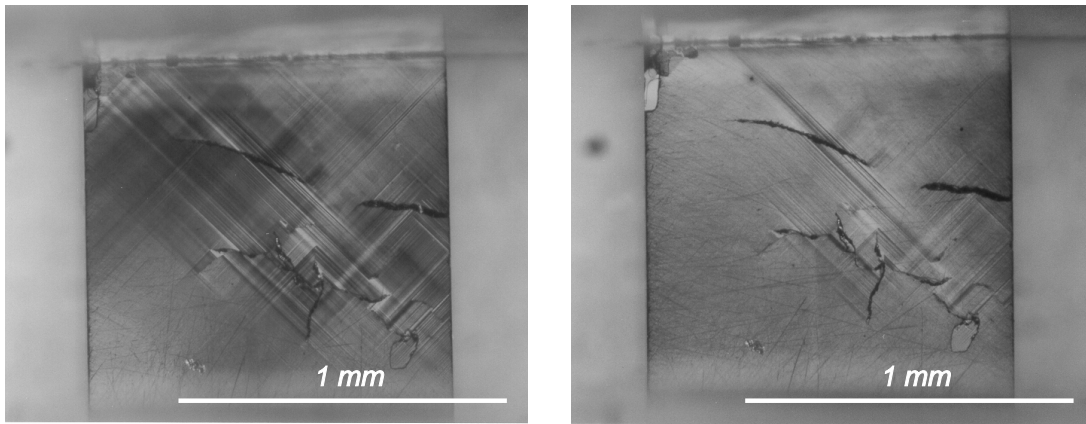


Abbildung 5.31: Mikroskopische Aufnahmen der (001)-Ebene eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristalls mit Rissen bei gekreuzten Polarisatoren, as grown (links) und teilweise entzwillingt (rechts)

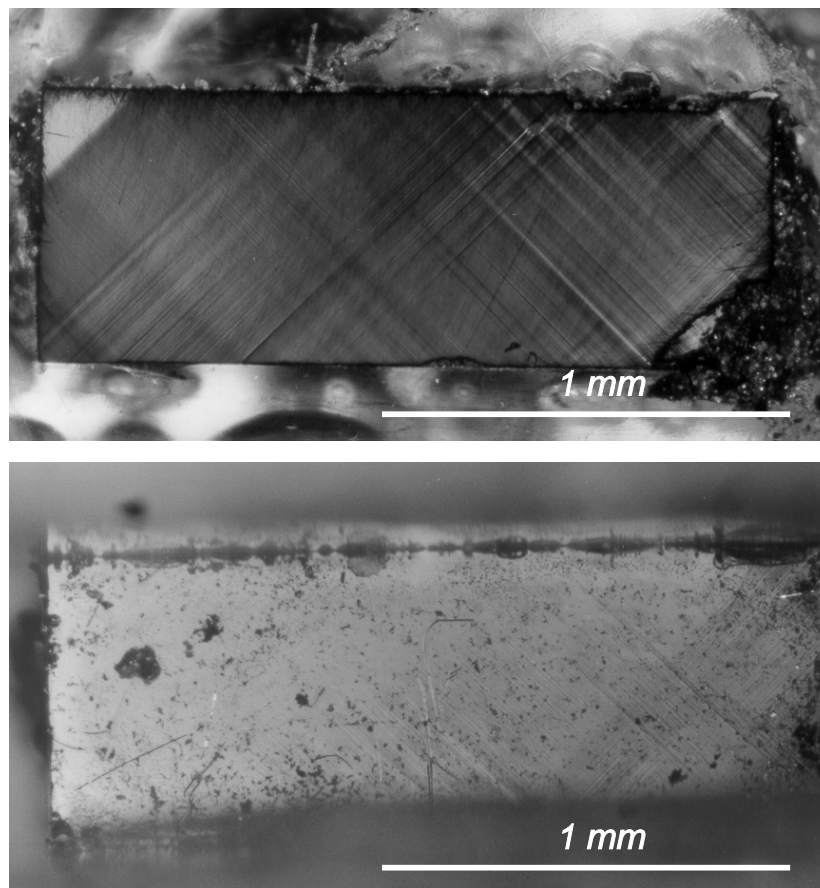


Abbildung 5.32: Mikroskopische Aufnahmen der (001)-Ebene eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristalls bei gekreuzten Polarisatoren, as grown (oben) und entzwillingt (unten). Die Abbildungen zeigen gegenüberliegende Seiten des Kristalls.

Kapitel 6

Diskussion

6.1 Zusammensetzung der Schmelze bei Stromfluß

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der thermoanalytischen Messungen aus Kapitel 5.1 zusammenfassend diskutiert. Nach einer ersten allgemeinen Diskussion der Ergebnisse wird die Phasenverteilung im ternären und quaternären System nochmals aufgegriffen und es werden die durch einen elektrischen Strom in der Schmelze induzierten Vorgänge diskutiert.

Aus den Experimenten ergeben sich keine Hinweise auf eine direkte Wirkung des elektrischen Stroms auf die Phasenbildung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Das ist auch bei den auftretenden Zellspannungen von einigen Millivolt (siehe S. 50) nicht zu erwarten. Die Verschiebung des elektrochemischen Potentials gegenüber dem chemischen Potential beträgt für ein einzelnes Elektron eU und ist im Vergleich zur thermischen Energie $k_B T$ bei Schmelztemperaturen von 960-1000°C zu gering, um eine Reaktion auszulösen. Übliche Zellspannungen bei der Elektrokristallisation von oxidischen Verbindungen aus Hochtemperaturschmelzen liegen daher auch im Bereich von mehreren Volt [McCarroll u. a., 1999].

Es bleibt jedoch zu diskutieren, wieso dennoch sowohl im ternären $\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -System als auch im quaternären $\text{YO}_{1.5}/\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -System in den thermoanalytischen Untersuchungen eine Beeinflussung des Kristallisationspfades bei Stromfluß festgestellt wird.

Allgemeine Diskussion

Im **ternäre System** zeigt sich neben Ereignissen, die dem „stromlosen“ Kristallisationspfad entsprechen, bei ca. 890°C ein zusätzliches exothermes Ereignis (Abb. 5.3, S. 51). Die Phasenanalyse ergibt, daß sich hierbei BaCuO_2 als

kristalline Phase gebildet hat. Das steht im Gegensatz zu stromlosen Versuchen, in denen sich BaCuO_2 nur in der erwarteten quasi-eutektischen Durchmischung mit CuO bildet. Die Erstarrung von BaCuO_2 wird folglich als Verursacher des zusätzlichen exothermen Ereignisses angesehen. Für die weitere Diskussion ist anzumerken, daß das als kristalline Phase erstarrte BaCuO_2 sich in der Nähe der Kathode, CuO als primär erstarrende Phase sich dagegen vermehrt an der Anode befindet.

Bei einer gleichgewichtsnahen Erstarrung eines homogenen Systems sollten sich nicht beide Konstituenten der anschließend erstarrenden quasi-eutektischen Mischung, BaCuO_2 und CuO , im voraus als einzelne Phasen bilden. Die Phasenverteilung läßt jedoch darauf schließen, daß im ternären System eine lokale Änderung der Zusammensetzung der Schmelze bei Stromfluß eingetreten sein muß. Für die Interpretation der thermoanalytischen Untersuchungen muß daher die sonst übliche Ansicht aufgegeben werden, daß die erhaltenen DTA-Abkühlkurven Erstarrungsprozesse einer homogenen Schmelze wiedergeben. Vielmehr spiegeln sich in den DTA-Kurven Erstarrungsreaktionen einer inhomogenen Schmelze wider. Die differentielle Thermoanalyse kann als integrierende Meßmethode Wärmeflüsse aus unterschiedlichen Bereichen im Tiegel nicht separieren.

Im Rahmen der ersten allgemeinen Diskussion werden nun die Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen im **quaternären System** diskutiert. Dort ist ein Aufspalten des letzten exothermen Ereignisses zu beobachten, das der Erstarrung der eutektischen Restschmelze entspricht (Abb. 5.8, S. 57). Diese zwei DTA-Ereignisse entsprechen der Erstarrung zweier Eutektika, die sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Zum einen liegt das auch in stromlosen Messungen beobachtete Eutektikum aus BaCu_2O_2 und CuO vor, sowie ein Bariumreicheres Eutektikum aus BaCu_2O_2 und BaCuO_2 . Bei der Erstarrung des zweiten Eutektikums muß die Zusammensetzung der Schmelze gegenüber einem stromlosen Experiment verändert gewesen sein. Folglich wird wie im ternären System durch Zuschalten eines elektrischen Stroms eine lokale Änderung der Schmelzzusammensetzung bewirkt, die in diesem Fall in zwei unterschiedlich zusammengesetzten Restschmelzen resultiert. Dieses allgemeine Ergebnis soll in den folgenden Abschnitten eingehender diskutiert werden. Die Diskussion des modifizierten Kristallisationspfades wird erschwert, weil das ternäre $\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ - und das quaternäre $\text{YO}_{1.5}/\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -Phasendiagramm nur sehr unvollständig bekannt sind.

Für ein qualitatives Verständnis der Vorgänge, die zur Modifikation des Kristallisationspfades und damit zu der beobachteten Phasenverteilung führen, werden zunächst die in der Schmelze vorliegenden Teilchen diskutiert. Im Anschluß daran wird die Änderung der vorliegenden Redoxgleichgewichte bei Stromfluß beschrieben.

Für einzelne Hochtemperaturschmelzen gibt es eingehende Untersuchungen, über die in der Schmelze vorliegenden Ionen, Moleküle und Komplexe. Wel-

che Ionen, bzw. Moleküle in den hier verwendeten Schmelzen vorliegen, ist jedoch nicht genau bekannt. Zum einen können die komplett dissoziierten Ionen Ba^{2+} , Cu^{2+} , Cu^{1+} , Y^{3+} und O^{2-} vorhanden sein, weiterhin können bei unvollständiger Dissoziation noch binäre und ternäre Verbindungen unterschiedlicher Ionenladung in der Schmelze vorliegen. Eine eindeutige Bestimmung des Dissoziationsgrades der Metalloxide beim Schmelzen kann durch Bestimmung der Schmelzpunktniedrigung über einen großen Zusammensetzungsbereich erfolgen, was z.B. für Ga_2O_3 und Y_2O_3 gelöst in PbO -Schmelzen von Fischer u. a. [1979a,b] sehr ausführlich beschrieben wird.

Darüberhinaus ist bekannt, daß es in Metall-Oxid-Schmelzen zur Komplexbildung der dissoziierten Metallionen mit Sauerstoffionen zu MeO_x^{3-2x} bzw. MeO_x^{2-2x} -Komplexen kommt [Fischer, 1979; Fischer u. a., 1979a]. Die Komplexbildung wirkt sich auf verschiedene physikalische Eigenschaften der Schmelze aus, z.B. Dichte, Viskosität, elektrische Leitfähigkeit und Diffusionskoeffizienten. Aus der Messung dieser Größen kann auf den Koordinationsgrad der Komplexe geschlossen werden [Fischer u. a., 1981]. Der Koordinationsgrad kann ebenfalls durch Hochtemperaturröntgen und -neutronenstreuung bestimmt werden [Hoyer u. a., 1992; Sugiyama u. a., 1990]. Aufgrund der sehr guten Leitfähigkeit oberhalb von 900°C (Kap. 5.2) ist bei den hier betrachteten Schmelzen zu erwarten, daß CuO und BaO im geschmolzenen Flux zum großen Teil in bewegliche Cu^{2+} -, Ba^{2+} - und O^{2-} -Ionen dissoziieren.

Bezüglich Y_2O_3 ist aus anderen Arbeiten bekannt, daß Y_2O_3 in oxidischen Schmelzen mit O^{2-} -Ionen große YO_x^{3-2x} -Komplexe bildet [Fischer u. a., 1981]. Dasselbe ist bei den hier untersuchten Schmelzen wahrscheinlich.

Das multivalente Kupfer liegt abhängig vom O_2 -Partialdruck und der Temperatur ein- oder zweiwertig in der Schmelze vor. Zwischen den beiden möglichen Valenzen besteht ein dynamisches Redoxgleichgewicht. Unter Stromfluß verschiebt sich das Redoxgleichgewicht $\text{Cu(II)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)}$ (siehe Kap. 2.1). Dies geschieht dadurch, daß eine Teilreaktion beschleunigt, die andere gehemmt wird, je nach Potentialvorzeichen der Elektrode. An der positiven Elektrode, der Anode, erfolgt eine Verschiebung des Redoxgleichgewichtes in Richtung der Bildung von Cu(II) , an der Kathode in Richtung der Bildung von Cu(I) . Bei Stromfluß tritt demzufolge eine Zusammensetzungsinhomogenität in der Nähe der Elektroden ein. Eine allgemeine Beschreibung der sich ausbildenden Konzentrationsgradienten ist in Kapitel 2.2 zu finden.

Phasenverteilung im ternären System

Bei der Analyse der Phasenverteilung im ternären System unter Stromfluß kann festgestellt werden, daß das als kristalline Phase erstarrte BaCuO_2 sich in der Nähe der Kathode, CuO als primär erstarrende Phase sich hingegen vermehrt bei der Anode befindet.

Die bevorzugte Erstarrung von zweiwertigem Kupfer in Form von CuO an der Anode ist konsistent mit der Verschiebung des Redoxgleichgewichts in Richtung der Bildung von Cu(II) an der Anode. An der Kathode wird hingegen kein Cu₂O gefunden. Einwertiges Kupfer ist ausschließlich in Form von BaCu₂O₂ in der eutektischen Restschmelze vorhanden, wobei kein bevorzugter Erstarrungsbereich im Rahmen der Meßgenauigkeit festgestellt werden kann. Dagegen wird die Erstarrung einer zusätzlichen Phase, BaCuO₂, in der Nähe der Kathode beobachtet. Durch die bevorzugte Bildung von Cu(II) an der Anode verarmt die übrige Schmelze an Cu(II). Die Kristallisation von BaCuO₂ ist plausibel, wenn man annimmt, daß aufgrund der Cu(II)-Verarmung bzw. Ba-Anreicherung sich die Zusammensetzung der Schmelze lokal in das primäre Erstarrungsgebiet von BaCuO₂ [Zhang u. a., 1990] verschiebt. Denkbar, jedoch aufgrund der geringen Feldstärken unwahrscheinlich, ist ebenfalls, daß Migration der positiven Ba-Ionen in Richtung der negativen Elektrode eine Ba-Anreicherung im Bereich der Kathode bewirkt und dadurch die Kristallisation von BaCuO₂ auslöst.

Statt durch Stromfluß kann das lokal vorliegende Cu(II)/Cu(I)-Verhältnis auch durch den Sauerstoffpartialdruck in der umgebenden Atmosphäre beeinflußt werden [Fischer u. a., 1993]. Ähnliche Effekte, wie in diesen Untersuchungen beobachtet, würde man daher bei unterschiedlichen externen Sauerstoffpartialdrücken oberhalb der Schmelze erwarten. Von Schmalzried u. a. [1979] und Hong u. a. [1999] wird berichtet, daß ein auf diese Weise erzeugter externer Sauerstoffpotentialgradient Entmischungsvorgänge in homogenen oxidischen, festen Lösungen bewirkt. Diese sind vergleichbar mit der hier beobachteten Phasenaufteilung in einen Ba-reicheren und einen Cu-reicheren Teil der Schmelze.

Phasenverteilung im quaternären System

Als nächstes soll die Phasenverteilung im quaternären System bei Stromfluß diskutiert werden. Ungewöhnlich ist dort, daß zwei bei unterschiedlichen Temperaturen erstarrende Eutektika beobachtet werden, zum einen das auch in stromlosen Messungen beobachtete Eutektikum aus BaCu₂O₂ und CuO, sowie ein Bariumreicheres Eutektikum aus BaCu₂O₂ und BaCuO₂.

Bei Fischer u. a. [1993] wird für eine Ausgangszusammensetzung im ternären System die Abhängigkeit der Aufschmelz-, Liquidus- und der eutektischen Temperatur vom Cu(II)/Cu(I)-Verhältnis in der Schmelze beschrieben. Sie beobachten dort eine Absenkung der eutektischen Temperatur mit abnehmendem O₂-Partialdruck. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der in Kapitel 1.1, Abbildung 1.4 gezeigte Graph nochmals in Abbildung 6.1 gezeigt. Die Zusammensetzung des Eutektikums in Abhängigkeit vom O₂-Partialdruck wird von den Autoren jedoch nicht untersucht. Das Cu(II)/Cu(I)-Verhältnis wird bei den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen nicht durch einen externen O₂-Partialdruck verändert, sondern durch Stromfluß. Wie weiter vorne schon ausgeführt worden ist, unterscheidet sich das Cu(II)/Cu(I)-Verhältnis in der Schmelze bei der

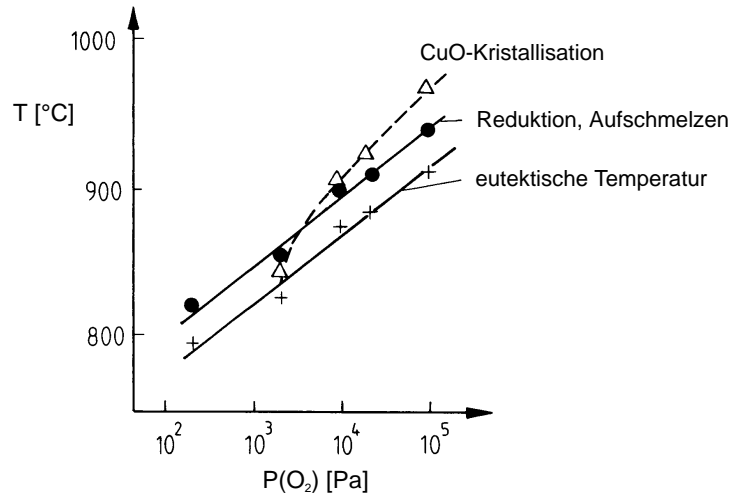


Abbildung 6.1: Abhängigkeit der eutektischen und der Kupferreduktionstemperatur vom Sauerstoffpartialdruck für eine Ausgangsmischung 75 mol% CuO, 25 mol% BaO. Zusätzlich ist die Aufschmelztemperatur eingezeichnet, bei der eine massive Kupferreduktion eintritt [Fischer u. a., 1993].

Anode, als Folge der Verschiebung des Redoxgleichgewichts, von demjenigen an der Kathode. Bei Übertragung der Fischer'schen Ergebnisse vom ternären System auf das quaternäre System würden zwei Bereiche mit unterschiedlichem Cu(II)/Cu(I)-Verhältnis unterschiedliche eutektische Temperaturen zeigen. Das stimmt überein mit den experimentellen Befunden dieser Arbeit. Ein lokal unterschiedliches Cu(II)/Cu(I)-Verhältnis erklärt ebenfalls die Erstarrung unterschiedlicher Phasen in Form der beobachteten Eutektika.

Die unterschiedliche Zusammensetzung der Eutektika kann weiterhin unter Einbeziehung des Materialtransportes diskutiert werden. Während Diffusion bestehende Konzentrationsgradienten auszugleichen sucht, führt Migration der Ionen im elektrischen Feld zu einer inhomogenen Zusammensetzung. Konvektion als eine weitere mögliche treibende Kraft des Materialtransportes kommt wenig Bedeutung zu, da bei dem für die Thermoanalyse verwendeten experimentellen Aufbau die Temperaturunterschiede zu gering sind.

Die Ionenbeweglichkeiten von Ba- und Cu-Ionen sind unterschiedlich und können bei Migration durch das elektrische Feld eine lokale Zusammensetzungsverschiebung in eine Ba-reichere und eine Ba-ärmere Restschmelze bewirken. Jedoch ist Migration aufgrund der kleinen elektrischen Feldstärken in den Untersuchungen dieser Arbeit von geringer Bedeutung.

6.2 Erstarrungsverhalten

In diesem Kapitel soll die Erstarrungsmorphologie der ternären und quaternären Schmelze bei Stromfluß diskutiert werden. Im ternären System fällt bei der Untersuchung der DTA-Tiegel nach erfolgter Messung auf, daß die stromkonstant erstarrte Schmelze im Vergleich zu Proben ohne zugeschalteten elektrischen Strom innerhalb des Tiegels unterschiedlich verteilt ist (Abb. 5.5, S. 53). Im Anodenbereich ist deutlich mehr Material erstarrt. Die bei stromlosen Versuchen typischen Hohlräume sind bei Erstarrung unter Strom nur in der Nähe der Kathode zu finden. Man kann demnach feststellen, daß der elektrische Strom einen Einfluß auf die Hohlraumbildung bei der Erstarrung hat.

Bestätigt werden diese Beobachtungen durch Experimente an Dickschichten (Kap. 5.2.3). Dort läßt sich das Erstarrungsverhalten unter Stromfluß genauer untersuchen. An den Dickschichten zeigt sich im ternären und im quaternären System eine Anisotropie in der Materialverteilung nach Erstarrung unter Stromfluß. Konsistent mit den vorhergehenden Beobachtungen ist vermehrt Schmelze an der Anode erstarrt.

Daß im normalen, stromlosen Fall in den DTA-Tiegeln Hohlräume von typischerweise 1 mm Durchmesser nach der Erstarrung beobachtet werden, kann auf die hohe Viskosität der Schmelze zurückgeführt werden [Emel'chenko u. a., 1991; Zhokhov und Emel'chenko, 1993]. Durch die hochviskose Schmelzschicht kann der Sauerstoff bei der $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ -Reduktion aus unteren Schichten nur unvollständig in den Ofenraum entweichen. Dadurch kommt es zur Ausbildung von Gasblasen unterhalb der Schmelzschicht. Hohlräume von mehreren Millimetern Durchmesser werden auch bei der Kristallzüchtung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ beobachtet und auf Gasbildung zurückgeführt [Gagnon u. a., 1991].

Bei Stromfluß findet wie im vorhergehenden Abschnitt bereits diskutiert eine lokal unterschiedliche Beeinflussung des $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ -Verhältnisses statt. Es ist plausibel anzunehmen, daß das $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ -Verhältnis die Viskosität der Schmelze beeinflußt. Führt ein höherer Cu(II) -, d.h. ein höherer Sauerstoffgehalt in der Schmelze zu einer niedrigeren Viskosität an der Anode, wäre dort der Gasaustritt erleichtert und es würden damit keine Hohlräume entstehen. Ebenso werden Transportprozesse durch eine verringerte Viskosität beschleunigt, was die Materialanhäufung an der Anode erklären könnte.

6.3 Kristallzüchtung unter Stromfluß

Unter Einbeziehung der in Kapitel 6.1 und 6.2 diskutierten Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen und der Untersuchung des Erstarrungsverhaltens sollen in diesem Kapitel die Ergebnisse der Kristallzüchtungsexperimente diskutiert werden. Im ersten Abschnitt wird auf die Morphologie der Kristalle eingegangen und es werden die vorliegenden Wachstumsbedingungen diskutiert.

In einem weiteren Abschnitt wird die Qualität der in dieser Arbeit gezüchteten Kristalle diskutiert. Dazu werden die Ergebnisse der Charakterisierung herangezogen und in Relation zu publizierten Untersuchungen gestellt.

6.3.1 Morphologie

Das stromunterstützte TSSG-Verfahren ermöglicht es, dicke, isometrische Kristalle mit Kantenlängen von 1.5 mm herzustellen. Man erhält eine deutlich höhere Anzahl gewachsener Kristalle am Ankeimstab als bei dem konventionellen, stromlosen TSSG-Verfahren. Desweiteren ist bei der stromunterstützten Variante das Aspektverhältnis deutlich kleiner als bei Kristallen, die ohne Stromfluß gewachsen sind. Beträgt das Aspektverhältnis letzterer Kristalle mehr als 3.5, so liegt das Aspektverhältnis der unter Stromfluß gewachsenen Kristalle nahe 1. Die absolute Dicke dieser Kristalle von bis zu 1 mm, sowie die absoluten Kantenlängen von bis zu 1.5 mm sind ebenfalls größer als bei Züchtungsversuchen ohne Stromfluß. Die Kristalldicken und Kantenlängen sind bemerkenswert hoch für die verwendete Tiegeleinwaage von 25 g. In der Literatur werden üblicherweise, bei Züchtung aus qualitativ schlechteren Tiegeln, Einwaagen von 200 - 300 g verwendet [Wolf u. a., 1989; Yamada und Shiohara, 1993].

Aus der Kristalldicke und dem Abkühlprogramm kann in erster Näherung die Wachstumsgeschwindigkeit in c-Richtung bestimmt werden. Die aus dem Abkühlprogramm berechenbare Züchtungsdauer kann nur als oberer Grenzwert für die eigentliche Zeit des Kristallwachstums angesehen werden, da diese aufgrund der starken Kriechtendenz der Schmelze deutlich kleiner als die von außen kontrollierbare Züchtungsdauer sein kann. Die berechneten Wachstumsgeschwindigkeiten in c-Richtung stellen daher eine untere Grenze dar. In Tabelle 6.1 sind Kristalldicke, Züchtungsdauer und Wachstumsgeschwindigkeit für die Züchtung mit und ohne Strom gegenübergestellt. Zum Vergleich sind in Tabelle 6.2 Literaturdaten zusammengefaßt. Eine Beschreibung der dort aufgeführten Verfahren ist in Kapitel 1.2 zu finden.

TSSG-Lauf	mit Strom	ohne Strom
Kristalldicke [μm]	1000	200
Züchtungsdauer [h]	50	50
v_c [$\mu\text{m}/\text{h}$]	20	4

Tabelle 6.1: Züchtungsdaten für Züchtungsläufe mit und ohne Strom

In Tabelle 6.1 kann man erkennen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle in c-Richtung bei Züchtung unter Stromfluß deutlich erhöht ist gegenüber der stromlosen Züchtung. Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, daß die Wachstumsgeschwindigkeit ebenfalls größer ist als bei vergleichbaren TSSG-Experimenten

Verfahren	v_c [$\mu\text{m}/\text{h}$]	Referenz
Langsames Abkühlen im Temperaturgradienten	4	Steinbach [1993]
	6	Erb u. a. [1996]
	60	Asaoka u. a. [1993]
TSSG	1	Rao u. a. [1994]
	5	Zhokhov und Emel'chenko [1993]
TSSG mit Y_2BaCuO_5 -Depot	60-100	Yamada und Shiohara [1993]
		Namikawa u. a. [1994]
TSSG mit Y_2BaCuO_5 -Depot und erhöhtem O_2 -Partialdruck	180	Yao u. a. [1996]

Tabelle 6.2: Wachstumsraten aus der Literatur

(Tabelle 6.2, Zeile 2). Wesentlich höhere Wachstumsgeschwindigkeiten treten nur bei speziellen Zusatztechniken (Y_2BaCuO_5 -Depot, Sauerstoffatmosphäre) auf.

Da bei stromlosen und stromkonstanten Kristallzüchtungsläufen annähernd dieselben Temperaturgradienten vorliegen, kann thermische Konvektion nicht für die beobachteten Ergebnisse verantwortlich sein. Eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit in c-Richtung kann durch einen verbesserten Antransport von Yttrium-Ionen zur Phasengrenze oder durch einen erhöhten Yttrium-Gehalt in der Schmelze bewirkt werden (s. Kap. 1.2.1).

Bei dem verwendeten Kristallzüchtungsverfahren ist der Ankeimstab als Anode geschaltet. Unter der in Kapitel 6.1 diskutierten Annahme, daß YO_x^{3-2x} -Komplexe in der Schmelze vorliegen, kann Migration dieser negativen Komplexe in Richtung der Anode, d.h. in Richtung des Ankeimstabs, einen fortlaufenden Antransport von Y-Ionen zu den dort wachsenden Kristallen bewirken. Das wirkt der Verarmung der Phasengrenze an Y-Ionen entgegen und erhöht somit die Wachstumsgeschwindigkeit. Gestützt werden diese Annahme dadurch, daß sowohl in thermoanalytischen Messungen (Kap. 5.1, S. 53), als auch in den anschließenden Untersuchungen an Dickschichten (Kap. 5.2, S. 64) eine vermehrte Erstarrung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und Ba-Cu-O-Flux an der Anode, sowie eine verringerte Kriech Tendenz des Ba-Cu-O-Flux beobachtet wird. Diese Ergebnisse weisen ebenfalls auf eine niedrigere Viskosität der Schmelze im Anodenbereich hin (s. Kap. 6.2). Eine niedrigere Viskosität erleichtert Diffusionsprozesse und begünstigt dadurch den Antransport der Yttrium-Mangelphase.

Die zweite Möglichkeit eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit zu erhalten, nämlich eine Erhöhung der Yttrium-Löslichkeit in der Schmelze, kann durch Züchtung unter erhöhtem O_2 -Partialdrucks erreicht werden [Nakamura u. a., 1996]. Ein erhöhter O_2 -Partialdruck bewirkt ein höheres Cu(II)/Cu(I)-Verhält-

nis in der Schmelze [Fischer u. a., 1993]. Vergleichbar dazu wird, wie im Kapitel 6.1 beschrieben worden ist, bei Stromfluß vermehrt Cu(II) an der Anode gebildet. Ein auf diese Weise erhöhter Cu(II)-Gehalt führt analog zu einem höheren O₂-Partialdruck zu einer erhöhten Y-Konzentration an der Anode im Vergleich zum stromlosen Fall und erklärt die höheren Wachstumsgeschwindigkeiten.

Für die Kristallisation von YBa₂Cu₃O_{7-x} ist ebenfalls eine genügend große Menge an zweiwertigem Cu wichtig [Fischer u. a., 1993], da das Kupfer in den Ebenenplätzen, wie auch an den meisten Kettenplätzen, je nach Sauerstoffbeladung, zweiwertig sein muß. Die bevorzugte Bildung von Cu(II) an der Anode fördert demnach ebenfalls das Kristallwachstum von YBa₂Cu₃O_{7-x} an der Anode.

6.3.2 Kristallqualität

Bei den unter Stromfluß gewachsenen Kristallen ist wegen der ungewöhnlich hohen Kristalldicke (c-Richtung) eine umfassende Charakterisierung auch für die üblicherweise schmalen a/b-c-Flächen möglich. Die Ergebnisse der Charakterisierung der YBa₂Cu₃O_{7-x}-Einkristalle lassen auf einen hohen Grad an struktureller Perfektion der Kristalle schließen. Bei Einkristallen aus Züchtungsläufen ohne elektrischen Strom hingegen sind aufgrund der geringen Kantenlängen die Charakterisierungsmöglichkeiten beschränkt.

Die strukturelle Qualität ist an den Halbwertsbreiten der Rockingkurven zu erkennen (Kap. 5.3.2). Die bei Stromfluß gezüchteten Einkristalle besitzen eine Mosaizität von 0.06-0.07°. Diese ist vergleichbar mit in der Literatur veröffentlichten Messungen an qualitativ sehr hochwertigen Einkristallen [Liang u. a., 1998; Yakhou u. a., 2000]. Publierte Rockingkurven an qualitativ schlechteren Einkristallen weisen eine deutlich höhere Halbwertsbreite von größer 0.2° auf [Abell u. a., 1989]. Bei den Untersuchungen zeigt sich, daß die Mosaizität in der kristallographischen (010)-Ebene geringfügig größer ist als in der (001)-Ebene. Verantwortlich dafür könnten Unordnungseffekte bei der Sauerstoffeinlagerung in den CuO-Ketten der unterdotierten Kristalle sein, die zu einer Modulation der Gitterabstände in b-Richtung führen. Aus der Bestimmung der Halbwertsbreite der Rockingkurven der a/b-c-Flächen ließe sich demnach auf den Sauerstoffordnungsgrad schließen.

Eine hohe Kristallinität ist ebenfalls bei der Charakterisierung durch Channeling-Muster festzustellen (Kapitel 5.3.4). Channeling-Muster an oxidischen Verbindungen zu gewinnen ist im allgemeinen schwierig. Entsprechende Versuche an (VO)₂P₂O₇ und La_{1-x}Sr_xMnO₃ blieben erfolglos [Sterzel, 2000]. In der Literatur sind Channeling-Muster bisher nur an einkristallinen Bereichen polykristalliner YBa₂Cu₃O_{7-x}-Pulverproben veröffentlicht [Verhoeven und Gibson, 1988; Verhoeven u. a., 1988]. Die Channeling-Muster von Kristallen der vorliegenden Arbeit zeigen scharfe Linien. Zur Gegenüberstellung werden Channeling-Muster an Einkristallen gemessen, die nach dem slow-cooling-Verfahren aus ZrO₂-

Tiegeln gezüchtet worden sind [Steinbach, 1993]. Die Liniensignatur ist grober und unschärfer als bei den Kristallen zuvor. Das gleiche gilt bei einem Vergleich mit publizierten Channeling-Mustern. Die Kristallstruktur der in dieser Arbeit hergestellten Kristalle besitzt folglich an der Oberfläche eine hohe Perfektion. Die Existenz von Oxid- oder Korrosionsschichten kann ausgeschlossen werden.

Die strukturelle Qualität wird untermauert durch das polarisationsoptische Erscheinungsbild. Im polarisierten Licht sind feine, sich nicht überschneidende Linien zu erkennen, die durch ein Verzwilligen in der (110)-, bzw. (-110)-Ebene beim Übergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase entstehen. Ein Pinning der Zwillingsgrenzen, das sich in einem Überschneiden der Linien äußert, liegt nicht vor. Die Linienstruktur weist daher auf eine niedrige Defekt- und Einschlußdichte hin, die sich ins Kristallinnere fortsetzt (Kap. 5.3.3).

Gestützt wird diese Aussage auch durch die Resultate der Entzwilligungsversuche, die zum Abschluß diskutiert werden sollen. Die zum Entzwilligen benötigten Druck- und Temperaturwerte ($7-8 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ bei $200-280^\circ\text{C}$) liegen deutlich unterhalb der in der Literatur publizierten Werte. Die Entzwilligungsparameter dieser Arbeit sind in Tabelle 6.3 Literaturdaten gegenübergestellt. In den zitierten Arbeiten sind die entzwilligten Kristalle von der Größe her kleiner oder vergleichbar mit denjenigen dieser Arbeit.

P [$10^7 \cdot \text{N/m}^2$]	T [$^\circ\text{C}$]	Referenz
6.3	300	Voronkova und Wolf [1993]
5.9	420	
5	550	Gagnon u. a. [1994] Kokkaliaris u. a. [1999a]
1	450	Lin u. a. [1992]
1	300	Liang u. a. [2000]
0.7-0.8	200-280	diese Arbeit

Tabelle 6.3: Entzwilligungsparameter dieser Arbeit und Daten aus der Literatur

Das Entzwilligen beruht auf der Umlagerung von Sauerstoffatomen innerhalb der Kettenebenen. Bestimmend für die Platzbesetzung durch die Sauerstoffatome ist neben dem ausgeübten Druck auch Temperatur und Kristallqualität. So ist in der Umgebung von Kristallfehlern die Bewegung der Atome erschwert. Dies führt zu einem Pinning der Zwillings Ebenen. Die für die Bewegung der Zwillingsgrenzen beim Entzwilligungsvorgang benötigte Kraft in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur erlaubt daher eine qualitative Aussage über die Defektdichte im Kristall. Die im Vergleich zu Literaturdaten geringen Druck- und Temperaturwerte sind Anzeichen für eine niedrigere Defektdichte der gezüchteten Kristalle.

Bei der Kristallzüchtung sind neben hochreinen Ausgangsmaterialien (99.999% Reinheit) dichtgesinterte Tiegel aus BaZrO_3 -Keramik und erstmals ein Ankeimstab aus einkristallinem BaZrO_3 verwendet worden. Da BaZrO_3 durch den Flux nicht weiter korrodiert wird, findet keine Verunreinigung der Schmelze durch Ionen des Tiegelmaterials sowie durch zusätzliche Sinterhilfsmittel statt. Dies läßt neben dem hohen Grad an struktureller Perfektion, der bei Einschlüssen und Verunreinigungen nicht erreichbar ist, auf eine hohe chemische Reinheit der Kristalle schließen.

Die strukturelle Qualität ist erstaunlich angesichts der hohen Wachstumsgeschwindigkeiten (Kap.6.3.1). Qualitätseinbußen aufgrund zu langsamer Transportprozesse, z.B. in Form von Wachstumsspiralen, Einschlüssen oder hohen Aspektverhältnissen, sind bei diesen Kristallen trotz des schnellen Wachstums nicht festzustellen. Dies kann auf die in Kapitel 6.3.1 diskutierten verbesserten Wachstumsbedingungen bei Stromfluß zurückgeführt werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine neue Methode zur Verbesserung der Kristallzüchtung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ vorgestellt. Ein elektrischer Strom durch die Schmelzlösung erlaubt, die Wachstumsgeschwindigkeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristallen wesentlich zu erhöhen.

Im Rahmen einer systematischen Untersuchung wird der Einfluß des Stroms auf die Phasenbildung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ untersucht. Dazu werden erstmals differenzthermoanalytische Messungen unter Stromfluß durchgeführt.

Untersucht werden Zusammensetzungen aus dem $\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -Fluxsystem und aus dem $\text{YO}_{1.5}/\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ -System. Es kann nachgewiesen werden, daß ein elektrischer Gleichstrom eine Inhomogenität der Schmelzzusammensetzung bewirkt [Aigner u. a., 1999]. Dies kann auf eine Beeinflussung des $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ -Verhältnisses in der Schmelze durch Verschiebung des Redoxgleichgewichts $\text{Cu(II)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)}$ zurückgeführt werden.

Mit der Beeinflussung des $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ -Verhältnisses ist eine verringerte Kriech- tendenz des Ba-Cu-O-Flux gekoppelt. Damit in Zusammenhang steht ein eben- falls veränderter Materialtransport. Dieser führt zu einer vermehrten Erstarrung von Schmelze an der Anode. Untersuchungen an stromkonstant abgeschiedenen Dickschichten bestätigen diese Ergebnisse. Die Experimente an Dickschichten ze- igen darüberhinaus, daß die Phasenbildung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ an der Anode be- vorzugt ist.

Beim Kristallwachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ begrenzt die geringe Yttriumkon- zentration des primären Kristallisationsfeldes und der Yttriumantransport zur Wachstumsfront die Wachstumsgeschwindigkeit. Die in dieser Arbeit be- schriebenen Untersuchungen ergeben, daß durch den elektrischen Strom der Yttriumantransport zur Anode verbessert wird, sowie über eine Änderung des $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ -Verhältnisses die Yttriumlöslichkeit bei der Anode erhöht wird. Diese grundlegenden Ergebnisse werden auf die Züchtung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ - Einkristallen angewendet. Dazu wird ein klassisches Top-Seeded-Solution- Growth-(TSSG-)Verfahren so modifiziert, daß der Keim bzw. der Ankeimstab als

Anode geschaltet werden kann. Zur Vermeidung von Verunreinigung der Schmelze und der wachsenden Kristalle wird einkristallines BaZrO_3 , ein gegenüber der korrosiven Schmelze inertes Material, als Ankeimstab verwendet. Aus demselben Grund wird aus dichtgesinterten BaZrO_3 -Keramiktiegeln gezüchtet.

Mit dem stromunterstützten TSSG-Verfahren wird Kristallzüchtung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ erstmals unter Stromfluß durchgeführt. Im Vergleich zu stromlosem Wachstum werden dadurch bis zu fünffach höhere Wachstumsgeschwindigkeiten erreicht. Mit erzielbaren Wachstumsgeschwindigkeiten von $20 \mu\text{m/h}$ wachsen bei verhältnismäßig geringen Ausgangspulvermengen innerhalb von ein bis zwei Tagen dicke, isometrische Kristalle mit Kantenlängen bis 1.5 mm. Die Kristalle sind freistehend gewachsen und wegen der verhältnismäßig hohen Kristalldicke leicht für verschiedene Charakterisierungsverfahren zu präparieren.

Das verbesserte Wachstum kann auf zwei Einwirkungen zurückgeführt werden. Zum einen wird bei Stromfluß der Yttrium-Antransport zur Anode, d.h. zur Phasengrenze verbessert. Daneben wird durch Stromfluß über die Verschiebung des Redoxreaktionsgleichgewichts $\text{Cu(II)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)}$ die Yttrium-Löslichkeit an der Anode erhöht. Eine verminderte Kriechtendenz bei Stromfluß, die ansonsten durch Tiegelselbstentleerung die Züchtungsdauer begrenzt, ist weiterhin günstig für die Kristallzüchtung. Mit der stromunterstützten TSSG-Methode liegt damit eine neue Methode zur Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit bei der Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristallen vor.

Aufgrund der hohen Wachstumsgeschwindigkeit in c-Richtung entstehen makroskopische a/b-c-Flächen, die anschließend charakterisiert werden können. Weiterhin lassen sich die Kristalle für physikalische Messungen entlang der a- und b-Achse entzwilligen. Die benötigten Druck- und Temperaturwerte sind niedriger als alle bisher veröffentlichten Literaturdaten. Dies belegt - wie die übrigen Charakterisierungsexperimente - die hohe strukturelle Qualität der Kristalle.

Der hohe Grad an struktureller Perfektion ist bei den kurzen Züchtungsdauern ungewöhnlich und bestätigt die günstigen Auswirkungen des elektrischen Stroms während der Phasenbildung. Neben der Verwendung von korrosionsbeständigem Tiegel- und Stabmaterial ist die hohe Perfektion auf verbesserte Transportprozesse bei der Phasenbildung unter Stromdurchgang zurückzuführen.

Literaturverzeichnis

- [Abell u. a. 1989] ABELL, J.S. ; DARLINGTON, C.N.W. ; DRAKE, A. ; HOLLIN, C.A. ; FORGAN, E.M. ; O'CONNOR, D.A. ; SUTTON, S.D.: Growth and Characterisation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals. In: *Physica C* 162-164 (1989), S. 909
- [Ahn u. a. 1990] AHN, B.T. ; LEE, V.Y. ; BEYERS, R. ; GÜR, T.M. ; HUGGINS, R.A.: Quaternary phase relations near $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ at 850°C in reduced oxygen pressures. In: *Physica C* 167 (1990), S. 529
- [Aigner u. a. 1999] AIGNER, M.-L. ; RITTER, F. ; ASSMUS, W.: Influence of an electric current on the crystallization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in $\text{BaO}/\text{CuO}/\text{CuO}_{0.5}$ flux melts. In: *J. Low Temp. Phys.* 117 (1999), Nr. 3/4, S. 699
- [Asaoka u. a. 1993] ASAOKA, H. ; TAKEI, H. ; IYE, Y. ; TAMURA, M. ; KINOSHITA, M. ; TAKEYA, H.: Growth of Large Isometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Single Crystals from Coexisting Region of Solid with Melt in Y_2O_3 Crucibles. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993), S. 1091
- [Assmus und Schmidbauer 1993] ASSMUS, W. ; SCHMIDBAUER, W.: Crystal Growth of HTSC materials. In: *Supercond. Sci. Technol.* 6 (1993), S. 555
- [Barilo u. a. 1992] BARILO, S.N. ; GES, A.P. ; GURETSKII, S.A. ; ZHIGUNOV, D.I. ; ZUBETS, A.V. ; IGNATENKO, A.A. ; IGUMENTSEV, A.N. ; LOMAKO, I.D. ; LUGINETS, A.M. ; YAKIMOVICH, V.N. ; KUROCHKIN, L.A. ; MARKOVA, L.V. ; KROT, O.I.: Growth of bulk single crystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ from a new type of crucible. In: *J. Cryst. Growth* 119 (1992), S. 403
- [Barilo u. a. 1999] BARILO, S.N. ; SHIRYAEV, S.V. ; GATALSKAYA, V.I. ; ZHIGUNOV, D.I. ; PUSHKAREV, A.V. ; FEDOTOVA, V.V. ; SZYM CZAK, H. ; SZYM CZAK, R. ; BARAN, M. ; LYNN, J.W. ; ROSOV, N. ; SKANTHAKUMAR, S.: A new method for growing $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ single crystals and investigation of their properties. In: *J. Cryst. Growth* 198/199 (1999), S. 636
- [Baumgarten 1997] BAUMGARTEN, C.: *Herstellung und Charakterisierung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Sinterstäben*, Physikalisches Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Diplomarbeit, 1997

- [Bednorz und Müller 1986] BEDNORZ, J.G. ; MÜLLER, K.A.: Possible High T_C Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. In: *Z. Phys. B* 64 (1986), S. 189
- [Bhattacharya u. a. 1992] BHATTACHARYA, R.N. ; PARILLA, P.A. ; NOUFI, R. ; ARENDT, P. ; ELLIOT, N.: YBaCuO and TlBaCaCuO Superconductor Thin Films via an Electrodeposition Process. In: *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992), Nr. 1, S. 67
- [Bockris und Dražić 1972] BOCKRIS, J.O'M. ; DRAŽIĆ, D.M.: *Electro-Chemical Science*. 1972
- [Boutellier u. a. 1989] BOUTELLIER, R. ; SUN, B.N. ; SCHEEL, H.J. ; SCHMID, H.: Flux separation in crystal growth of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. In: *J. Cryst. Growth* 96 (1989), S. 465
- [Casalta u. a. 1996] CASALTA, H. ; SCHLEGER, P. ; HARRIS, P. ; LEBECH, B. ; ANDERSEN, N.H. ; LIANG, R. ; DOSANJH, P. ; HARDY, W.N.: Neutron-scattering determination of the structural parameters versus oxygen content of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ single crystals. In: *Physica C* 258 (1996), S. 321
- [Clem 1998] CLEM, J.R.: Anisotropy and two-dimensional behaviour in the high-temperature superconductors. In: *Supercond. Sci. Technol.* 11 (1998), S. 909
- [Daniele 1975] DANIELE, J.J.: Peltier-induced LPE and composition stabilization of GaAlAs. In: *Appl. Phys. Lett.* 27 (1975), Nr. 7, S. 373
- [Darlington u. a. 1988] DARLINGTON, C.N.W. ; O'CONNOR, D.A. ; HOLLIN, C.A.: Preparation of superconducting crystals of YBCO. In: *J. Cryst. Growth* 91 (1988), S. 308
- [Dogan 2000] DOGAN, S.: *Optimierung der Züchtung von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Einkristallen*, Physikalisches Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Diplomarbeit, 2000
- [Eggenhöffner u. a. 1997] EGGENHÖFFNER, R. ; TUCCIO, A. ; MASINI, R. ; DIASPRO, A. ; LEPORATTI, S. ; ROLANDI, R.: Oriented $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thick films grown by cryoelectrophoretic deposition. In: *Supercond. Sci. Technol.* 10 (1997), S. 142
- [Einarsrud u. a. 1997] EINARSRUD, M. ; MOE, A.M.M. ; JULSRUD, S.: Growth and characterisation of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ high T_C superconducting crystals. In: *J. Crystal Growth* 182 (1997), S. 363
- [Elizabeth u. a. 1992] ELIZABETH, Suja ; DHANARAJ, G. ; BHAT, S.V. ; BHAT, H.L.: Growth and extraction of flux free YBCO crystals. In: *J. Cryst. Growth* 121 (1992), S. 531

- [Elwell und Scheel 1975] ELWELL, D. ; SCHEEL, H.: *Crystal Growth from High Temperature Solutions*. London : Academic Press, 1975
- [Emel'chenko u. a. 1991] EMEL'CHENKO, G.A. ; ABROSIMOV, N.V. ; BAZHENOV, A.V. ; MASALOV, V.M. ; ZHOKHOV, A.A. ; KONNOVICH, P.A. ; LOGVENOV, G.Y. ; KHASANOV, S.S.: In: *IEEE Transactions on Magnetics* 27 (1991), S. 1146
- [Erb u. a. 1993] ERB, A. ; BIERNATH, T. ; MÜLLER-VOGT, G.: YBa₂Cu₃O_{7-x}-BaCuO₂-CuO: investigations on the phase diagram and growth of single crystals: I. The system BaCuO₂-CuO_x. In: *J. Cryst. Growth* 132 (1993), S. 389
- [Erb u. a. 1994] ERB, A. ; TRAULSEN, T. ; MÜLLER-VOGT, G.: YBa₂Cu₃O_{7-x}-BaCuO₂-CuO: investigation on the phase diagram and growth of single crystals: II. In: *J. Cryst. Growth* 137 (1994), S. 487
- [Erb u. a. 1995] ERB, A. ; WALKER, E. ; FLÜKIGER, R.: BaZrO₃: the solution for the crucible corrosion problem during the single crystal growth of high-T_C superconductors. In: *Physica C* 245 (1995), S. 245
- [Erb u. a. 1996] ERB, A. ; WALKER, E. ; FLÜKIGER, R.: The use of BaZrO₃ crucibles in crystal growth of the high-T_C superconductors; Progress in crystal growth as well as in sample quality. In: *Physica C* 258 (1996), S. 9
- [Erb u. a. 1997] ERB, A. ; WALKER, E. ; GENOUD, J.-Y. ; FLÜKIGER, R.: 10 years of crystal growth of the 123- and 124- high-T_C superconductors: From Al₂O₃ to BaZrO₃, Progress in crystal growth and sample quality and its impact on physics. In: *Physica C* 282-287 (1997), S. 459
- [Feisst und Räuber 1983] FEISST, A. ; RÄUBER, A.: The influence of growth parameters and electrical fields on the distribution coefficient of Chromium in LiNbO₃. In: *J. Cryst. Growth* 63 (1983), S. 337
- [Fischer 1979] FISCHER, K.: Cryoscopic Investigation of Lead Oxide Mixtures with Garnet Forming Oxides, Garnet, and Related Oxide Compounds. In: *Kristall und Technik* 14 (1979), Nr. 7, S. 835
- [Fischer u. a. 1993] FISCHER, K. ; CHEBOTAEV, N.M. ; NAUMOV, S.: Isothermal crystal growth of YBa₂Cu₃O_{7-x} in BaO/CuO/CuO_{0.5} flux melts at reduced oxygen partial pressures. In: *J. Cryst. Growth* 132 (1993), S. 444
- [Fischer u. a. 1979a] FISCHER, K. ; LINZEN, D. ; SINN, E.: On the Structure of Oxidic High Temperature Solutions Used for the Growth of LPE Garnet Films. In: *phys. stat. sol. (a)* 55 (1979), S. K75
- [Fischer u. a. 1981] FISCHER, K. ; LINZEN, D. ; SINN, E. ; BORNMANN, S.: Equilibrium Reactions in Oxidic High Temperature Solutions used for Liquid Phase Epitaxy of Garnets. In: *J. Cryst. Growth* 52 (1981), S. 729

- [Fischer u. a. 1979b] FISCHER, K. ; LINZEN, D. ; SINN, E. ; STIEFF, H. ; VOIGT, F.: Transport Coefficients and Structural Principles of PbO-Ga₂O₃ Melt. In: *Kristall und Technik* 14 (1979), Nr. 12, S. 1521
- [Freudenberger 1996] FREUDENBERGER, Jens: *Züchtung und Charakterisierung des Hochtemperatursupraleiters Ba_{1-x}K_xBiO₃*, Physikalisches Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Diplomarbeit, 1996
- [Frieling 1994] FRIELING, Thomas: *Züchtung von YBa₂Cu₃O_{7-x}-Einkristallen mit hoher Wachstumsrate über das Lösungstransportverfahren*, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Dissertation, 1994
- [Gagnon u. a. 1994] GAGNON, R. ; LUPIEN, C. ; TAILLEFER, L.: T² dependence of the resistivity in the Cu-O chains of YBa₂Cu₃O_{6.9}. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), Nr. 5, S. 3458
- [Gagnon u. a. 1991] GAGNON, R. ; OUSSENA, M. ; AUBIN, M.: Growth of large YBa₂Cu₃O_{7-x} crystals in the presence of a temperature gradient. In: *J. Cryst. Growth* 114 (1991), S. 186
- [Gemmell 1974] GEMMELL, D.S.: Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals. In: *Rev. Mod. Phys.* 46 (1974), Nr. 1, S. 129
- [Gerhold u. a. 1997] GERHOLD, S. ; AIGNER, M.-L. ; ASSMUS, W.: BaZrO₃: Skull-melting, characterisation and interactions with YBa₂Cu₃O_{7-x}. In: *Physica C* 282-287 (1997), S. 719
- [Gold 1963] GOLD, L.: The Electric Field Contribution to Impurity Distribution in the Crystal Growth Process. In: *Japan. J. Appl. Phys.* 2 (1963), S. 131
- [Gömöry 1997] GÖMÖRY, F.: Characterization of high-temperature superconductors by AC susceptibility measurements. In: *Supercond. Sci. Technol.* 10 (1997), S. 523
- [Görnert u. a. 1993] GÖRNERT, P. ; FISCHER, K. ; DUBS, C.: On the flux growth and some properties of superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x} single crystals and LPE films. In: *J. Cryst. Growth* 128 (1993), S. 751
- [Hamann und Vielstich 1998] HAMANN, C.H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. WILEY-VCH, 1998
- [Hein u. a. 1989] HEIN, M. ; MÜLLER, G. ; PIEL, H. ; PONTO, L. ; BECKS, M. ; KLEIN, U. ; PEINIGER, M.: Electrophoretic deposition of textured YBa₂Cu₃O_{7-x} films on silver substrates. In: *J. Appl. Phys.* 66 (1989), Nr. 12, S. 5940

- [Herring 1954] HERRING, C.: Theory of the Thermoelectric Power of Semiconductors. In: *Phys. Rev.* 96 (1954), S. 1163
- [Holleman und Wiberg 1995] HOLLEMAN, A.F. ; WIBERG, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin · New York : Walter de Gruyter, 1995
- [Hong u. a. 1999] HONG, J.-O. ; TELLER, O. ; MARTIN, M. ; YOO, H.-I.: Demixing of mixed oxide (A,B)O in an oxygen potential gradient: numerical solution of the time evolution of the demixing process. In: *Sol. St. Ionics* 123 (1999), S. 75
- [Hoyer u. a. 1992] HOYER, W. ; NEUMANN, H. ; WOBST, M.: Structure Investigation on Liquid Tellurium by X-Ray and Neutron Scattering. In: *Z. Naturforsch.* 47a (1992), S. 833
- [Jorgensen u. a. 1990] JORGENSEN, J.D. ; VEAL, B.W. ; PAULIKAS, A.P. ; NOWICKI, L.J. ; CRABTREE, G.W. ; CLAUS, H. ; KWOK, W.K.: Structural properties of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), Nr. 4, S. 1863
- [Kim und Gaskell 1994] KIM, J.S. ; GASKELL, D.R.: Stability Diagram for the System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994), Nr. 3, S. 753
- [Kokkaliaris u. a. 1999a] KOKKALIARIS, S. ; DELIGIANNIS, K. ; OUSSENA, M. ; ZHUKOV, A.A. ; GROOT, P.A.J. de ; GAGNON, R. ; TAILLEFER, L.: Effect of oxygen stoichiometry on the out-of-plane anisotropy of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals near optimal doping. In: *Supercond. Sci. Technol.* 12 (1999), S. 690
- [Kokkaliaris u. a. 1999b] KOKKALIARIS, S. ; GORDEEV, S.N. ; GROOT, P.A.J. de ; GAGNON, R. ; TAILLEFER, L. ; HENRY, P.F. ; WELLER, M.T.: Peak effect and oxygen ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals. In: *Physica C* 320 (1999), S. 161
- [Krabbes u. a. 1993] KRABBES, G. ; BIEGER, W. ; WIESNER, U. ; RITSCHEL, M. ; TERESIAK, A.: Isothermal Sections and Primary Crystallization in the Quasiternary $\text{YO}_{1.5}\text{-BaO-CuO}_x$ System at $p(\text{O}_2) = 0.21 \times 10^5$ Pa. In: *J. Solid State Chem.* 103 (1993), Nr. 2, S. 420
- [Krischner und Koppelhuber-Bitschnau 1994] KRISCHNER, H. ; KOPPELHUBER-BITSCHNAU, B.: *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*. Vieweg, 1994
- [Küpfer u. a. 2000] KÜPFER, H. ; WOLF, T. ; MEIER-HIRMER, R. ; ZHUKOV, A.A.: Peak effect and vortex phase diagram in twin-free $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals. In: *Physica C* 332 (2000), S. 80
- [Landolt-Börnstein 1960] LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Zahlenwerte und Funktionen*. Bd. II, 7. Teil. Springer Verlag, 1960

- [Lawrence und Eastman 1975] LAWRENCE, D.J. ; EASTMAN, L.F.: Electric current controlled Growth and Doping Modulation in GaAs Liquid Phase Epitaxy. In: *J. Cryst. Growth* 30 (1975), S. 267
- [Lay und Renlund 1990] LAY, K.W. ; RENLUND, G.M.: Oxygen Pressure Effect on the Y_2O_3 -BaO-CuO Liquidus. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990), Nr. 5, S. 1208
- [van de Leemput u. a. 1989] LEEMPUT, L.E.C. van d. ; BENTUM, P.J.M. van ; DRIESSEN, F.A.J.M. ; GERRITSEN, J.W. ; KEMPEN, H. van ; SCHREURS, L.W.M.: Morphology and surface topology of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ crystals; Theory and STM observations. In: *J. Cryst. Growth* 98 (1989), S. 551
- [Liang u. a. 1998] LIANG, R. ; BONN, D.A. ; HARDY, W.N.: Growth of high quality YBCO single crystals using $BaZrO_3$ crucibles. In: *Physica C* 304 (1998), S. 105
- [Liang u. a. 2000] LIANG, R. ; BONN, D.A. ; HARDY, W.N.: Preparation and X-ray characterization of highly ordered ortho-II phase $YBa_2Cu_3O_{6.50}$ single crystals. In: *Physica C* 336 (2000), S. 57
- [Liang u. a. 1992] LIANG, R. ; DOSANJH, P. ; BONN, D.A. ; BARR, D.J. ; CAROLAN, J.F. ; HARDY, W.N.: Growth and properties of superconducting YBCO single crystals. In: *Physica C* 195 (1992), S. 51
- [Licci u. a. 1988] LICCI, F. ; SCHEEL, H.J. ; BESAGNI, T.: Approach to Growth of free crystals of YBCO. In: *Physica C* 153-155 (1988), S. 431
- [Lin u. a. 1992] LIN, C.T. ; ZHOU, W. ; LIANG, W.Y. ; SCHÖNHERR, E. ; BENDER, H.: Growth of large and untwinned single crystal of YBCO. In: *Physica C* 195 (1992), S. 291
- [Lommel 1994] LOMMEL, B.: *Elektrokristallisation von Hoch- T_C -Supraleitern*, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Dissertation, 1994
- [Maggio-Aprile u. a. 1995] MAGGIO-APRILE, I. ; RENNER, C. ; ERB, A. ; WALKER, E. ; FISCHER, Ø.: Direct Vortex Lattice Imaging and Tunneling Spectroscopy of Flux Lines on $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), Nr. 14, S. 2754
- [Marshall u. a. 1993] MARSHALL, A. ; GRAY, T.J. ; WELLHÖFER, F. ; ABELL, J.S.: The influence of a zirconia environment on the melt processing of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. In: *Physica C* 210 (1993), S. 518
- [McCarroll u. a. 1999] MCCARROLL, W.H. ; RAMANUJACHARY, K.V. ; FAWCETT, I.D. ; GREENBLATT, M.: Electrical and Magnetic Properties of Strontium Substituted Lanthanum Manganate Perovskite Crystals Prepared Using Fused Salt Electrolysis. In: *J. Solid State Chem.* 145 (1999), S. 88

- [Moe 1995] MOE, A.M.M.: *Growth and characterisation of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ High T_C superconducting crystals*, Norges Tekniske Høgskole, Trondheim, Dissertation, 1995
- [Moler u. a. 1994] MOLER, K.A. ; BAAR, D.J. ; URBACH, J.S. ; LIANG, R. ; HARDY, W.N. ; KAPITULNIK, A.: Magnetic Field Dependence of the Density of States of $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ as Determined from the Specific Heat. In: *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994), S. 2744
- [Moler u. a. 1997] MOLER, K.A. ; SISSON, D.L. ; URBACH, J.S. ; BEASLEY, M.R. ; KAPITULNIK, A. ; BAAR, D.J. ; LIANG, R. ; HARDY, W.N.: Specific heat of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), S. 3954
- [Nakamura u. a. 1996] NAKAMURA, M. ; KRAUNS, C. ; SHIOHARA, Y.: Oxygen partial pressure dependence of the yttrium solubility in Y-Ba-Cu-O solution. In: *J. Mater. Res.* 11 (1996), Nr. 5, S. 1076
- [Nalbandyan 1989] NALBANDYAN, H.G.: Electric Phenomena at crystallization of ionic melts; Growth in electric fields. In: *J. Cryst. Growth* 98 (1989), S. 739
- [Namikawa u. a. 1994] NAMIKAWA, Y. ; EGAMI, M. ; SHIOHARA, Y.: Enlargement of YBCO Single Crystals by Crystal Pulling. In: *International Workshop on Superconductivity Kyoto/Japan* (1994), S. 595
- [Natarajan u. a. 1997] NATARAJAN, A. ; WANG, W. ; MA, E. ; BHATTACHARYA, R.N. ; KHAN-MALEK, C. ; PARANTHAMAN, M. ; MARTIN, P.M.: Electrodeposition of High- T_C Superconductor Material for Microsensor Fabrication. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 451 (1997), S. 401
- [Norton 1989] NORTON, M.L.: Electrodeposition of $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$. In: *Mat. Res. Bull.* 24 (1989), S. 1391
- [Nouruzi-Khorasani u. a. 1989] NOURUZI-KHORASANI, A. ; TAYLOR, K.N.R. ; BOSI, S.: The relationship between the twin structure and optical domains in single crystal $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. In: *J. Cryst. Growth* 98 (1989), S. 461
- [Oka u. a. 1999] OKA, A. ; KOYAMA, S. ; IZUMI, T. ; SHIOHARA, Y.: X-ray absorption study of oxygen configurations in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ single crystals annealed by two step heat treatments. In: *Physica C* 319 (1999), S. 249
- [Oka u. a. 1988] OKA, K. ; NAKANE, K. ; ITO, M. ; SAITO, M. ; UNOKI, H.: Phase-Equilibrium Diagram in the Ternary System Y_2O_3 -BaO - CuO. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988), Nr. 6, S. 1065
- [Ondoño-Castillo und Casañ-Pastor 1997] ONDOÑO-CASTILLO, S. ; CASAÑ-PASTOR, N.: Thermal and mechanical effects on the properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ deposits obtained by electrodeposition of precursors in presence of cyanide. In: *Physica C* 276 (1997), S. 251

- [Ondoño-Castillo u. a. 1994] ONDOÑO-CASTILLO, S. ; PEREZ, F. ; FUERTES, A. ; GÓMEZ-ROMERO, P. ; CASAN-PASTOR, N.: Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Deposits by Electrodeposition in Complexing Media. In: *Physica C* 235-240 (1994), S. 3411
- [Rao u. a. 1994] RAO, S.M. ; CHEN, K.M. ; LAW, K.S. ; SHEEN, S.R. ; CHEN, Y.F. ; WU, M.K. ; KHATTAK, C.P.: Influence of Ta doping on the growth and superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ crystals. In: *J. Cryst. Growth* 139 (1994), S. 190
- [Rian 1992] RIAN, G.: *A thermodynamic study of the phase stability regions in the system $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}_x$* , Norges Tekniske Høgskole, Trondheim, Dissertation, 1992
- [Ritter 2000] RITTER, F. *private Mitteilung*. 2000
- [SACP-System] SACP-SYSTEM. *Dokumentation Rasterelektronenmikroskop Zusatz*, LEO Elektronenmikroskopie GmbH
- [Sadowski und Scheel 1989] SADOWSKI, W. ; SCHEEL, H.J.: Reproducible growth of large free crystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. In: *J. Less-Comm. Met.* 150 (1989), S. 219
- [Samata u. a. 1997] SAMATA, H. ; KOMIYAMA, T. ; TSUBOI, S. ; NAGATA, Y. ; UCHIDA, T. ; OHTSUKA, M. ; LAN, M.D.: Electrochemical Crystal Growth of Superconducting Cuprates. In: *J. Phys. Chem. Solids* 58 (1997), Nr. 10, S. 1547
- [Scheel und Niedermann 1989] SCHEEL, H.J. ; NIEDERMANN, P.: Growth mechanisms of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ platelet crystals from STM/SEM investigations. In: *J. Cryst. Growth* 94 (1989), S. 281
- [Schmalzried u. a. 1979] SCHMALZRIED, H. ; LAQUA, W. ; LIN, P.L.: Crystalline Oxide Solid Solutions in Oxygen Potential Gradients. In: *Z. Naturforsch.* 34a (1979), S. 192
- [Schmid u. a. 1988] SCHMID, H. ; BURKHARDT, E. ; WALKER, E. ; BRIXEL, W. ; CLIN, M. ; RIVERA, J.-P. ; JORDA, J.-L. ; FRANÇOIS, M. ; YVON, K.: Polarized light and X-ray precession study of the ferroelastic domains of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. In: *Z. Phys. B-Condensed Matter* 72 (1988), S. 305
- [Schmidbauer 1992] SCHMIDBAUER, W.: *Kristallzüchtung und Strukturbildung: Erstarrungsfrontdynamik in hochschmelzenden, transparenten Systemen*, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Dissertation, 1992
- [Shang u. a. 1993] SHANG, S.X. ; WANG, H. ; SHENG, X.L.: Growth mechanism and crystal habit of $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (R = Y, Tm, Gd) single crystals. In: *J. Cryst. Growth* 129 (1993), S. 411

-
- [Shi u. a. 1998] SHI, J. ; BERGER, J.E. ; LING, X.S.: Growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -crystals with BaZrO_3 -coated alumina crucibles. In: *Physica C* 301 (1998), S. 215
- [Steinbach 1993] STEINBACH, St.-J.: *Züchtung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Einkristallen*, Physikalisches Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Diplomarbeit, 1993
- [Sterzel 2000] STERZEL, R. *private Mitteilung*. 2000
- [Sugiyama u. a. 1990] SUGIYAMA, K. ; NOMURA, K. ; WASEDA, Y. ; ANDONOV, P. ; KIMURA, S. ; SHIGEMATSU, K.: The Local Ordering of Molten LiNbO_3 by X-ray Diffraction. In: *Z. Naturforsch.* 45a (1990), S. 1325
- [Sun und Schmid 1990] SUN, B.N. ; SCHMID, H.: Surface morphology study of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ crystals grown from high temperature solutions. In: *J. Cryst. Growth* 100 (1990), S. 297
- [Tozer u. a. 1987] TOZER, S.W. ; KLEINSASSER, A.W. ; PENNEY, T. ; KAISER, D. ; HOLTZBERG, F.: Measurement of Anisotropic Resistivity and Hall Constant for Single-Crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), Nr. 15, S. 1768
- [Vanderah u. a. 1992] VANDERAH, T.A. ; LOWE-MA, C.K. ; BLISS, D.E. ; DECKER, M.W. ; OSOFSKY, M.S. ; SKELTON, E.F. ; MILLER, M.M.: Growth of near-free-standing $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -type crystals using a self-decanting flux method. In: *J. Cryst. Growth* 118 (1992), S. 385
- [Verhoeven und Gibson 1988] VERHOEVEN, J.D. ; GIBSON, E.D.: Determination of crystallographic orientation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ grains. In: *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988), Nr. 14, S. 1190
- [Verhoeven u. a. 1988] VERHOEVEN, J.D. ; GIBSON, E.D. ; CHUMBLEY, L.S. ; MCCALLUM, R.W. ; BAKER, H.H.: An electron channeling study of polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. In: *J. Appl. Phys.* 64 (1988), Nr. 2, S. 761
- [Voronkova und Wolf 1993] VORONKOVA, V.I. ; WOLF, Th.: Thermomechanical detwinning of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals under reduced oxygen partial pressure. In: *Physica C* 218 (1993), S. 175
- [Watanabe 1991] WATANABE, K.: An approach to the growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals by the flux method. In: *J. Cryst. Growth* 114 (1991), S. 269
- [Wolf u. a. 1989] WOLF, T. ; GOLDACKER, W. ; OBST, B. ; ROTH, G. ; FLÜKIGER, R.: Growth of thick $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals from Al_2O_3 crucibles. In: *J. Cryst. Growth* 96 (1989), S. 1010

- [Wolf 1996] WOLF, Th.: Crystal Growth mechanisms and growth anisotropy of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ crystals. In: *J. Cryst. Growth* 166 (1996), S. 810
- [Wu u. a. 1987] WU, M.K. ; ASHBURN, J.R. ; TORNG, C.J. ; HOR, P.H. ; MENG, R.L. ; GAO, L. ; HUANG, Z.J. ; WANG, Y.Q. ; CHU, C.W.: Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure. In: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), Nr. 9, S. 908
- [Yakhou u. a. 2000] YAKHOU, F. ; HENRY, J.-Y. ; BURLET, P. ; PLAKHTY, V.P. ; VLASOV, M. ; MOSHKIN, S.: Oxygen ordering and the 60 K plateau in the ortho-II phase of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($0.48 \leq x \leq 0.62$). In: *Physica C* 333 (2000), S. 146
- [Yamada und Shiohara 1993] YAMADA, Y. ; SHIOHARA, Y.: Continuous crystal growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ by the modified top-seeded crystal pulling method. In: *Physica C* 217 (1993), S. 182
- [Yao u. a. 1996] YAO, X. ; EGAMI, M. ; NAMIKAWA, Y. ; MIZOKOSHI, T. ; SHIOHARA, Y. ; TANAKA, S.: Improved growth of large YBCO single crystals. In: *J. Cryst. Growth* 165 (1996), S. 198
- [Zhang u. a. 1990] ZHANG, W. ; OSAMURA, K. ; OCHIAI, S.: Phase Diagram of the BaO-CuO Binary System. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 7 (1990), Nr. 73, S. 1958
- [Zherlitsyn 2000] ZHERLITSYN, S.: *Ultrasonic Measurements on twin-free $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -single crystals*. 2000. – in Arbeit
- [Zhokhov und Emel'chenko 1993] ZHOKHOV, A.A. ; EMEL'CHENKO, G.A.: Growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals on seeds by a modified top seeded solution growth (TSSG) technique. In: *J. Cryst. Growth* 129 (1993), S. 786
- [Ziq 2001] ZIQ, K.A.: Oxygen content and disorder effects on the critical current density in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. In: *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001), S. 30

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Aßmus möchte ich für die engagierte Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit danken. Kennzeichnend dafür sind viele Anregungen und konstruktive Diskussionen, die diese Arbeit begleitet haben, ohne den nötigen Freiraum für selbständiges, wissenschaftliches Arbeiten einzuschränken.

Herrn Dr. Franz Ritter möchte ich sehr für seine Unterstützung beim Umbau der DTA-Apparatur und bei den thermoanalytischen Untersuchungen, sowie für seinen kaum zu erschütternden Optimismus danken.

Für seine geduldige und verlässliche Unterstützung in allen technischen Fragen des Laboralltags und in manchen Notsituationen möchte ich Herrn K.-D. Luther danken. Darüberhinaus danke ich Dr. F. Büllesfeld und Dr. Chr. Gross, die mir über manche Hard- und Softwareprobleme tatkräftig hinweg geholfen haben. Dr. A. Langsdorf danke ich für die Einarbeitung in die Bedienung des Rasterelektronenmikroskops, auch für die Weitergabe vieler Tips und Tricks. Dr. Th. Wilke hat mich bei dem Einstieg in das Arbeitsgebiet der Hochtemperatursupraleiter vielfältig unterstützt, wofür ihm mein Dank gilt.

Stellvertretend für die Mitglieder der feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt möchte ich Herr H. Hassenpflug, B. Junk und A. Holzmann für die schnelle und gewissenhafte Ausführung der Arbeiten danken. Bei Frau I. Derlien bedanke ich mich herzlich für die prompte und freundliche Hilfe bei der Literaturrecherche. Außerdem möchte ich mich bei Frau J. Kurka für die Foto- und Zeichenarbeiten bedanken.

Insbesondere danke ich allen Mitgliedern des Kristall-Labors für die freundschaftliche und entspannte Arbeitsatmosphäre. Ich weiß den freundlichen Umgang, die vielen wissenschaftlichen und auch unwissenschaftlichen Gespräche und die daraus resultierenden lustigen Momente sehr zu schätzen, zu denen jeder einzelne beigetragen hat.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinem Bruder, sowie meinem Freund Jan Reich, für ihre „außer-physikalische“ und deshalb umso wichtigere Unterstützung.

Diese Arbeit wurde durch das BMBF (Förderkennzeichen 13N6659) und aus Mitteln des Sonderforschungsbereiches 252 der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name Maria-Louisa Aigner
Geburtsdatum 06.04.1971
Geburtsort Sydney
Familienstand ledig

Schulausbildung

1977 - 1981 Engelbert Humperdinck-Grundschule, Frankfurt am Main
1981 - 1990 Lessing-Gymnasium, Frankfurt am Main
23.6.1990 Abitur

Hochschulausbildung

10/90 - 3/96 Studium der Physik an der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main
5.11.1992 Vordiplom (Nebenfach Chemie)
9/93 - 3/94 Physikstudium an der University of Southampton, England
6/94 - 3/96 Diplomarbeit im Kristall- und Materialentwicklungslabor (Physikalisches Institut) der J.W. Goethe-Universität unter der Leitung von Prof. Dr. W. Aßmus,
Thema: „Züchtung und Charakterisierung des Kondoisolators CeNiSn“
26.3.1996 Diplom (Nebenfach Geophysik)
5/96 - dato Promotion im Kristall- und Materialentwicklungslabor (Physikalisches Institut) der J.W. Goethe-Universität unter der Leitung von Prof. Dr. W. Aßmus
Thema: „Einfluß eines elektrischen Stroms auf die Phasenbildung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ aus dem Ba-Cu-O-Flux“

Sonstiges

10/97 - 6/99 Aufbaustudium in Medizinischer Physik und Technik als Fernstudiengang an der Universität Kaiserslautern parallel zur Promotion