



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6033

**Untersuchungen zur  
Optimierung eines chemischen  
Prozesses für die Herstellung  
von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten**

**J. R. Binder**  
Institut für Materialforschung

Dezember 1997

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6033

Untersuchungen zur Optimierung eines  
chemischen Prozesses für die Herstellung von  
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten\*

Joachim R. Binder

Institut für Materialforschung

\*Vom Fachbereich Biologie/Chemie der Universität Osnabrück  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1997

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

0947-8620(200201)24:1:1-0

## Untersuchungen zur Optimierung eines chemischen Prozesses für die Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten

Der oxidische Supraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  wurde über verschiedene naßchemische Verfahren hergestellt, wobei die Acetylacetonate und Alkoholate von Yttrium, Barium und Kupfer sowie ein Heterometall-oxo-alkoholat eingesetzt wurden. Die thermische Zersetzung der metallorganischen Precursoren wurde unter dem Aspekt, den Prozeß zu optimieren, thermogravimetrisch und durch die Charakterisierung der Zersetzungsprodukte untersucht. Die gasförmigen Produkte konnten mit Hilfe der TGA-FTIR-Kopplung kontinuierlich erfaßt werden, die festen hingegen diskontinuierlich mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und FT-IR-Spektroskopie charakterisiert. Am Beispiel des Acetylacetonat-Precursors wurde der Einfluß der Atmosphäre auf die thermische Zersetzung umfassend dargestellt. Unter inerten Bedingungen entstand elementares Kupfer und Bariumcarbonat sowie geringe Anteile an kristallinem  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{BaY}_2\text{O}_4$ . Die Pyrolyse an Luft führte zur supraleitenden Phase. Die kritischen Temperaturen der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver von ca. 90 K wurden durch Magnetisierungsmessungen bestimmt. Über das optimierte Verfahren konnten c-Achsen-texturierte  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten auf (100)-orientierten  $\text{SrTiO}_3$ -Substraten hergestellt werden. Die supraleitenden Schichten zeigten bei  $T_{c,\text{onset}} = 90$  K eine sprungartige Widerstandsänderung mit einem  $\Delta T_c$  von 7 K.

## Investigations to optimize a chemical process for the preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films

Superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  materials were prepared by different chemical solution processes using the corresponding acetylacetonate and alkoxide as well as a heterometal oxo alkoxide. To optimize the process, the thermal decomposition of the organometallic precursor was investigated by thermogravimetical measurements and characterizing examinations of the decomposition products. The gaseous products were investigated continuously by TGA coupled FT-IR spectroscopy; the solid reaction products were examined by X-ray powder diffraction and FT-IR spectroscopy. The dependence of the surrounding atmosphere during decomposition was studied in detail on the decomposition of the acetylacetonate precursor. Elementary copper and barium carbonate were formed under inert conditions besides small amounts of crystallized  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{BaY}_2\text{O}_4$ ; pyrolysis in air led to the superconducting phase. Transition temperatures of about 90 K were measured by magnetization experiments. The optimized process allowed the preparation of c-axis orientated  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  layers on  $\text{SrTiO}_3$  (100) single-crystal substrates. The superconducting films exhibited a transition temperature of  $T_{c,\text{onset}} = 90$  K with a transition width of 7 K.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>1</b>	<b>Einführung in die Supraleitung</b>	<b>7</b>
1.1	Historischer Überblick . . . . .	7
1.2	Supraleitende Materialien . . . . .	10
1.3	Anwendungen der Supraleitung . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>13</b>
<b>II</b>	<b>Supraleitung</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>Charakteristische Eigenschaften</b>	<b>17</b>
3.1	Widerstandsfreier Stromtransport . . . . .	17
3.2	Supraleiter im Magnetfeld . . . . .	18
3.2.1	Supraleiter 1. Art . . . . .	19
3.2.2	Supraleiter 2. Art . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Das System Y-Ba-Cu-O</b>	<b>21</b>
4.1	Phasendiagramm . . . . .	21
4.2	Der oxidische Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . . . . .	22
<b>III</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>27</b>
<b>5</b>	<b>Ausgangsverbindungen</b>	<b>29</b>
5.1	Charakterisierung . . . . .	30
5.2	Untersuchung der thermischen Zersetzung . . . . .	33
5.2.1	Yttriumverbindungen . . . . .	34
5.2.2	Bariumverbindungen . . . . .	38
5.2.3	Kupfer(II)-verbindungen . . . . .	42

<b>6</b>	<b>YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-Pulver</b>	<b>47</b>
6.1	Aus Heterometall-oxo-alkoholaten . . . . .	48
6.2	Aus Metallalkoholaten . . . . .	51
6.3	Aus Metallacetylacetonaten . . . . .	57
6.3.1	Charakterisierung des Precursors . . . . .	57
6.3.2	Untersuchung der thermischen Zersetzung . . . . .	57
6.3.3	Physikalische Eigenschaften . . . . .	66
6.4	Optimierter Prozeß . . . . .	70
6.4.1	Charakterisierung des Precursors . . . . .	70
6.4.2	Untersuchung der thermischen Zersetzung . . . . .	70
6.4.3	Physikalische Eigenschaften . . . . .	73
<b>7</b>	<b>Supraleitende Dünnschichten</b>	<b>75</b>
<b>IV</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>81</b>
<b>8</b>	<b>Synthese</b>	<b>83</b>
8.1	Herstellung der Ausgangsverbindungen . . . . .	83
8.1.1	Metallalkoholate . . . . .	83
8.1.2	Metallacetylacetonate . . . . .	86
8.2	Herstellung von YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> . . . . .	86
8.2.1	Naßchemische Verfahren . . . . .	86
8.2.2	Pulver-Verfahren . . . . .	92
8.2.3	Thermische Behandlung . . . . .	93
<b>9</b>	<b>Herstellung der Dünnschichten</b>	<b>95</b>
<b>10</b>	<b>Angewandte Charakterisierungsmethoden</b>	<b>97</b>
<b>V</b>	<b>Schlußfolgerung</b>	<b>103</b>
<b>VI</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>
<b>VII</b>	<b>Anhang</b>	<b>117</b>
<b>A</b>	<b>FT-IR-Spektren</b>	<b>119</b>

---

<b>B Röntgenpulverdiffraktogramme</b>	<b>131</b>
<b>C FT-IR-Spektren der Zersetzungsgase</b>	<b>137</b>





# Teil I

## Einleitung



# 1. Einführung in die Supraleitung

Die Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter vor mehr als zehn Jahren löste weltweit hektische Forschungsaktivitäten auf der Suche nach neuen analogen Verbindungen aus. Innerhalb kürzester Zeit stand mit Yttrium-dibarium-trikupferoxid erstmals ein Supraleiter zur Verfügung, dessen Sprungtemperatur oberhalb des Siedepunkts von flüssigem Stickstoff lag. Flüssiger Stickstoff ist im Vergleich zu flüssigem Helium, das für die Kühlung der herkömmlichen Supraleiter erforderlich ist, um Größenordnungen preisgünstiger. Dadurch wurden nun Anwendungen interessant, die man lange Zeit für nicht wirtschaftlich gehalten hatte. Allerdings verhindern materialspezifische Probleme der oxidischen Supraleiter bislang den Durchbruch potentieller Anwendungen, so daß weiterhin eine Optimierung der Werkstoffe und Verfahren notwendig ist.

Blickt man zurück auf die Entwicklung der Supraleitung, so waren nach der Entdeckung dieses Phänomens mehr als 50 Jahre Grundlagenforschung erforderlich, bevor es gelang, die Supraleitung für technische Anwendungen zu nutzen.

## 1.1 Historischer Überblick

Im Jahre 1911 entdeckte der niederländische Physiker Heike Kamerlingh Onnes, daß der elektrische Widerstand des Quecksilbers sprunghaft auf nicht meßbare Werte absinkt, sobald die Probe unter 4,2 K gekühlt wird [1]. Er bezeichnete dieses neue Phänomen als *Supraleitfähigkeit*. Zuvor war es ihm gelungen, das Helium als letztes der Edelgase zu verflüssigen, und somit einen neuen Temperaturbereich in der Nähe des absoluten Nullpunkts zu erschließen.

In den folgenden Jahren konnte Onnes zeigen, daß auch andere metallische Elemente supraleitend werden können. So entdeckte er 1913 die Supraleitfähigkeit von Blei. Das Element Niob, dessen Übergang in den supraleitenden Zustand bei einer kritischen Temperatur von  $T_c = 9,2$  K stattfindet, besitzt die höchste Sprungtemperatur aller reinen Metalle [2].

Meissner und Ochsenfeld entdeckten 1933 eine weitere charakteristische Eigenschaft des supraleitenden Zustands: den perfekten Diamagnetismus. Sie beobachteten, daß bei Eintritt der Supraleitung ein magnetisches Feld aus dem Inneren einer Probe verdrängt wird [3]. Erst durch den sogenannten Meissner-Ochsenfeld-Effekt konnte der supraleitende Zustand als neue thermodynamische Phase betrachtet werden.

1935 stellten F. und H. London eine phänomenologische Theorie zur Beschreibung der Supraleitung auf [4]. Eine Erweiterung der Londonschen Theorie brachten Ginsburg und Landau 1950 hervor [5]. Im Jahre 1957 befaßte sich Abrikosov mit dem Verhalten der Supraleiter in einem äußeren Magnetfeld und entdeckte, daß man Supraleiter 1. Art und 2. Art unterscheiden kann [6]. Im selben Jahr entwickelten Bardeen, Cooper und Schrieffer eine mikroskopische Theorie der Supraleitung [7]. Die Grundlage dieser BCS-Theorie ist die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den quantisierten Gitterschwingungen, die bereits 1950 von Fröhlich [8] und Bardeen [9] unabhängig voneinander als Ursache für die Supraleitung vorgeschlagen wurde. Neue, für die Anwendung interessante Effekte, wie beispielsweise der Josephson-Effekt [10], waren die Folge des besseren Verständnisses der Supraleitung.

Auf dem experimentellen Gebiet wurden Supraleiter in den unterschiedlichsten Substanzgruppen gefunden, wobei die Supraleitung lange Zeit ein ausgesprochenes Tieftemperaturphänomen war. Die höchste erreichte Sprungtemperatur lag bei 23,2 K, die an einer dünnen Schicht der A15-Verbindung  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  gemessen wurde [11]. Der Durchbruch gelang Bednorz und Müller 1986 mit der Entdeckung der Supraleitungseigenschaften keramischer Kupferoxide. Sie fanden im System Ba-La-Cu-O eine Übergangstemperatur von  $T_c \sim 30$  K [12]. Daraufhin setzte eine sensationelle Entwicklung der kritischen Temperaturen ein, wie in Abb. 1-1 verdeutlicht wird.

Wenige Monate nach der Entdeckung von Bednorz und Müller wurde in einem ähnlichen System, La-Sr-Cu-O, eine weitere Erhöhung der Sprungtemperatur erreicht [13]. Bereits im Februar 1987 konnte erstmals Supraleitung bei Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs nachgewiesen werden. Wu et al. erhielten durch die Substitution des Lanthans durch Yttrium den Supraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , dessen Übergangstemperatur bei 93 K lag [14]. Noch höhere kritische Temperaturen wurden 1988 in den Systemen Bi-Sr-Ca-Cu-O ( $T_c = 110$  K) [15] und Tl-Ba-Ca-Cu-O ( $T_c = 125$  K) [16] erreicht, wobei im bismuthaltigen System zwei supraleitende Phasen existieren. Die derzeit höchste kritische Temperatur von  $T_c = 133$  K besitzt der Hochtemperatursupraleiter  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$  [17].

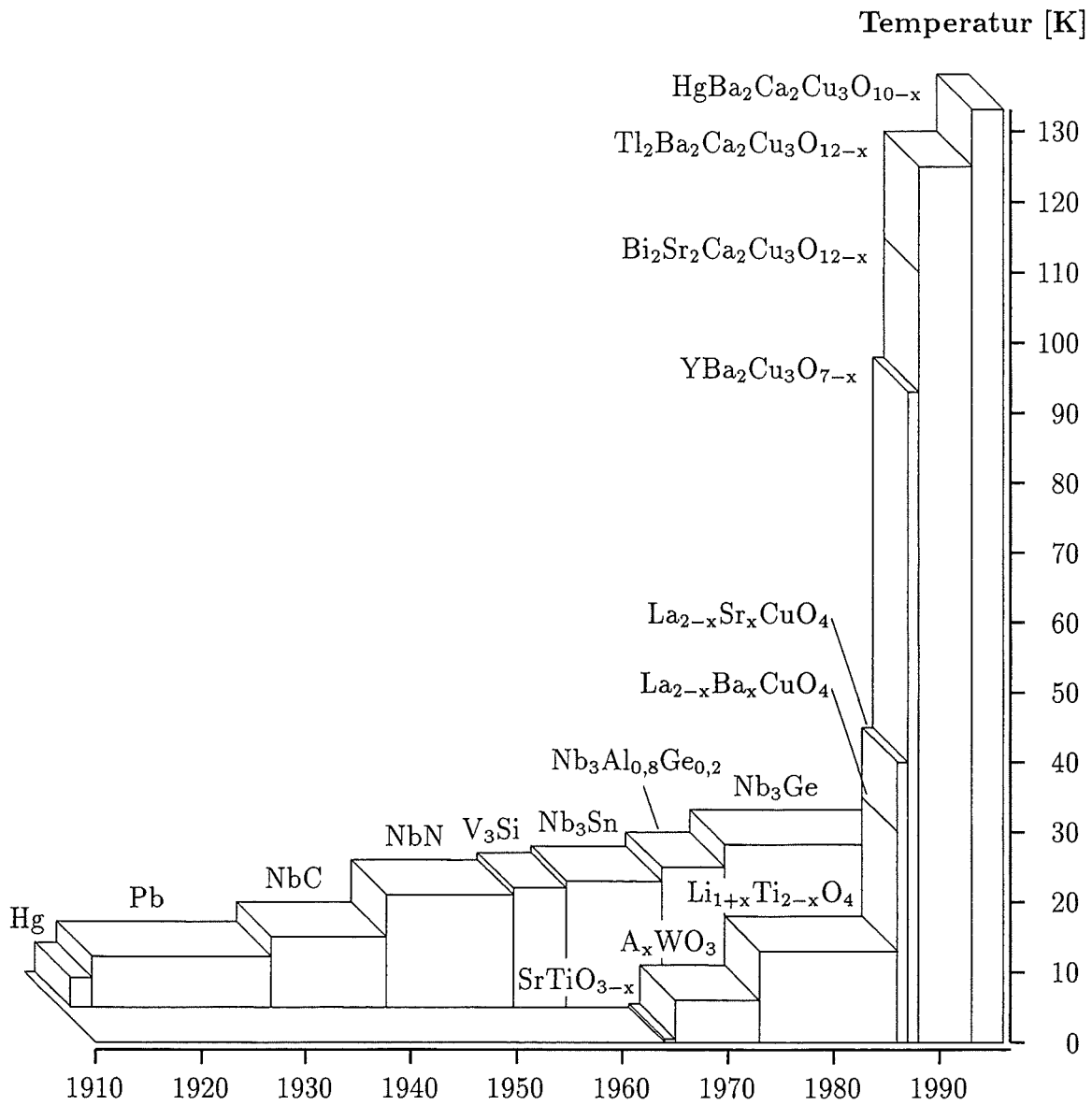


Abb. 1-1. Historische Entwicklung der kritischen Temperatur  $T_c$  von klassischen Supraleitern (hintere Reihe) und von oxidischen Supraleitern (vordere Reihe).

## 1.2 Supraleitende Materialien

Von den meisten metallischen Elementen ist heute eine supraleitende Phase bekannt, wobei einige Elemente nur in Hochdruckphasen supraleitend werden. Manche Metalle gehen bei unterschiedlichen Temperaturen, je nach Kristallstruktur, in den supraleitenden Zustand über. Die kritischen Temperaturen der metallischen Elemente liegen zwischen  $3,2 \cdot 10^{-4}$  K (Rhodium) und 9,2 K (Niob) [2].

Ein umfangreiches Gebiet der supraleitenden Materialien sind die weit über tausend supraleitenden Legierungen und Verbindungen, die in der Regel höhere Sprungtemperaturen besitzen als deren Elemente. Die kubisch raumzentrierte Verbindung NbTi ist aufgrund der günstigen kritischen Daten in den verschiedensten Anwendungen der Supraleitung weit verbreitet. Ein weiteres für die Anwendung interessantes Material ist die binäre Verbindung Nb<sub>3</sub>Sn, die zu der Gruppe der Supraleiter mit  $\beta$ -Wolframstruktur (Abb. 1-2) gehört. Die Anordnung der A-Atome in orthogonalen Ketten, die vermutlich für die besonderen Eigenschaften verantwortlich sind, ist typisch für diese Struktur. Ein Vertreter dieser Gruppe, Nb<sub>3</sub>Ge, wies lange Zeit die höchste kritische Temperatur auf.

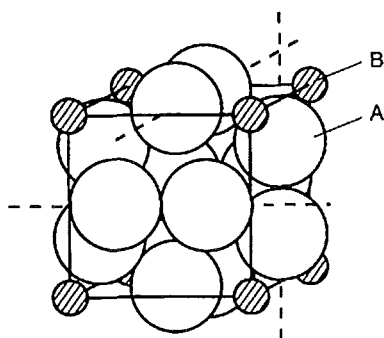


Abb. 1-2. Elementarzelle der  $\beta$ -Wolframstruktur (A15-Struktur) binärer Verbindungen A<sub>3</sub>B [2].

Chevrelphasensupraleiter sind ternäre Molybdänchalkogenide vom Typ M<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>, wobei M für eine Reihe von Metallen und X für S, Se oder Te steht. Die höchste Sprungtemperatur von T<sub>c</sub> = 15 K wird in PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> erreicht. Ungewöhnlich für einen klassischen Supraleiter ist das hohe kritische Magnetfeld von 60 Tesla [18].

Die Supraleitfähigkeit eines Kalium-dotierten Fullerits (K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>, T<sub>c</sub> = 19,3 K) und somit ein neuer Typ von Supraleiter wurde 1991 entdeckt. Die Fremdatome werden exohedral, d.h. außerhalb des Kohlenstoff-Käfigs, eingebaut. Durch die Dotierung mit anderen Alkali- oder Erdalkalimetallen läßt sich die Sprungtemperatur erhöhen. Die bisher höchste kritische Temperatur von T<sub>c</sub> = 48 K wurde in der Verbindung RbTl<sub>2</sub>C<sub>60</sub> gefunden [19].

Oxidische Supraleiter waren bereits vor der Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter bekannt [20]. Die wichtigsten, mit Ausnahme der supraleitenden Kupferoxide, sind in Tab. 1-1 aufgeführt. Die höchste Sprungtemperatur wird in der Verbindung  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$  erreicht, die jedoch erst nach den Hochtemperatursupraleitern entdeckt wurde [21]. Der am häufigsten auftretende Strukturtyp ist der Perowskit.

**Tab. 1-1.** Strukturtyp und kritische Temperatur oxidischer Supraleiter.

Strukturtyp	Verbindung	$T_c$ [K]
Perowskit	$\text{SrTiO}_{3-x}$	$\sim 0,3$ K
	$\text{A}_x\text{WO}_3$	2,9 - 7,7 K
	$\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{O}_3$	13 K
	$(\text{Ba}, \text{K})\text{BiO}_3$	29,8 K
Spinell	$\text{LiTi}_2\text{O}_4$	13 K
Kochsalz	TiO	2 K
	NbO	1,6 K

Weitere supraleitende Materialgruppen, wie Nichtoxid-Keramiken, organische Verbindungen oder das Palladium-Wasserstoff-System, verdeutlichen zusätzlich die Vielfalt supraleitender Materialien [2, 22].

### 1.3 Anwendungen der Supraleitung

Die prinzipiellen Anforderungen an ein supraleitendes Material sind neben der hohen Sprungtemperatur auch die Fähigkeit, hohe Transportströme zu tragen und in einem hohen äußeren Magnetfeld die Supraleitung nicht zu verlieren. Unter diesen Gesichtspunkten eignen sich für die technischen Anwendungen nur Supraleiter 2. Art (siehe Kapitel 3.2.2). Am häufigsten finden die Materialien NbTi und  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  in den verschiedenen Bereichen Verwendung. Die wichtigsten Einsatzgebiete der Supraleitung sind supraleitende Magnete, Kabel zur Energieübertragung und meßtechnische Anwendungen.

Sowohl in der Forschung (z.B. NMR-Spektroskopie oder Hochenergiephysik) als auch in der medizinischen Diagnostik (Kernspin-Tomographie) haben supraleitende Magnete in den letzten Jahren Anwendung gefunden. Sie zeichnen sich durch hohe Feldstärken und Homogenität aus. Forschungsbereiche, wie Kernfusion, magnetische



Energiespeicher oder Magnetbahnen, gehören zu den möglichen, zukünftigen Anwendungsgebieten supraleitender Magnete. Eine für den Einsatz in supraleitenden Magneten interessante Materialgruppe sind die Chevrelphasensupraleiter (siehe oben), die ein außergewöhnlich hohes kritisches Magnetfeld besitzen.

Die besonderen elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Supraleiter können auch für spezielle meßtechnische Anwendungen genutzt werden. Beispielsweise ist eine hochempfindliche Messung der Magnetfelder mit den supraleitenden Quanteninterferometern, sogenannten SQUIDs (Superconducting Quantum Interference Devices), möglich. Diese werden z.B. in der medizinischen Diagnostik verwendet, um die durch Gehirnaktivitäten erzeugten Magnetfelder zu kartographieren.

Die wesentlichen Anforderungen für die technische Anwendung bleiben für die Hochtemperatursupraleiter unverändert. Die massiven oxidischen Supraleiter können aber bisher nur relativ kleine Ströme verlustfrei transportieren. Desweiteren ergeben sich durch die mechanischen Eigenschaften dieser keramischen Werkstoffe zusätzliche Probleme. Die Sprödigkeit und Bruchempfindlichkeit verhindern eine zufriedenstellende Bearbeitung des Materials, so daß die Herstellung von Formkörpern und Drähten komplizierte Verfahren erfordert. Einen Ausweg stellen supraleitende Dünnschichten dar, deren Eigenschaften, wie z.B. Stromtragfähigkeit, die des massiven Materials deutlich übertreffen [23]. Zudem finden viele Entwicklungen im Bereich der Supraleitung auf der Basis dünner Schichten statt.

## 2. Zielsetzung

Auf dem Gebiet der Hochtemperatursupraleiter spielen dünne Schichten eine wichtige Rolle, da viele für die technische Nutzung interessante Anwendungen nur dann möglich werden bzw. sind, wenn die oxidischen Supraleiter in Form dünner orientierter Schichten hergestellt werden können. Im Prinzip kann die Schichtabscheidung dabei entweder über die Gasphase oder aus Lösung erfolgen. Sowohl mit den physikalischen als auch mit den chemischen Gasphasenverfahren, Physical Vapor Deposition bzw. Chemical Vapor Deposition, können supraleitende Dünnschichten auf monokristallinen Substraten reproduzierbar hergestellt werden. Bei Schichtdicken unter  $1\ \mu\text{m}$  weisen epitaktisch aufgewachsene  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Filme Stromtragfähigkeiten von mehr als  $10^6\ \text{A}/\text{cm}^2$  auf [24, 25]. Sollen jedoch große oder nicht planare Flächen beschichtet werden, so sind den oben erwähnten Beschichtungsverfahren Grenzen gesetzt.

Unter diesem Aspekt sollen im Rahmen der Dissertation naßchemische Beschichtungsverfahren zur Herstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Dünnschichten untersucht werden. Die sogenannten CSD-Verfahren, Chemical Solution Deposition, zeichnen sich dadurch aus, daß sie von der Geometrie des Substrats unabhängig sind und einen geringen apparativen Aufwand benötigen. Zudem stellt die homogene Elementverteilung in der Lösung einen weiteren Vorteil dar, weil dadurch einerseits multinäre Systeme leicht zugänglich und andererseits auch Dotierungen möglich sind. Prinzipiell können bei den CSD-Verfahren zwei Grenzfälle unterschieden werden (Abb. 2-1).

Auf der einen Seite steht der Solution-Sol-Gel-Prozeß, kurz auch als Sol-Gel-Prozeß bezeichnet, dessen Charakteristikum die chemischen Reaktionen in der Lösung sind. Durch Hydrolyse, Kondensation oder Aggregation entstehen kolloidal gelöste Partikel (Sol), die durch weitere Kondensationsreaktionen letztendlich zu einem Feststoff mit eingelagerten Solvensmolekülen (Gel) führen. Die Bildung der entsprechenden kristallinen Metalloxide erreicht man durch thermische Behandlung [26, 27]. Im Gegensatz hierzu finden beim zweiten Verfahren, dem sogenannten MOD-Prozeß (Metallo-Organic Decomposition), keine chemischen Reaktionen in der Lösung statt. Die Oxide werden durch die thermische Zersetzung der Ausgangsverbindungen gebildet [28, 29]. Den bei-

## Chemical Solution Deposition

Metallo-Organic Decomposition

Solution-Sol-Gel-Prozeß

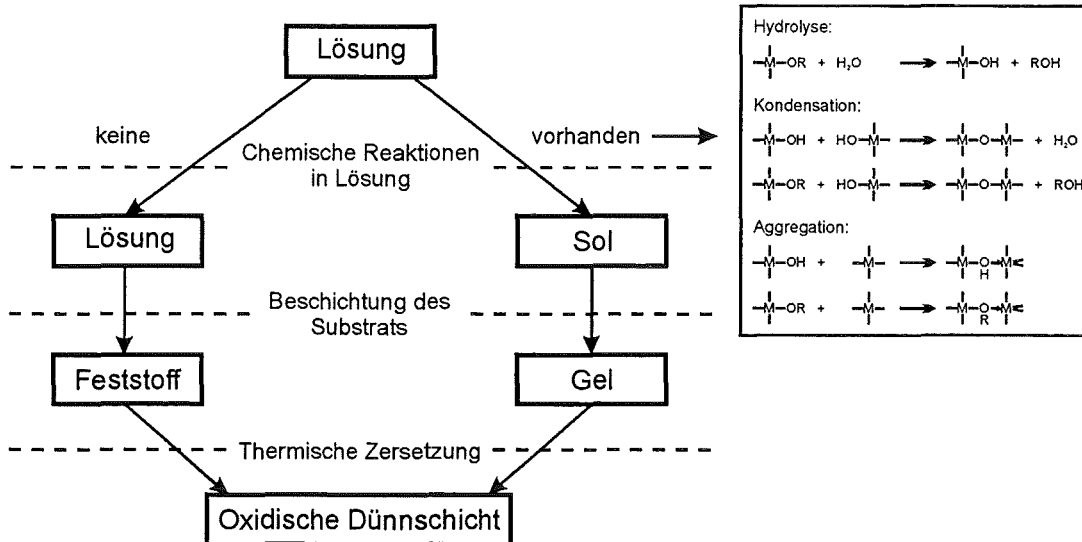


Abb. 2-1. Schematische Darstellung der CSD-Verfahren.

den CSD-Verfahren gemeinsam sind die Beschichtungsmethoden und die thermische Zersetzung zu den oxidischen Dünnschichten.

Aus chemischer Sicht kommt insbesondere der Pyrolyse der metallorganischen Vorstufen zu den oxidischen Supraleitern eine besondere Bedeutung zu, so daß Informationen über die Prozesse, die während der thermischen Zersetzung ablaufen, von großem Interesse sind. Basierend auf dem Hintergrund der chemischen Vorgänge kann eine Optimierung des Verfahrens erfolgen. Deshalb soll die Untersuchung der thermischen Zersetzung den Schwerpunkt der Dissertation bilden. Ziel der Untersuchungen ist die Entwicklung eines optimierten Verfahrens, mit dem die Herstellung von orientierten supraleitenden  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Dünnschichten über die Methode des Spin Coatings ermöglicht wird.

# Teil II

## Supraleitung



# 3. Charakteristische Eigenschaften

## 3.1 Widerstandsfreier Stromtransport

Der Begriff Supraleitung beschreibt das bei vielen Elementen, Legierungen und Verbindungen auftretende Phänomen, daß unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_c$  der elektrische Widerstand sprunghaft verschwindet. Diese Widerstandsänderung, die erstmals von Onnes an Quecksilber gemessen wurde [1], zeigt Abb. 3-1.

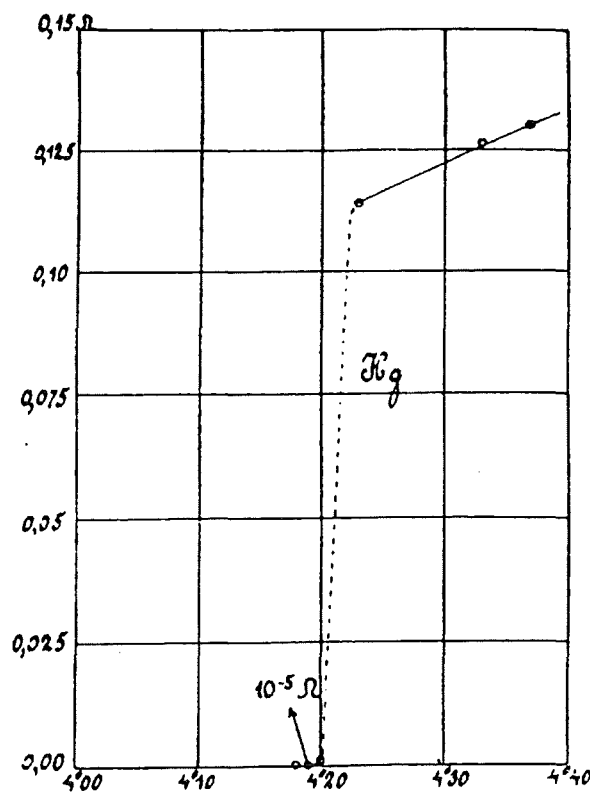


Abb. 3-1. Originaldiagramm zur Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von Quecksilber [30].

Der Wert des gemessenen elektrischen Widerstands liegt unter der Empfindlichkeitsgrenze der Meßanordnung, muß also nicht exakt null sein. Allerdings konnte gezeigt werden, daß in einem supraleitenden Ring einmal induzierte Ströme jahrelang ohne irgendeinen meßbaren Verlust fließen. Die Widerstandsänderung beim Übergang in den supraleitenden Zustand beträgt mindestens 14 Zehnerpotenzen [31] und somit scheint die Aussage, daß das Verschwinden des elektrischen Widerstands eine charakteristische Eigenschaft eines Supraleiters ist, gerechtfertigt zu sein.

### 3.2 Supraleiter im Magnetfeld

Ein supraleitendes Material zeigt neben dem widerstandsfreien Stromtransport eine zweite charakteristische Eigenschaft. Unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  wird ein schwaches äußeres Magnetfeld völlig aus dem Inneren der Probe verdrängt, unabhängig davon, ob das Feld vor oder nach dem Abkühlen unter die Sprungtemperatur angelegt wird. Somit kann der supraleitende Zustand als thermodynamische Phase betrachtet werden. Der perfekte Diamagnetismus der Supraleiter wird nach seinen Entdeckern Meissner-Ochsenfeld-Effekt (Abb. 3-2) genannt und ist für den Nachweis der Supraleitung eines neuen Materials genauso wichtig wie das Verschwinden des elektrischen Widerstands. An dieser Stelle ist noch anzumerken, daß analog zur Temperatur auch kritische Werte für die magnetische Induktion  $B_c$  und die Stromdichte  $j_c$  existieren, oberhalb denen die Supraleitung zusammenbricht.

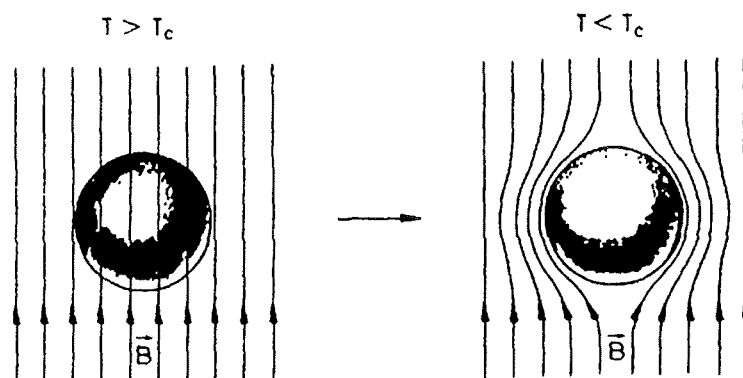


Abb. 3-2. Meissner-Ochsenfeld-Effekt: Verdrängung eines schwachen magnetischen Feldes aus dem Innern einer supraleitenden Probe [18].

### 3.2.1 Supraleiter 1. Art

Das Phasendiagramm eines Supraleiters 1. Art ist in Abb. 3-3 dargestellt. Unterhalb der Kurve  $B_c(T)$  ist der supraleitende Zustand thermodynamisch stabil. In diesem Bereich, den man als Meissner-Phase bezeichnet, wird ein äußeres Magnetfeld aus dem Supraleiter bis auf eine dünne Oberflächenschicht verdrängt. Überschreitet ein von außen angelegtes Magnetfeld einen für den Supraleiter charakteristischen kritischen Wert, so können die Feldlinien nicht mehr verdrängt werden und der Supraleiter geht in die Normal-Phase über. Dabei hängt das kritische Magnetfeld  $B_c$  von der Temperatur ab; je kleiner die absolute Temperatur desto höher ist das kritische Magnetfeld.

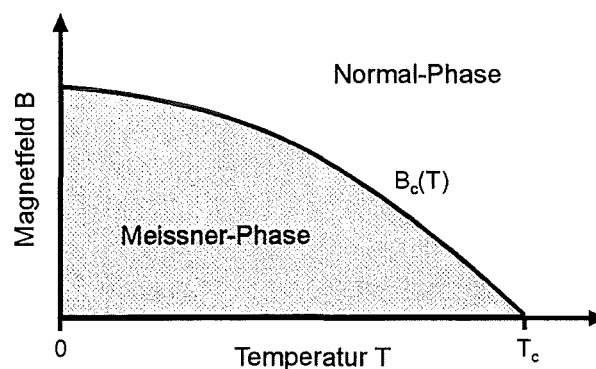


Abb. 3-3. Phasendiagramm eines Supraleiters 1. Art.

Anhand des Verlaufs der Magnetisierung eines supraleitenden Materials in einem äußeren Magnetfeld kann der Verdrängungseffekt in der Meissner-Phase verfolgt werden. Ein Supraleiter 1. Art zeigt einen perfekten Diamagnetismus und besitzt deshalb eine magnetische Suszeptibilität von  $\chi = -1$ . Daraus folgt die Proportionalität der Magnetisierung zum Außenfeld,  $M = -\mu_0 B$ . Erst beim Überschreiten der kritischen Feldstärke bricht die Magnetisierung zusammen und das äußere Magnetfeld dringt in die Probe ein.

### 3.2.2 Supraleiter 2. Art

Ein Supraleiter 2. Art zeigt bei genügend kleinen Magnetfeldern  $B < B_c$  den Meissner-Ochsenfeld-Effekt und verhält sich wie ein Supraleiter 1. Art. Unterhalb der Kurve  $B_{c,1}(T)$  existiert also die Meissner-Phase (Abb. 3-4). Bei höheren Feldstärken jedoch geht der Supraleiter in einen Mischzustand, die sogenannte Shubnikov-Phase, über. In diesem Zustand, der im Bereich zwischen  $B_{c,1}$  und  $B_{c,2}$  stabil ist, dringt das äußere



Feld in Form isolierter, zylindrischer Flußlinienpakete in den Supraleiter ein. Normalleitende und supraleitende Bereiche liegen dann in einem homogenen Supraleiter 2. Art regelmäßig angeordnet nebeneinander vor. Oberhalb von  $B_{c,2}$  geht der Supraleiter in den normalleitenden Zustand über. Die beiden kritischen Felder  $B_{c,1}$  und  $B_{c,2}$  hängen mit dem thermodynamischen kritischen Feld  $B_{c,th}$  zusammen, so daß auch sie von der Temperatur abhängig sind.

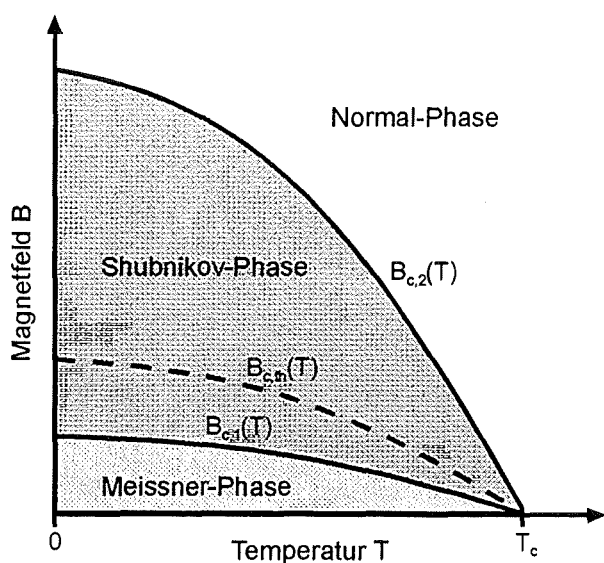


Abb. 3-4. Phasendiagramm eines Supraleiters 2. Art.

Der Unterschied zwischen den Supraleitern 1. Art und 2. Art wird im Verlauf der Magnetisierung besonders deutlich. Die Magnetisierung eines Supraleiter 2. Art steigt nicht proportional bis zu dem thermodynamischen kritischen Feld  $B_{c,th}$  an und bricht dann zusammen, sondern nimmt ab dem Magnetfeld  $B_{c,1}$  mit wachsendem Feld monoton ab. Erst bei einem Wert  $B_{c,2}$  wird die Magnetisierung null. Aufgrund ihrer Fähigkeit, höheren Magnetfeldern zu widerstehen, besitzen Supraleiter 2. Art größere technologische Bedeutung. Der Hochtemperatursupraleiter  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  zählt zu den Supraleitern 2. Art.

# 4. Das System Y-Ba-Cu-O

## 4.1 Phasendiagramm

Bevor der oxidische Supraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ausführlich behandelt wird, sollen im folgenden die in der Literatur beschriebenen Phasenverhältnisse für das pseudoternäre System  $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$  kurz aufgezeigt werden [32]. Ein horizontaler Schnitt bei  $950^\circ\text{C}$  durch das dreidimensionale Phasendiagramm dieses Systems ist in Abb. 4-1 dargestellt.

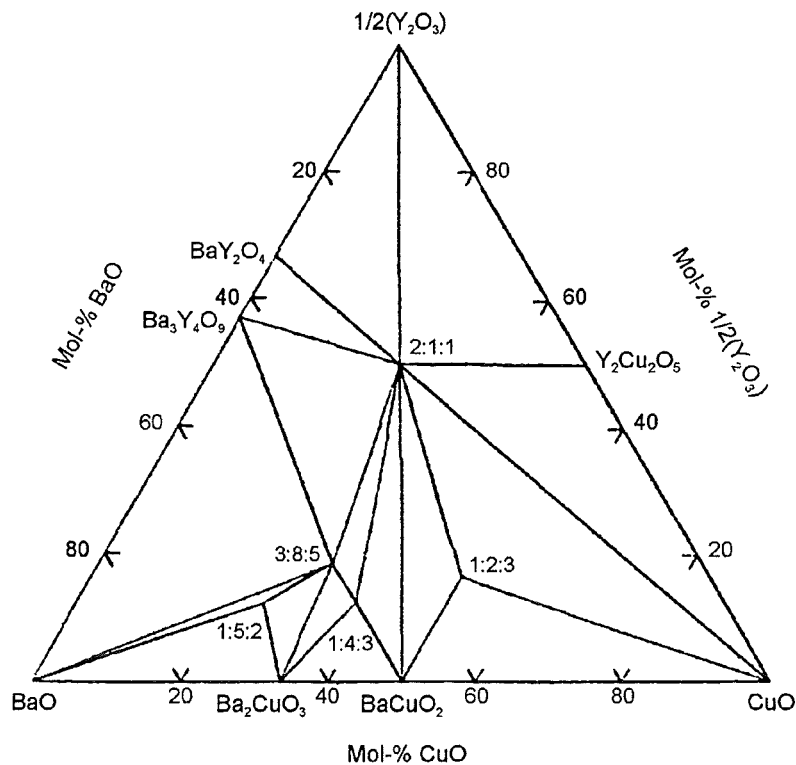
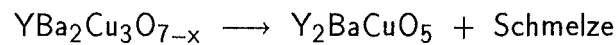


Abb. 4-1. Phasendiagramm des Systems  $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$  bei  $950^\circ\text{C}$  in Luft [33].

Neben der 1-2-3-Phase, die Yttrium, Barium und Kupfer im Verhältnis 1:2:3 enthält, ist noch die halbleitende 2-1-1-Phase von Bedeutung, die wegen ihrer Farbe auch als grüne Phase bezeichnet wird. Sie ist oft die unerwünschte Folge von Inhomogenitäten bei der Herstellung der supraleitenden Phase.  $Y_2BaCuO_5$  sowie  $BaCuO_2$  und  $CuO$  treten bei  $950^\circ C$  je nach Zusammensetzung neben der Verbindung  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  auf.

Ein vertikaler Schnitt durch das dreidimensionale, temperaturabhängige Zustandsdiagramm entlang der Verbindungslinie zwischen der 2-1-1-Phase und der 1-2-3-Phase zeigt, daß  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  bei  $1002^\circ C$  inkongruent schmilzt. Bei der Zersetzung entsteht die grüne Phase [34].



Im Zustandsdiagramm des Schnitts  $YBa_2Cu_3O_{7-x} - CuO$  beginnt  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  schon bei Temperaturen unter  $1000^\circ C$  partiell zu schmelzen. Bei tieferen Temperaturen oder bei hohen Sauerstoffpartialdrücken sind in diesem Bereich auch die supraleitenden Phasen  $YBa_2Cu_4O_8$  und  $Y_2Ba_4Cu_7O_{14}$  thermodynamisch stabil.

Das temperaturabhängige Phasendiagramm zwischen  $Y_2Cu_2O_5$  und  $BaCuO_2$  ist ein weiterer Schnitt, der durch die 1-2-3-Phase geht. In den Bereichen, in denen  $CuO$  vorliegt, schmilzt  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  unterhalb  $1000^\circ C$  partiell. In Richtung  $BaCuO_2$  findet jedoch die peritektische Reaktion bei einer Temperatur von  $1002^\circ C$  statt. Bei höheren Temperaturen schmilzt auch die Verbindung  $Y_2BaCuO_5$  inkongruent und zerfällt in  $Y_2O_3$  und Schmelze.

## 4.2 Der oxidische Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Im Bereich von  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $x = 0$  bis  $1$ ) existieren zwei verschiedene Phasen, zum einen die tetragonale Hochtemperaturphase und zum anderen die supraleitende, orthorhombische Tieftemperaturphase. Der Übergang von der tetragonalen Verbindung in die orthorhombische hängt von der Temperatur und vom Sauerstoffpartialdruck ab [35].

Die in Abb. 4-2 dargestellte Struktur von  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  kann von der Struktur des Perowskits ( $CaTiO_3$ ) abgeleitet werden. Dabei handelt es sich um eine Überstruktur des Perowskits, bei der  $\frac{2}{9}$  der Sauerstoffpositionen unbesetzt sind, so daß die Kupferionen, die in der Perowskit-Struktur oktaedrisch koordiniert wären, in  $YBa_2Cu_3O_7$  bezüglich ihrer Sauerstoffumgebung zwei verschiedene Positionen einnehmen.  $\frac{1}{3}$  der Kupferionen sind quadratisch-planar und  $\frac{2}{3}$  quadratisch-pyramidal koordiniert. Zwischen zwei Bariumschichten bilden die quadratisch-planar koordinierten Kupferatome

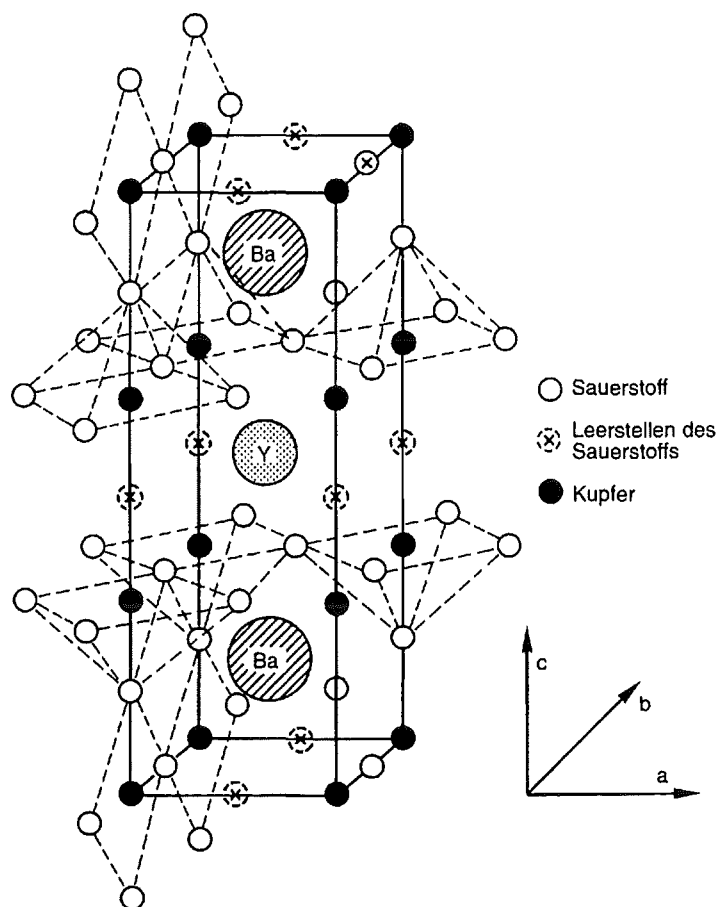


Abb. 4-2. Elementarzelle des oxidischen Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [2].

Cu-O-Cu-O-Ketten längs der b-Achse. Zwischen den Barium- und Yttriumschichten befinden sich die über Ecken vernetzten Pyramiden. Die Grundflächen der Kupfer-Sauerstoff-Pyramiden liegen einander gegenüber und bilden die für die Supraleitfähigkeit erforderlichen  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. Eine Folge dieser Schichtstruktur ist die Anisotropie der supraleitenden Eigenschaften.

Der Übergang von der orthorhombischen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase in die tetragonale erfolgt durch die Verringerung des Sauerstoffgehalts. Die zusätzlichen Leerstellen des Sauerstoffs befinden sich zwischen den Bariumschichten, so daß die quadratisch-planar koordinierten Kupferatome nun nur noch von zwei Sauerstoffatomen linear umgeben sind. Die Auswirkungen auf die Struktur spiegeln sich in der Veränderung der Gitterkonstanten wider, wobei sich a und b mit abnehmendem Sauerstoffgehalt annähern und bei einem Wert von etwa 6,4 gleich sind [36]. Der Einfluß der strukturellen Veränderungen auf die charakteristischen Eigenschaften zeigt sich beispielsweise daran, daß

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  ein Isolator ist. Der Sauerstoffverlust beeinflusst zwar nicht direkt die für die Supraleitung erforderlichen Kupfer-Sauerstoff-Pyramiden, jedoch ändert sich der Oxidationszustand der Kupferatome. Die Abhängigkeit der kritischen Temperatur  $T_c$  vom Sauerstoffgehalt ist in Abb. 4-3 wiedergegeben. Bei der Verbindung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$  entziehen die Sauerstoffatome den quadratisch-pyramidal koordinierten Kupferatomen so viele Elektronen, daß bereits bei 60 K Supraleitung eintritt.

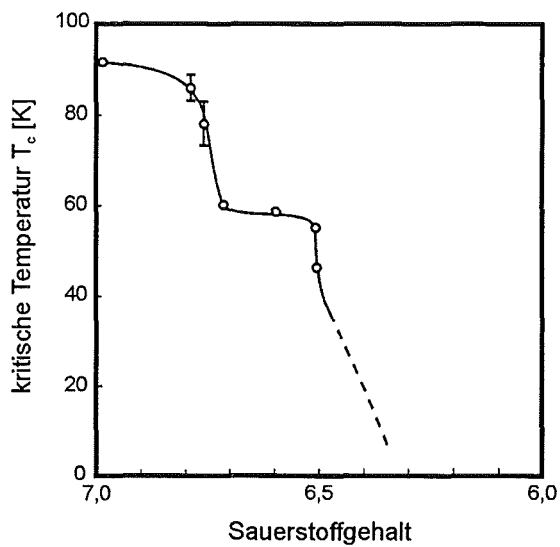


Abb. 4-3. Abhängigkeit der kritischen Temperatur  $T_c$  vom Sauerstoffgehalt in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [37].

Die kristallographischen Daten der Verbindung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sind für  $x = 0$  und  $x = 1$  in Tab. 4-1 aufgeführt.

Tab. 4-1. Kristallographische Daten von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  [38].

	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$
Kristallsystem	orthorhombisch	tetragonal
Raumgruppe	Pmmm	P4/mmm
Gitterkonstanten:		
a	381,85 pm	385,78 pm
b	388,56 pm	
c	1168,04 pm	1183,91 pm

Die supraleitenden Eigenschaften hängen aber nicht nur vom Sauerstoffgehalt ab, sondern auch von der Herstellungsmethode und der Form des Supraleiters. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, kann insbesondere durch die Herstellung von Dünnschichten die für die Anwendung erforderliche Stromtragfähigkeit erreicht werden. In Tab. 4-2 werden einige in der Literatur beschriebene Daten von naßchemisch hergestellten supraleitenden Dünnschichten einander gegenübergestellt.

**Tab. 4-2.** Herstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Dünnschichten über CSD-Verfahren.

Edukte	Substrat	Schichtdicke	$T_c$ [K]		$j_c$ [ $\text{Acm}^{-2}$ ] (T [K])	Lit.
			onset	null		
Acetate	MgO	0,16 $\mu\text{m}$	90	58	—	[39]
Trifluoroacetate	BaZrO <sub>3</sub>	—	90	80	$2 \times 10^3$ (4,2)	[40]
2-Ethylhexanoate	MgO	1 $\mu\text{m}$	89	77	$10^3$ (65)	[41]
Neodecanoate	SrTiO <sub>3</sub>	1,5 $\mu\text{m}$	90	86	50 (77)	[42]
Oxo-alkoholate	Y-ZrO <sub>2</sub>	0,4 $\mu\text{m}$	89,5	—	$2 \times 10^5$ (77)	[43]
Alkoholate	SrTiO <sub>3</sub>	0,1 $\mu\text{m}$	55	45	$10^2$	[44]

Die hier aufgeführten Beispiele verdeutlichen die Vielfalt, aber auch die unterschiedlichen Eigenschaften der naßchemisch hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Dünnschichten. Ein Vergleich untereinander ist jedoch kaum möglich, weil die Schichten nicht nur auf verschiedenen Substraten aufgebracht worden sind, sondern sich auch in der Schichtdicke unterscheiden. Zudem erfolgte die thermische Behandlung auf sehr unterschiedliche Weise.



# Teil III

## Ergebnisse und Diskussion





## 5. Ausgangsverbindungen

Für die Herstellung keramischer Supraleiter mit naßchemischen Methoden werden metallorganische Verbindungen eingesetzt. Sowohl beim *Sol-Gel-Prozeß* als auch beim *MOD-Prozeß* (Metallo-Organic Decomposition) ist die Löslichkeit der Edukte in organischen Lösemitteln wichtig, um vor allem bei mehrkomponentigen Systemen eine homogene Elementverteilung zu erreichen. Zusätzlich sollten beim Sol-Gel-Prozeß, der durch chemische Reaktionen in der Lösung (siehe Abb. 2-1) gekennzeichnet ist, die Ausgangsverbindungen reaktiv sein. Am häufigsten werden hierbei Metallalkoholate verwendet. Beim MOD-Prozeß hingegen wird von stabileren Verbindungen wie Metallcarboxylaten oder Metall- $\beta$ -diketonaten ausgegangen.

In der vorliegenden Arbeit wurde ausgehend von einem naßchemischen Verfahren über die Heterometall-oxo-alkoholate der Prozeß in Hinblick auf die Herstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten optimiert:

**Heterometall-oxo-alkoholate**



**Metallalkoholate**



**Metallacetylacetonate**



**Optimierter Prozeß**

Bei diesen naßchemischen Verfahren zur Herstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  wurden die entsprechenden Metallacetylacetonate  $\text{M}(\text{acac})_n$  und Metallalkoholate  $\text{M}(\text{OR})_n$  sowie ein Kupfer(II)-oxid Polymer  $(\text{CuO})_n$  eingesetzt, wobei die Ausgangsverbindungen zum Teil synthetisiert wurden. In Tab. 5-1 werden die verwendeten Edukte aufgeführt und den verschiedenen Synthesewegen eine Nummer zugeordnet. Weitere Details zur Synthese werden in Kapitel 8 beschrieben.

**Tab. 5-1.** Verwendete Ausgangsverbindungen zur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Herstellung.

Syntheseweg	Nummer	Ausgangsverbindungen
Heterometall-oxo-alkoholate	<u>1</u>	$\text{Y}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ $(\text{CuO})_n$
Metallalkoholate	<u>2a</u>	$\text{Y}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ $\text{Cu}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
	<u>2b</u>	$\text{Y}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ $\text{Ba}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$ $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$
Metallacetylacetonate	<u>3</u>	$\text{Y}(\text{acac})_3$ $\text{Ba}(\text{acac})_2$ $\text{Cu}(\text{acac})_2$
Optimierter Prozeß	<u>4</u>	$\text{Y}(\text{acac})_3$ $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ $\text{Cu}(\text{acac})_2$

Aus chemischer Sicht sind bei den erwähnten Verfahren sowohl die Vorgänge in Lösung als auch die im Feststoff von Interesse. Die Untersuchungen des Übergangs vom Feststoff bzw. Gel zur oxidischen Keramik spielten in dieser Arbeit eine wichtige Rolle; die Untersuchungen der strukturellen Entwicklung bei der Gelbildung waren hingegen nicht Gegenstand dieser Arbeit. Informationen über die Prozesse, die während der thermischen Zersetzung der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursoren abliefen, waren für die gezielte Optimierung des Verfahrens von Bedeutung. Als sehr hilfreich erwiesen sich dabei Kenntnisse über die thermische Zersetzung von den verwendeten Edukten. Folglich bedurfte es nicht nur der Synthese und Charakterisierung der eingesetzten Verbindungen, sondern auch der Untersuchung der thermischen Zersetzung.

## 5.1 Charakterisierung

Die für die Herstellung des Hochtemperatursupraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  verwendeten Yttrium-, Barium- und Kupferverbindungen wurden schwingungsspektroskopisch und

röntgenographisch untersucht. Desweiteren wurde der Metallgehalt mittels optischer ICP-Emissionsspektrometrie bestimmt. Die experimentell bestimmten und die theoretisch berechneten Metallgehalte der Ausgangsverbindungen sind in Tab. 5-2 aufgeführt. Die experimentellen Werte stimmen überwiegend mit den berechneten überein. Bei einzelnen Verbindungen sind jedoch Abweichungen festzustellen, die im Zusammenhang mit den Untersuchungen zur thermischen Zersetzung diskutiert werden. Das für die Herstellung des Heterometall-oxo-alkoholats benötigte Kupfer(II)-oxid Polymer konnte nicht charakterisiert werden, da alle Versuche, das lösliche Makromolekül zu isolieren, zur Bildung des kristallinen Kupfer(II)-oxids führte.

Tab. 5-2. Metallgehalt der verwendeten metallorganischen Verbindungen.

	exp. Metallgehalt [Massen-%]	theor. Metallgehalt [Massen-%]
Yttrium-2-methoxyethanolat	43,13 ± 0,10	28,30
Yttriumisopropanolat	36,17 ± 1,27	33,40
Yttriumacetylacetonat Trihydrat	20,32 ± 0,77	20,19
Barium-2-methoxyethanolat	46,57 ± 0,36	47,77
Bariumisopropanolat	54,32 ± 0,74	53,75
Bariumacetylacetonat	38,34 ± 0,38	40,93
Kupfer(II)-ethanolat	41,60 ± 0,62	41,35
Kupfer(II)-methanolat	41,86 ± 0,56	50,59
Kupfer(II)-acetylacetonat	24,00 ± 0,14	24,28

Eine wichtige Methode für die Charakterisierung der Ausgangsverbindungen war die FT-IR-Spektroskopie. An jeweils einem Beispiel sollen die charakteristischen Schwingungsfrequenzen von Metallalkoholaten bzw. von Metallacetylacetonaten erläutert werden. Die FT-IR-Spektren der verwendeten Edukte sind im Anhang A dargestellt.

Abb. 5-1 zeigt das FT-IR-Spektrum von Yttriumisopropanolat  $Y(OCH(CH_3)_2)_3$ . Auffällig sind zunächst die für aliphatische Verbindungen typischen C-H-Valenzschwingungen unterhalb  $3000\text{ cm}^{-1}$  und die breite Absorptionsbande bei etwa  $3500\text{ cm}^{-1}$ , die der O-H-Valenzschwingung von Wasser zugeordnet werden kann. Die für Metallalkoholate charakteristischen Valenzschwingungen,  $\nu(M-O)$  und  $\nu(C-O)_M$ , liegen im Fingerprintgebiet, wobei die  $\nu(C-O)_M$ -Banden im Bereich von  $900\text{ cm}^{-1}$  bis  $1150\text{ cm}^{-1}$  vorkommen. Die Metall-Sauerstoff-Schwingungsbanden erscheinen bei noch kleineren

Wellenzahlen [45]. Die Absorptionsfrequenz  $\nu_4 = 1007 \text{ cm}^{-1}$  im FT-IR-Spektrum von Yttriumisopropanolat kann der Valenzschwingung  $\nu(\text{C} - \text{O})\text{Y}$  zugeordnet werden. Die Absorptionsfrequenzen  $\nu_1 = 1377 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 1169 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_3 = 1135 \text{ cm}^{-1}$  sind für die Schwingungen der Isopropoxy-Gruppe charakteristisch [46].

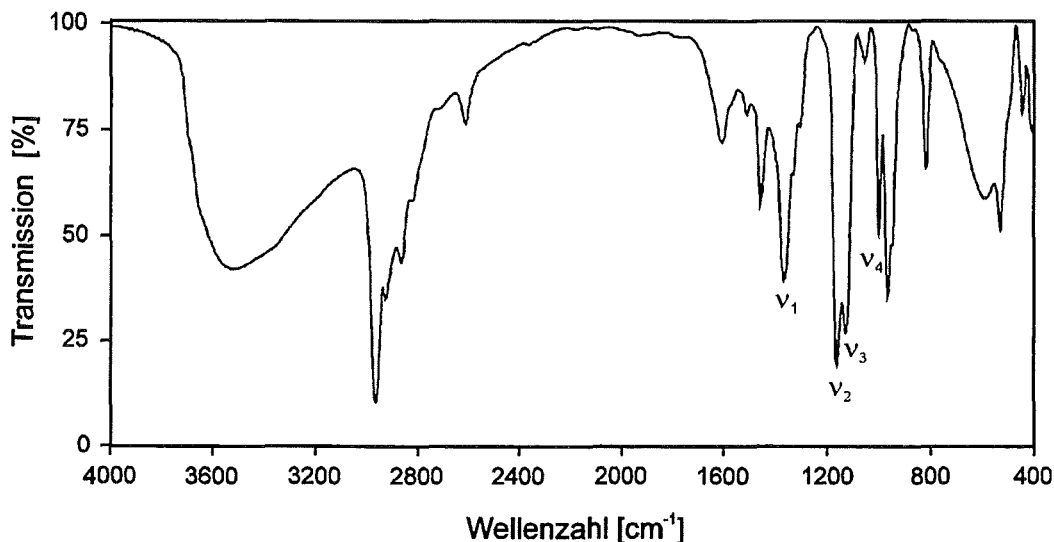


Abb. 5-1. FT-IR-Spektrum von Yttriumisopropanolat.

Bei den Metall- $\beta$ -diketonaten kann das Metall auf sehr unterschiedliche Weise mit dem  $\beta$ -Diketon verbunden sein [47], wobei sich die Art des Komplexes im FT-IR-Spektrum widerspiegelt. Sowohl das FT-IR-Spektrum als auch ein Ausschnitt aus der Struktur von Kupfer(II)-acetylacetonat ( $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ) sind in Abb. 5-2 dargestellt. Bei diesem Diketonat liegt das Acetylacetonat-Ion in der Enol-Form vor. Dies zeigt sich unter anderem an der C-H-Valenzschwingung  $\nu_1$  bei  $3078 \text{ cm}^{-1}$ . Weiterhin sind die gekoppelten Schwingungen  $\nu(\text{C}=\text{C})$  und  $\nu(\text{C}=\text{O})$  für die Enol-Form charakteristisch, denen die Absorptionsbanden  $\nu_2 = 1579 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\nu_3 = 1532 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden können. Die Metall-Sauerstoff-Schwingungsbanden von Kupfer(II)-acetylacetonat liegen bei  $451 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) und bei  $291 \text{ cm}^{-1}$ , wobei  $\nu_4$  mit der C- $\text{CH}_3$ -Schwingung gekoppelt ist [47].

Untersuchungen der Ausgangsverbindungen mittels Röntgenbeugung zeigen, daß alle verwendeten Metallalkoholate röntgenamorph sind. Bei den Acetylacetonaten jedoch können bei kleinen Beugungswinkeln Reflexe beobachtet werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Yttrium-, Barium- und Kupfer(II)-acetylacetonat sind im Anhang B abgebildet.

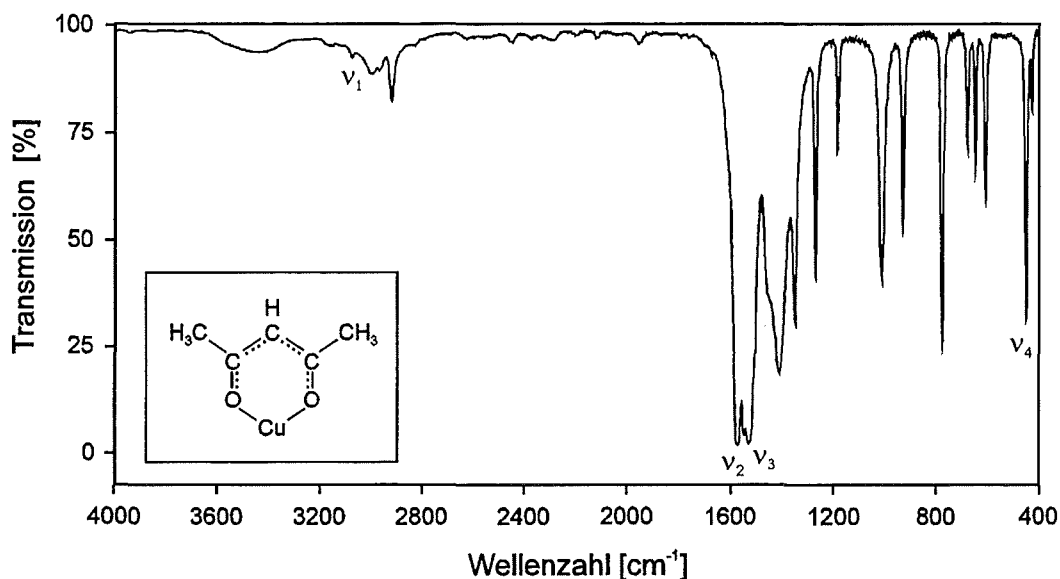


Abb. 5-2. FT-IR-Spektrum und Ausschnitt aus der Struktur von Kupfer(II)-acetylacetonat.

## 5.2 Untersuchung der thermischen Zersetzung

Die thermische Zersetzung der metallorganischen Verbindungen wurde mit folgenden Analysemethoden untersucht:

- Thermische Analyse (TG/DSC)
- TGA-FTIR-Kopplung
- Röntgenpulverdiffraktometrie
- FT-IR-Spektroskopie

Für die diskontinuierliche Charakterisierung der festen Reaktionsprodukte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und FT-IR-Spektroskopie wurden die Edukte bei bestimmten Temperaturen zersetzt. Die jeweiligen Temperaturen wurden anhand der Ergebnisse der Thermischen Analyse festgelegt. Die Kopplung der thermogravimetrischen Analyse (TGA) mit der FT-IR-Spektroskopie ermöglichte eine kontinuierliche Erfassung der gasförmigen Pyrolyseprodukte. Die dreidimensionalen, temperaturabhängigen Darstellungen der FT-IR-Spektren von den Zersetzungsgasen sind in Anhang C abgebildet. Die folgenden Untersuchungsergebnisse beziehen sich alle auf die thermische Zersetzung in oxidierender Atmosphäre (Synthetische Luft). Weitere Einzelheiten sind im Experimentellen Teil beschrieben.

### 5.2.1 Yttriumverbindungen

Die Thermischen Analysen der verwendeten Yttriumverbindungen sind in Abb. 5-3 wiedergegeben. Vergleicht man den Verlauf sowohl von der TG- als auch von der DSC-Kurve, so sind signifikante Unterschiede zu beobachten. Auf den stark voneinander abweichenden Pyrolyseverlauf, insbesondere bei Yttrium-2-methoxyethanolat, wird später eingegangen. Zuerst soll die thermische Zersetzung von Yttriumisopropanolat ausführlicher behandelt und anschließend mit den anderen metallorganischen Yttriumverbindungen verglichen werden.

Die thermogravimetrische Analyse deutet auf eine vierstufige Zersetzung von Yttriumisopropanolat hin. Die ersten zwei Stufen bis 250°C sind mit einem Massenverlust von 35 % verbunden. Zu Beginn der Pyrolyse wird nur Isopropanol freigesetzt, wie aus den FT-IR-Spektren der Zersetzungsgase hervorgeht (Anhang C). In dem Bereich der zwei exothermen Peaks, die bei 210°C und bei 250°C liegen, konnte zusätzlich noch Aceton und Kohlendioxid identifiziert werden. Die dritte Zersetzungsstufe verläuft ebenfalls exotherm und geht bis zu einer Temperatur von ca. 500°C, wobei in den FT-IR-Spektren der Zersetzungsgase nur noch die Absorptionsbanden von CO<sub>2</sub> zu beobachten sind. Im weiteren Verlauf zu höheren Temperaturen nimmt die Masse stetig ab. Bei 800°C tritt ein weiterer Wendepunkt in der TG-Kurve auf. Die Massenverluste der beiden letzten Zersetzungsstufen betragen 12 % bzw. 5 %. Die Daten der diskontinuierlichen Zersetzung sind in Tab. 5-3 aufgeführt.

**Tab. 5-3.** Thermische Zersetzung von Yttriumisopropanolat.

Temperatur [°C]	Massenverlust [%]	Farbe
150	33,3	gelblich
300	43,2	beige
400	45,1	beige
600	48,5	schwarz
800	50,3	hellgrau
1000	52,3	weiß
1200	53,2	weiß

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen, die an den Zersetzungsprodukten von Yttriumisopropanolat durchgeführt wurden, gibt Abb. 5-4 wieder. Die

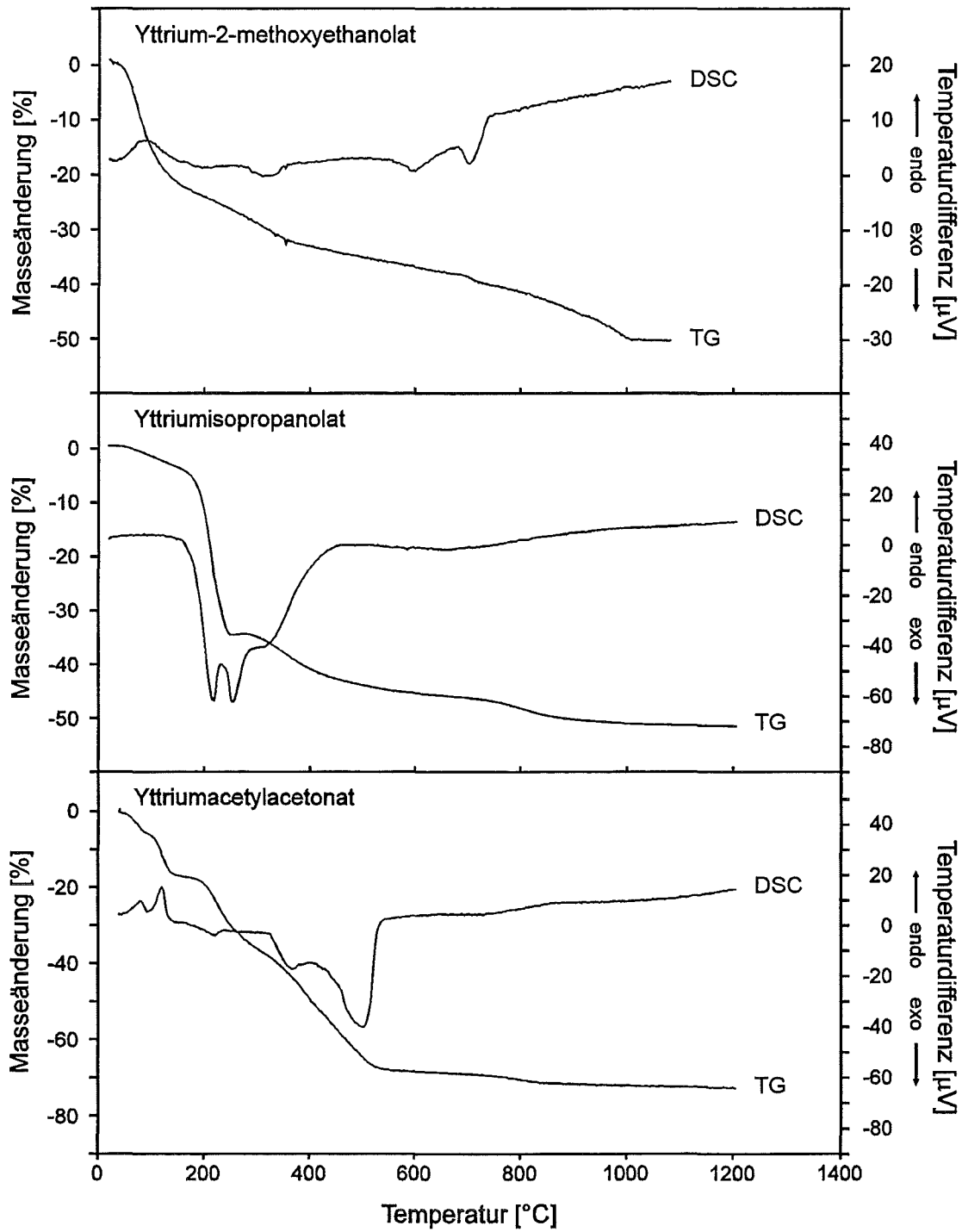


Abb. 5-3. Thermische Analysen der verwendeten Yttriumverbindungen.



Reflexe von Yttriumoxid [48] treten erst ab 800°C im Röntgenpulverdiffraktogramm auf. Bei niedrigeren Temperaturen sind die Zersetzungsprodukte röntgenamorph. Allerdings können mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie Informationen über diese Verbindungen erhalten werden (Anhang A). Beispielsweise sind bei 150°C die C-H-Valenzschwingungen der aliphatischen Alkoxy-Gruppe noch deutlich zu erkennen, bei 300°C hingegen treten vor allem die Schwingungsbanden von Yttriumcarbonat [49, 50] auf. Bei 600°C und selbst bei 800°C sind die Carbonatschwingungen noch vorhanden, wobei bei 800°C zusätzlich die Absorptionsbande von Yttriumoxid [51] im FT-IR-Spektrum erscheint.

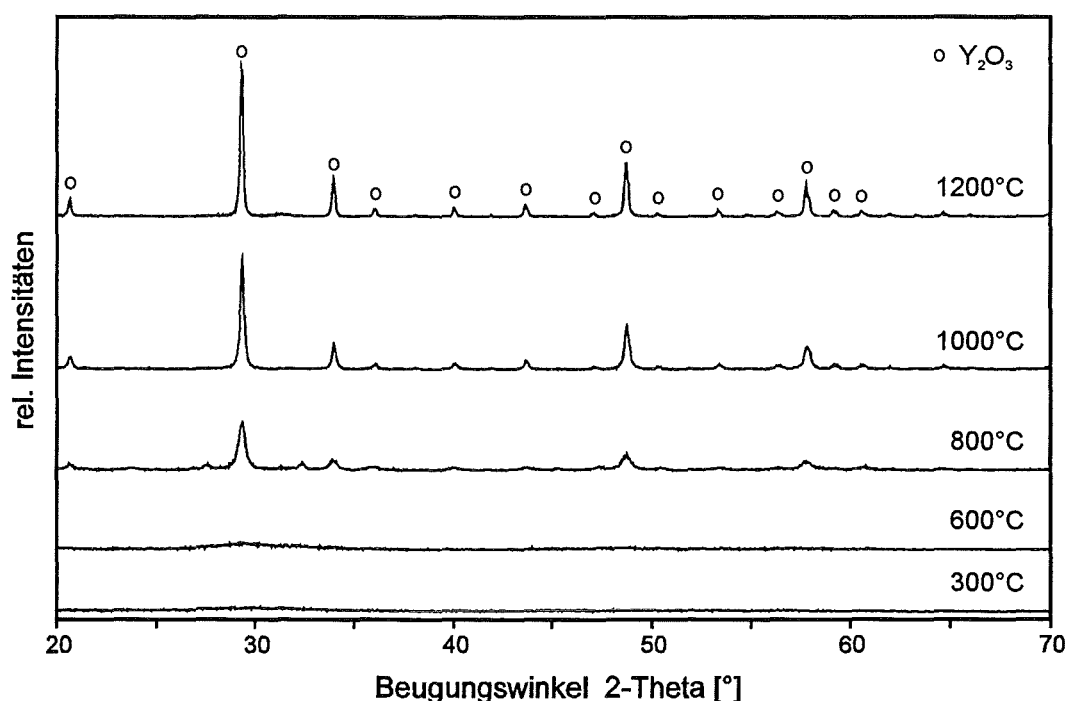
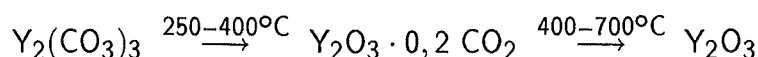


Abb. 5-4. Röntgenpulverdiffraktogramme der bei verschiedenen Temperaturen zersetzten Reaktionsprodukte von Yttriumisopropanolat.

Berücksichtigt man noch folgende in der Literatur beschriebenen Zersetzungsreaktionen von Yttriumcarbonat [52],



so kann die thermische Zersetzung von Yttriumisopropanolat unter oxidierenden Bedingungen folgendermaßen beschrieben werden. Das Yttriumalkoholat zerfällt unter

Freisetzung der gasförmigen Pyrolyseprodukte Isopropanol, Aceton und Kohlendioxid zum Carbonat, das stufenweise weiter zum Oxid zersetzt wird.

Die thermische Zersetzung von Yttriumacetylacetonat bei 800°C führte ebenfalls zur Bildung von Yttriumoxid, jedoch sind im Vergleich zum Yttriumisopropanolat bezüglich des Pyrolyseverlaufs Unterschiede zu erkennen. Das Acetylacetonat zersetzt sich in einem mehrstufigen Prozeß erst bei einer höheren Temperatur. Die endothermen Reaktionen zu Beginn der Zersetzung sind mit einem Massenverlust von 18 % verbunden und hängen mit der Freisetzung von Acetylaceton (erster Peak) und Aceton (zweiter Peak) zusammen. Die nächsten drei Zersetzungsstufen gehen direkt ineinander über. Es handelt sich hierbei um mehr oder weniger stark exotherme Reaktionen, wobei bei den letzten zwei Stufen überwiegend CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O als Zersetzungsgase nachgewiesen werden konnten. Analog zum Yttriumisopropanolat tritt bei ca. 800°C ein Wendepunkt in der TG-Kurve auf. Der Massenverlust von 74 %, der bei einer vollständigen Zersetzung zum Yttriumoxid zu erwarten ist, entspricht dem Massenverlust bei 1200°C.

Im Gegensatz zum Isopropanolat und Acetylacetonat erstreckt sich die thermische Zersetzung von Yttrium-2-methoxyethanolat über einen größeren Temperaturbereich. Erst bei einer Temperatur von 1000°C bildet sich ausschließlich das Yttriumoxid. Das Pyrolyseprodukt bei 800°C enthält Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur als Nebenphase. Die Hauptphase ist eine kristalline Verbindung, deren Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 5-5) keiner in der JCPDS-Kartei enthaltenen Substanz zugeordnet werden konnte. Jedoch sind aufgrund folgender Befunde der FT-IR-Spektroskopie Hydrolysereaktionen vorstellbar, die Auswirkungen auf die thermische Zersetzung haben.

Im FT-IR-Spektrum des bei 650°C zersetzten Zwischenprodukts von Yttrium-2-methoxyethanolat (Anhang A) sind die Yttriumcarbonatbanden nur schwach ausgeprägt, die Absorptionsbanden bei 3421 cm<sup>-1</sup>, 1623 cm<sup>-1</sup> und 631 cm<sup>-1</sup> hingegen sehr stark. Diese Schwingungsbanden sind auf OH-Gruppen zurückzuführen und erst bei 1200°C vollständig verschwunden. Eine partielle Hydrolyse von Yttrium-2-methoxyethanolat würde auch die enorme Abweichung des experimentell ermittelten Yttriumgehalts vom theoretisch berechneten (siehe Tab. 5-2) erklären.

Die Ursache für den unterschiedlichen Verlauf der thermischen Zersetzung liegt folglich nicht an den verschiedenen metallorganischen Verbindungen, sondern in der Abspaltung des 2-Methoxyethanols durch Hydrolyse. Der Hydrolyseempfindlichkeit von Alkoholaten kann mit Hilfe von Komplexbildnern entgegengesteuert werden. Die Auswirkungen partiell hydrolysierter Yttriumverbindungen auf die Herstellung von YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> sind in Kapitel 6 sehr deutlich zu sehen.

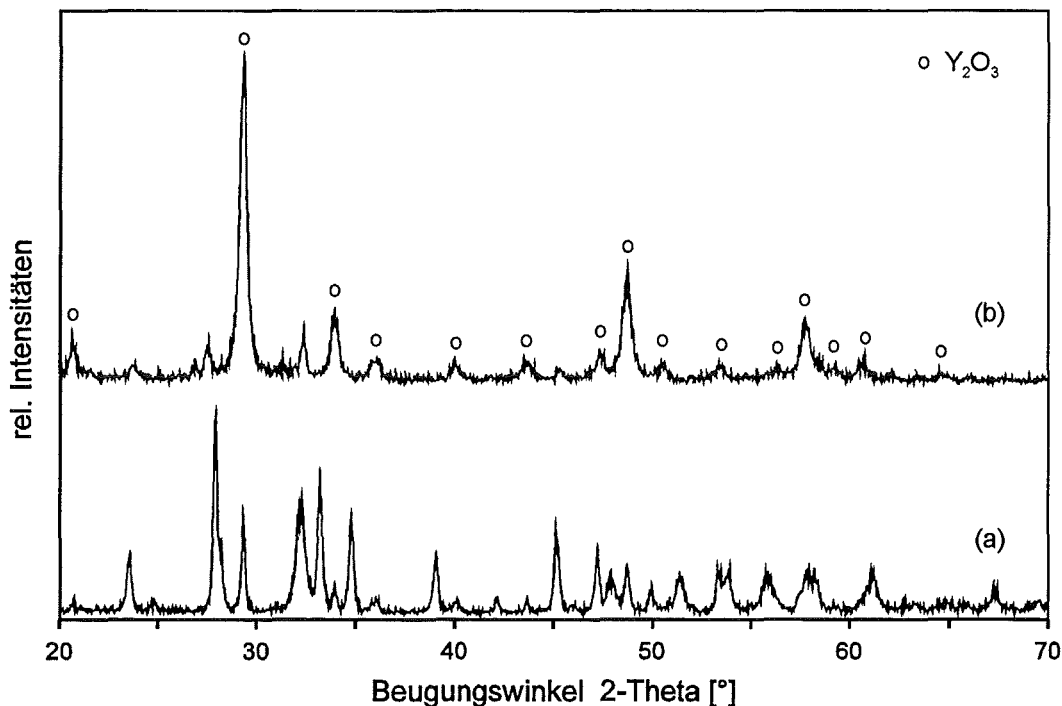


Abb. 5-5. Röntgenpulverdiffraktogramm des bei einer Temperatur von 800°C zersetzten Pyrolyseprodukts; (a) von Yttrium-2-methoxyethanolat und (b) von Yttriumisopropanolat.

### 5.2.2 Bariumverbindungen

Im Gegensatz zu den Yttriumverbindungen weisen die Thermischen Analysen der verwendeten Bariumverbindungen, die in Abb. 5-6 dargestellt sind, außerordentlich viele Gemeinsamkeiten auf. Selbst im Temperaturbereich unterhalb 500°C, in dem auf den ersten Blick noch Unterschiede zu erkennen sind, gleichen sich die Zersetzungsreaktionen. Beispielsweise werden bei den stark exothermen Reaktionen um 400°C Kohlendioxid und Wasser und bei niedrigeren Temperaturen organische Zersetzungs-gase freigesetzt.

Eine ausführlichere Betrachtung der thermischen Zersetzung soll am Beispiel von Barium-2-methoxyethanolat vorgenommen werden. Die thermogravimetrische Analyse weist bis 500°C eine dreistufige Zersetzung auf, die mit einem Massenverlust von 37 % verbunden ist. Bei der ersten Zersetzungsstufe konnte 2-Methoxyethanol als gasförmiges Zersetzungsprodukt mittels FT-IR-Spektroskopie identifiziert werden. Kohlendioxid

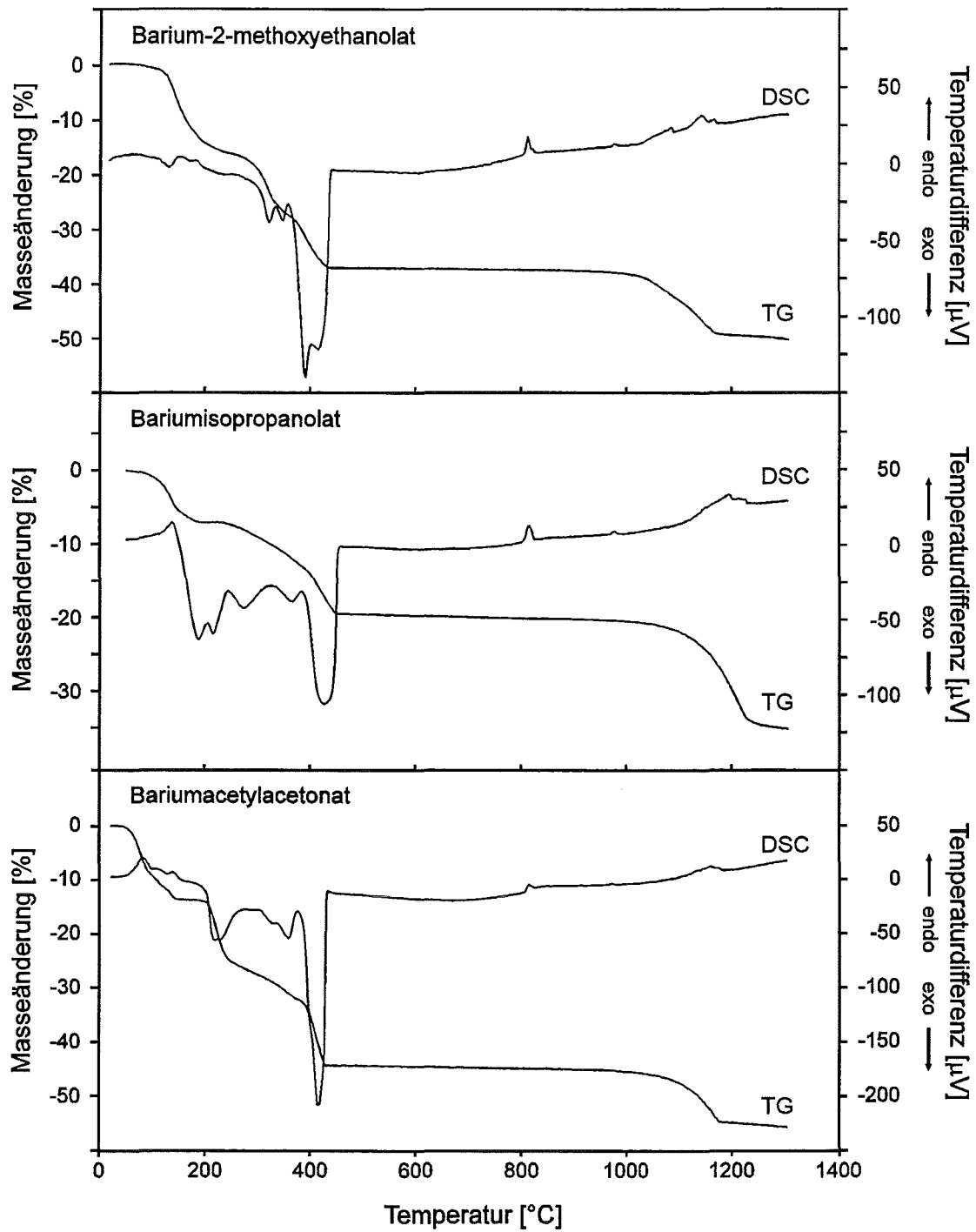


Abb. 5-6. Thermische Analysen der verwendeten Bariumverbindungen.

wird erst bei höheren Temperaturen freigesetzt und korreliert mit der stark exothermen Reaktion. Zusätzlich tritt noch Methanol als Zersetzungsgas auf. In Tab. 5-4 sind die Daten der diskontinuierlichen Zersetzung aufgeführt. Das Aufbewahren des Bariumalkoholats unter Vakuum führt zu einem Anstieg des Metallgehalts, so daß die Massenverluste geringer sind als die thermogravimetrisch ermittelten. Für den qualitativen Verlauf der Zersetzung hat dies jedoch keine Konsequenzen.

**Tab. 5-4.** Thermische Zersetzung von Barium-2-methoxyethanolat.

Temperatur [°C]	Massenverlust [%]	Farbe
200	23,9	ockergelb
350	27,2	hellbraun
600	29,5	graubraun
900	30,1	weiß
1050	38,7	weiß
1200	42,4	grünlich

Abb. 5-7 zeigt die FT-IR-Spektren der Pyrolyseprodukte. Das FT-IR-Spektrum des bei 200°C zersetzten Produkts unterscheidet sich von dem der Ausgangsverbindung. Die starken Absorptionsbanden bei  $1586\text{ cm}^{-1}$  und  $1419\text{ cm}^{-1}$  sind typisch für Carboxylat-Ionen [53], dennoch konnte das Zwischenprodukt nicht identifiziert werden. Eine eindeutige Zuordnung der Schwingungsbanden ist bei dem Zwischenprodukt, das bei 600°C zersetzt wurde, möglich. Hierbei handelt es sich um die charakteristischen Schwingungsfrequenzen von Bariumcarbonat (Tab. 5-5), die unter anderem auch schon bei 350°C vorhanden sind.

**Tab. 5-5.** Die charakteristischen Schwingungen des Bariumcarbonats [49].

$\nu_1$	$1058\text{ cm}^{-1}$	symmetrische Valenzschwingung
$\nu_2$	$856\text{ cm}^{-1}$	Deformationsschwingung aus der Ebene
$\nu_3$	$1453\text{ cm}^{-1}$	asymmetrische Valenzschwingung
$\nu_4$	$693\text{ cm}^{-1}$	Deformationsschwingung
weitere Bande	$1754\text{ cm}^{-1}$	

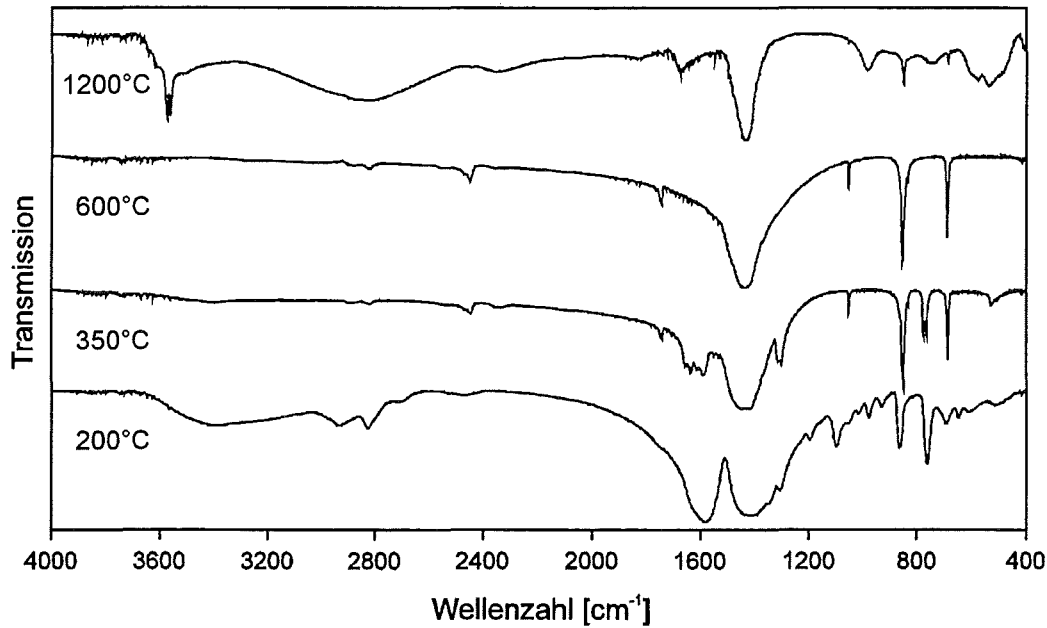
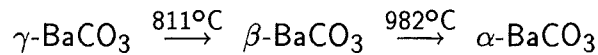


Abb. 5-7. FT-IR-Spektren der festen, bei verschiedenen Temperaturen zersetzten Pyrolyseprodukte von Barium-2-methoxyethanolat.

Bariumcarbonat kommt in verschiedenen Modifikationen vor, so daß dessen Bildung während der thermischen Zersetzung zu folgenden Umwandlungen führte [54].



Diese Phasenumwandlungen sind in der DSC-Kurve deutlich zu erkennen. Oberhalb 1000°C findet die Zersetzung des Bariumcarbonats zum Oxid und somit eine weitere Massenabnahme statt. Im FT-IR-Spektrum treten neben den Carbonatbanden auch die Absorptionsbanden von Bariumhydroxid [55] auf, das bei der Reaktion von Bariumoxid mit Luftfeuchtigkeit entsteht.

Aus den Untersuchungsergebnissen zur thermischen Zersetzung folgt, daß die verwendeten Bariumverbindungen oberhalb 400°C zum Carbonat zersetzt werden. Das Bariumcarbonat ist bis zu relativ hohen Temperaturen stabil. Obwohl sich die Prozesse bei der thermischen Zersetzung der Bariumverbindungen nur geringfügig voneinander unterscheiden, kann dennoch die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der Verbindungen in Lösung eine Rolle bei der Synthese von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  spielen.

### 5.2.3 Kupfer(II)-verbindungen

Die Thermischen Analysen der Kupfer(II)-alkoholate, insbesondere die TG-Kurven, unterscheiden sich von der Analyse des Kupfer(II)-acetylacetonats (Abb. 5-8). Deshalb werden im folgenden zuerst die Alkoholate miteinander verglichen. Bei beiden Verbindungen wird zu Beginn der Pyrolyse der entsprechende Alkohol freigesetzt. Zusätzlich treten bei den stark exothermen Reaktionen unterhalb 200°C Kohlendioxid und Ameisensäuremethylester bzw. ein Essigsäureester als gasförmige Zersetzungsprodukte auf. Bei der Pyrolyse von Kupfer(II)-ethanolat findet eine weitere Massenabnahme unter Freisetzung von CO<sub>2</sub> statt. Im Gegensatz hierzu nimmt die Masse des Zwischenprodukts vom Methanolat bei ca. 400°C wieder zu. Betrachtet man die Röntgenpulverdiffraktogramme der Pyrolyseprodukte des Ethanolats, die in Abb. 5-9 dargestellt sind, so ist bei 200°C die Bildung von Kupfer(II)-oxid [56] und Kupfer(I)-oxid [57] schwach zu erkennen, bei 500°C sind jedoch nur noch die Reflexe von CuO vorhanden. Die Oxidation des Kupfer(I)-oxids wird in der thermogravimetrischen Analyse durch den oben erwähnten Massenverlust kompensiert. Bei der diskontinuierlichen Untersuchung der Pyrolyse ergeben die ermittelten Massenverluste (Tab. 5-6) ein anderes Bild. Hier verläuft die Zersetzung bei 200°C wegen der Haltezeit vollständig, so daß der Massenverlust bei 200°C größer ist als der bei 500°C.

**Tab. 5-6.** Thermische Zersetzung von Kupfer(II)-ethanolat.

Temperatur [°C]	Massenverlust [% ]	Farbe
100	13,6	(oliv) grün
200	42,9	dunkelbraun
500	40,5	dunkelbraun
700	44,7	schwarz
1000	50,4	schwarz
1100	52,4	rotbraun

Bei der thermischen Zersetzung von Kupfer(II)-methanolat entsteht bei 200°C vor allem elementares Kupfer (siehe Anhang B), dessen Oxidation nicht durch weitere Zersetzungsreaktionen ausgeglichen wird und somit zu der bereits erwähnten Massenzunahme führt. Im Temperaturbereich von 500°C bis 1100°C zeigen beide Alkoholate ein sehr ähnliches Verhalten, wie aus Abb. 5-8 hervorgeht. Der Massenverlust bei 1040°C kann auf die Reduktion von CuO zu Cu<sub>2</sub>O zurückgeführt werden.

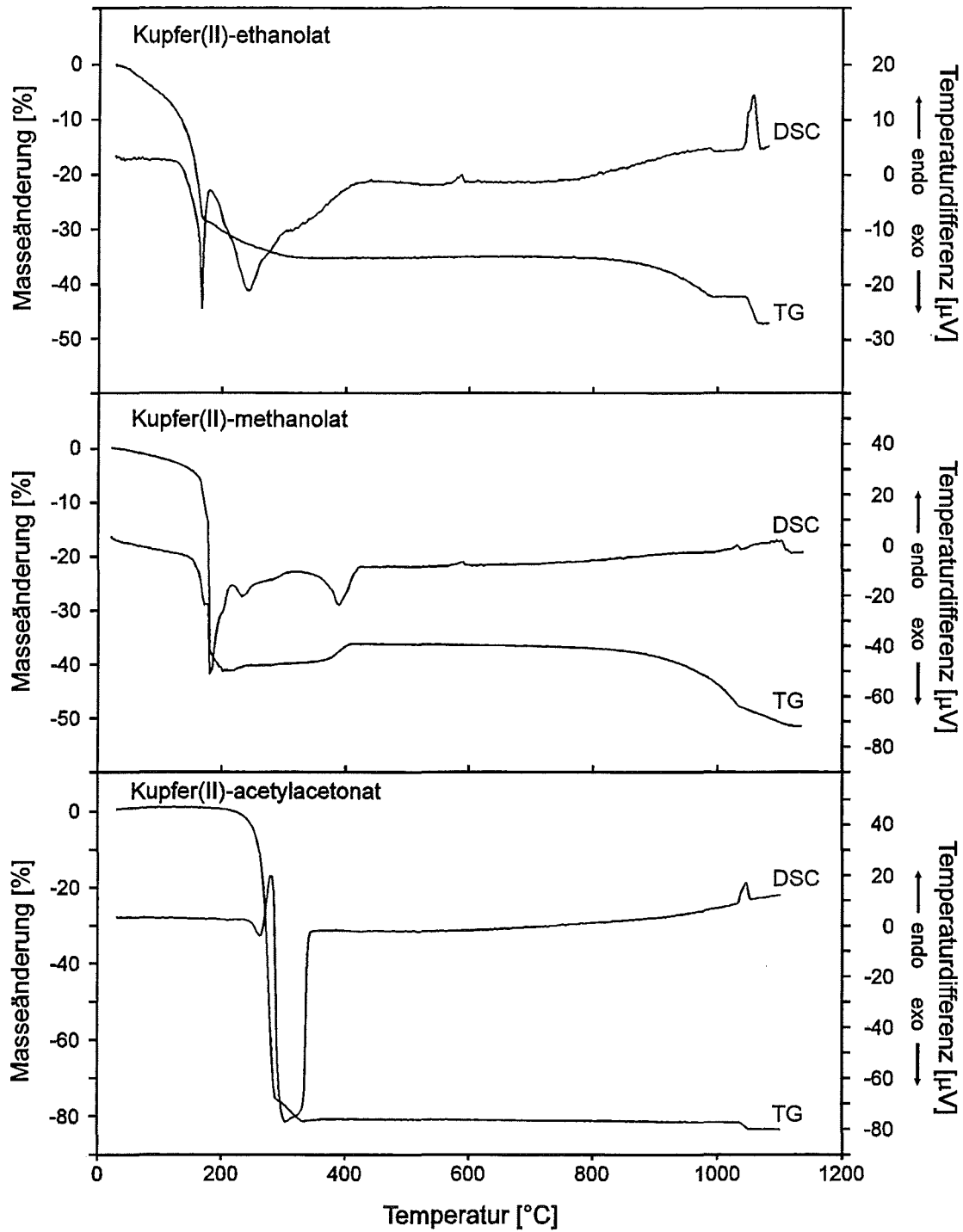


Abb. 5-8. Thermische Analysen der verwendeten Kupfer(II)-verbindungen.



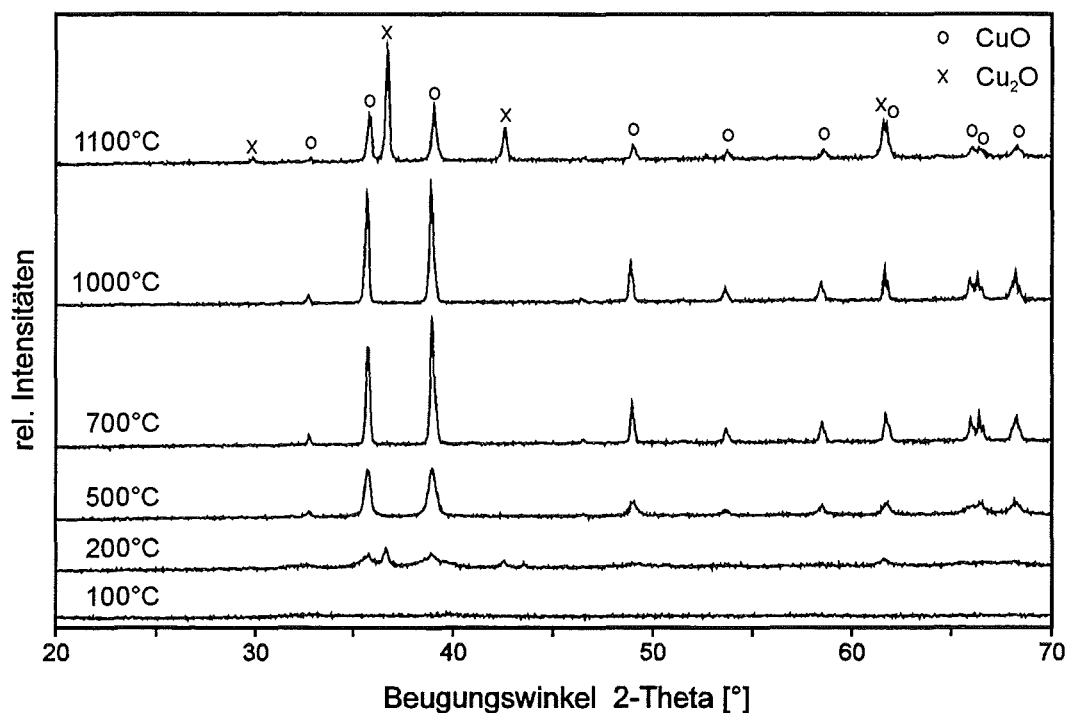


Abb. 5-9. Röntgenpulverdiffraktogramme der bei verschiedenen Temperaturen zersetzten Pyrolyseprodukte von Kupfer(II)-ethanolat.

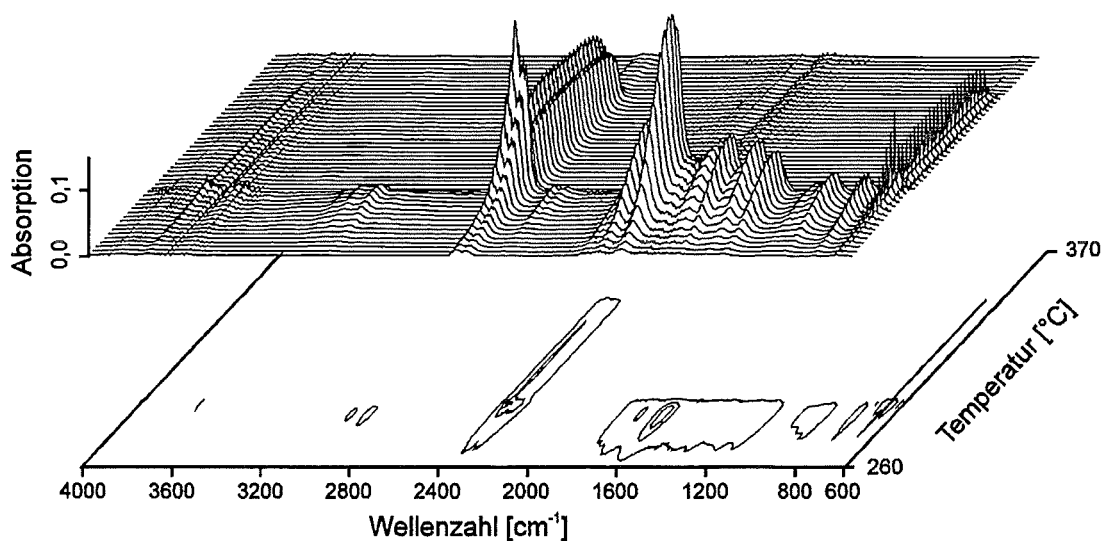
Der beachtliche Massenverlust zwischen  $850^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  einerseits und der endotherme Peak bei ca.  $580^{\circ}\text{C}$  andererseits sind Effekte, die mit großer Wahrscheinlichkeit durch die „Verunreinigung“ der Ausgangsverbindungen mit Chloridionen verursacht werden. Kupfer(II)-chlorid dient bei der Synthese von Kupfer(II)-alkoholaten als Ausgangsverbindung und wird mit dem entsprechenden Lithiumalkoholat umgesetzt. Je nach Reaktionsführung entsteht  $\text{Cu}(\text{OR})\text{Cl}$  oder  $\text{Cu}(\text{OR})_2$ . Ein Überschuß an Lithiumethanolat führt beispielsweise zur quantitativen Bildung von  $\text{Cu}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$  [58]. Jedoch konnten weder die schwingungsspektroskopischen noch die röntgenographischen Untersuchungen eindeutige Hinweise auf mögliche Chlorverbindungen liefern. Der Nachweis der Chloridionen in den Alkoholaten bzw. deren Pyrolyseprodukten erfolgte durch die Titration mit Silbernitrat. Die quantitativen Analyseergebnisse, die in Tab. 5-7 aufgeführt sind, bestätigen, daß zumindest der Massenverlust mit dem Chlorgehalt zusammenhängt. Die hohen Chloridgehalte bei  $600^{\circ}\text{C}$  sind die Folge der Massenabnahme aufgrund der Pyrolyse des organischen Anteils.

Das Kupfer(II)-acetylacetonat ist nicht mit Chloridionen verunreinigt, so daß oberhalb von  $400^{\circ}\text{C}$  nur die Reduktion von Kupfer(II)-oxid zu Kupfer(I)-oxid stattfindet. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzungprodukte (Anhang B) sind aller-

**Tab. 5-7.** Chloridgehalt der verwendeten Kupferverbindungen.

	Cl <sup>-</sup> - Gehalt [Massen-%]		
	RT	600°C	1000°C
Kupfer(II)-ethanolat	4,63	7,91	0,00
Kupfer(II)-methanolat	7,48	11,91	0,00
Kupfer(II)-acetylacetonat	0,00	—	—

dings denen vom Kupfer(II)-ethanolat sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich lediglich in den Intensitäten. Der Temperaturbereich, in dem die thermische Zersetzung des Acetylacetonats erfolgt, ist vergleichsweise klein. Anhand der DSC-Kurve sind drei Reaktionen zu erkennen, die durch die Charakterisierung der gasförmigen Zersetzungsprodukte bestätigt werden können. In Abb. 5-10 sind die FT-IR-Spektren der bei der Pyrolyse von Kupfer(II)-acetylacetonat entstandenen Zersetzungsgase dreidimensional dargestellt.

**Abb. 5-10.** Dreidimensionale, temperaturabhängige Darstellung der FT-IR-Spektren von den gasförmigen Zersetzungsprodukten des Kupfer(II)-acetylacetonats.

Der untere Teil der Abbildung zeigt ein Konturbild, d.h. die Linien spiegeln die „Absorptionshöhe“ einzelner Banden wider, wodurch der temperaturabhängige Verlauf besser sichtbar ist. Die Absorptionsbanden bei  $2349\text{ cm}^{-1}$  und bei  $667\text{ cm}^{-1}$  kenn-

zeichnen Kohlendioxid, die Bande bei  $2143\text{ cm}^{-1}$  Kohlenmonoxid [59] und die anderen Banden können dem Acetylaceton zugeordnet werden [60]. Daraus folgt, daß die endotherme Reaktion mit der Freisetzung von Acetylaceton und einem erheblichen Massenverlust verbunden ist. Diese Reaktion wird durch eine stark exotherme Reaktion, bei der  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  entsteht, überlagert. Nach diesen beiden Reaktionen folgt eine dritte, bei der nur noch Kohlendioxid freigesetzt wird.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich metallorganische Kupfer(II)-verbindungen bei relativ niedrigen Temperaturen zu den Kupferoxiden und zum Teil auch zu elementarem Kupfer zersetzen. Bei höheren Temperaturen und entsprechenden Temperzeiten entsteht jedoch wieder das thermodynamisch stabile  $\text{CuO}$ , das allerdings oberhalb  $1040^\circ\text{C}$  zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  reduziert wird. Verunreinigungen mit Chloridionen wirken sich negativ auf den Pyrolyseverlauf aus und sind bis zu Temperaturen von  $1000^\circ\text{C}$  in den Zersetzungsprodukten enthalten. Die Folgen solcher Verunreinigungen für die Synthese von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  werden im Kapitel 6.2 diskutiert.

## 6. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver

Bei der naßchemischen Herstellung des Hochtemperatursupraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  werden die metallorganischen Verbindungen im stöchiometrischen Verhältnis in Lösung gebracht, reagieren je nach Synthesebedingung und Reaktivität der verwendeten Ausgangsverbindungen miteinander und gehen, nachdem das Lösemittel verdampft ist, in einen festen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursor über. Den oxidischen Supraleiter erhält man durch die thermische Zersetzung des Precursors. Abb. 6-1 zeigt schematisch den prinzipiellen Verlauf des Verfahrens.

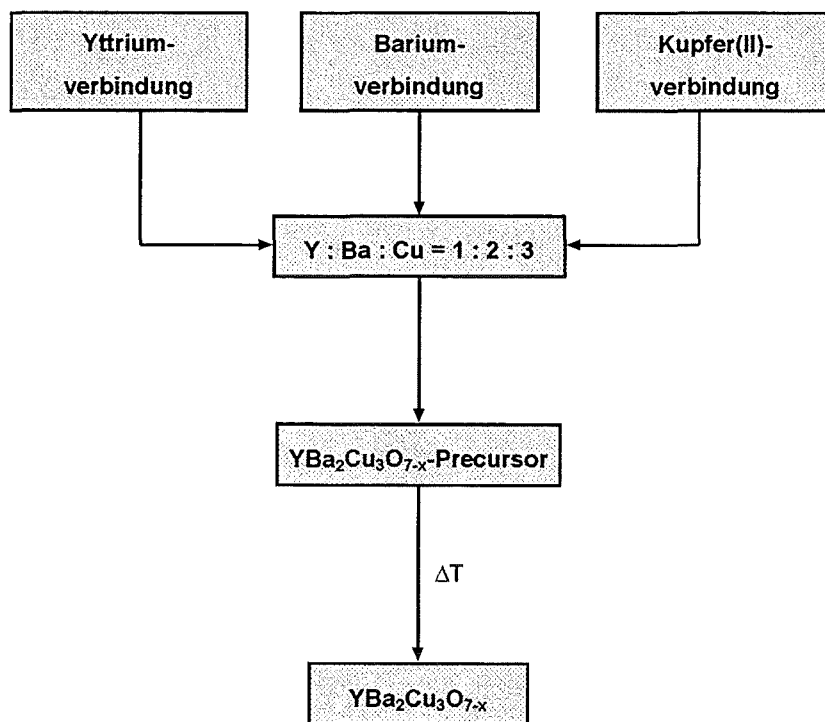


Abb. 6-1. Prinzipielles Verfahrensschema für die Herstellung des Hochtemperatursupraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

Bislang wurden lediglich die eingesetzten Ausgangsverbindungen ausführlich untersucht. Inwieweit sich diese Beobachtungen, insbesondere die thermische Zersetzung der einzelnen Edukte, auf die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursoren übertragen lassen, soll in diesem Kapitel gezeigt werden. Generell liegt die Problematik bei der naßchemischen Herstellung des Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  und somit auch bei der Herstellung der supraleitenden Dünnschichten zum einen in der geringen Löslichkeit der Kupfer(II)-verbindungen und zum anderen in der Bildung von Bariumcarbonat als stabiles Zwischenprodukt. Im folgenden werden die verschiedenen Synthesewege, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, näher beschrieben.

## 6.1 Aus Heterometall-oxo-alkoholaten

Einen vielversprechenden Syntheseweg stellte die Herstellung des oxidischen Supraleiters über Heterometall-oxo-alkoholate dar, bei dem von einem Kupfer(II)-oxid Polymer ausgegangen wird. Der Vorteil soll in der unmittelbaren Bildung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  liegen, d.h. bei der thermischen Zersetzung unter optimierten Bedingungen kann die Bildung der Metalloxide bzw. -carbonate vermieden werden [61, 62].  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Dünnschichten, die über die Heterometall-oxo-alkoholate dargestellt werden, besitzen auffällig hohe Stromtragfähigkeiten, wie aus Tab. 4-2 deutlich hervorgeht.

Die positiven Aspekte dieser alternativen Methode sollen die Folge des makromolekularen Kupfer(II)-komplexes sein, weil die kristallographische Orientierung der supraleitenden Phase wenigstens teilweise durch die Struktur des Precursors kontrolliert werden kann. Das lineare Kupfer(II)-oxid Polymer  $(\text{CuO})_n$ , in dem jedes Kupferatom von zwei Pyridin-Liganden koordiniert ist, enthält Cu-O-Cu-O Ketten, die mit denen der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase „strukturell verwandt“ sind [61].

Die über den Syntheseweg 1 hergestellten Heterometall-oxo-2-methoxyethanolate  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_3(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_7$  wurden mittels Röntgendiffraktometrie und Infrarotspektroskopie charakterisiert. Die Oxo-Alkoholate lagen in röntgenamorpher Form vor. Im Gegensatz zum Kupfer(II)-oxid Polymer, das nur in Lösung existent ist, führte das Abdestillieren des Lösemittels bei den Y-Ba-Cu-oxo-alkoholaten nicht zur Bildung des unlöslichen, kristallinen Kupfer(II)-oxids. Folglich reagierte die makromolekulare Kupfer(II)-verbindung mit den 2-Methoxyethanolaten von Yttrium und Barium. Das FT-IR-Spektrum, das im Anhang A dargestellt ist, zeigt den Verlust der Pyridin-Liganden des Kupfer(II)-oxid Polymers. Die charakteristischen Banden von 2-Methoxyethanolaten sind hingegen im FT-IR-Spektrum zu erkennen.

Die Untersuchungen der thermischen Zersetzung des Oxo-2-methoxyethanolats erfolgten in inerter und oxidierender Atmosphäre sowie unter optimierten Bedingungen. Die Pyrolyse unter inerten Bedingungen (Stickstoff) führte zu der Zersetzung des Y-Ba-Cu-oxo-alkoholats und zur Bildung eines röntgenamorphen Feststoffes. Oberhalb 500°C sind jedoch im Röntgenpulverdiffraktogramm die Reflexe von elementarem Kupfer deutlich zu erkennen.

Die Thermische Analyse unter oxidierenden Bedingungen (Synthetische Luft) ist in Abb. 6-2 dargestellt. Die TG-Kurve zeigt bis 320°C eine mehrstufige Zersetzung mit einem Massenverlust von insgesamt 17 %. Die Zersetzung ist mit exothermen DSC-Signalen verknüpft. In diesem Bereich entstehen als gasförmige Zersetzungsprodukte Kohlendioxid und Wasser. Weitere Massenabnahmen sind zwischen 300°C und 600°C sowie über 800°C zu beobachten. Die DSC-Kurve weist auf eine exotherme Reaktion bei 550°C und auf drei endotherme Effekte bei 730°C, 830°C und 950°C hin.

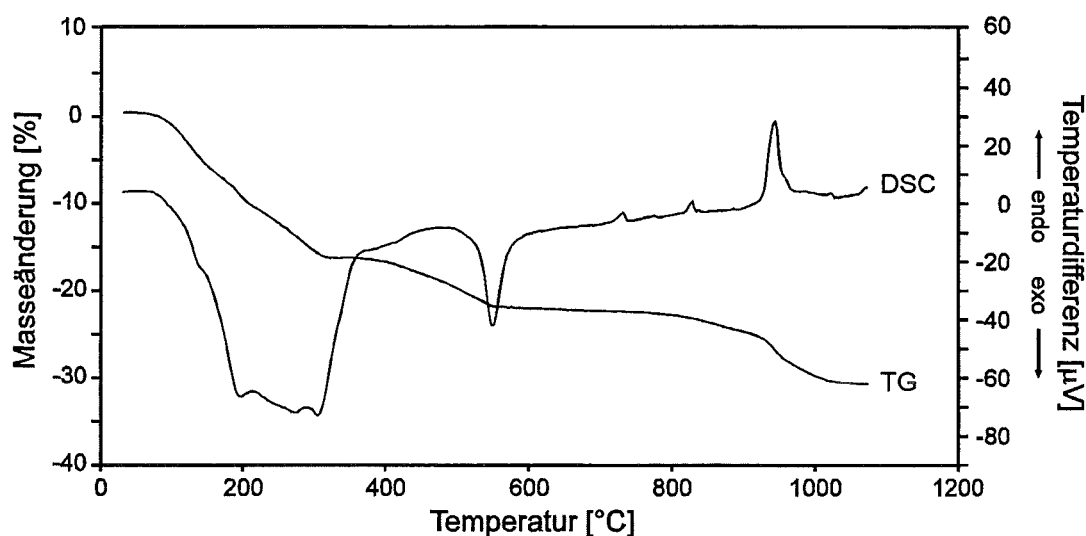


Abb. 6-2. Thermische Analyse des Y-Ba-Cu-oxo-2-methoxyethanolats unter oxidierenden Bedingungen (Syntheseweg 1).

Anhand den röntgenographischen Untersuchungsergebnissen der festen Pyrolyseprodukte konnte die Bildung von Kupfer(II)-oxid, Yttriumoxid und Bariumcarbonat bei 500°C nachgewiesen werden. Allerdings sind die Reflexe der jeweiligen Verbindung nur sehr schwach ausgeprägt. Bei höheren Temperaturen ( $T > 600^\circ\text{C}$ ) entstehen vor allem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  und eine unbekannte Phase. Die drei stärksten Reflexe dieser Phase besitzen folgende d-Werte: 0,352 nm, 0,257 nm und 0,216 nm. Diese konnten aber

keiner in der JCPDS-Kartei enthaltenen Substanz zugeordnet werden. Im Röntgenpulverdiffraktogramm des bei  $900^\circ\text{C}$  zersetzten Oxo-alkoholats (Abb. 6-3) sind zusätzlich noch die Reflexe von  $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$  [63] zu sehen.

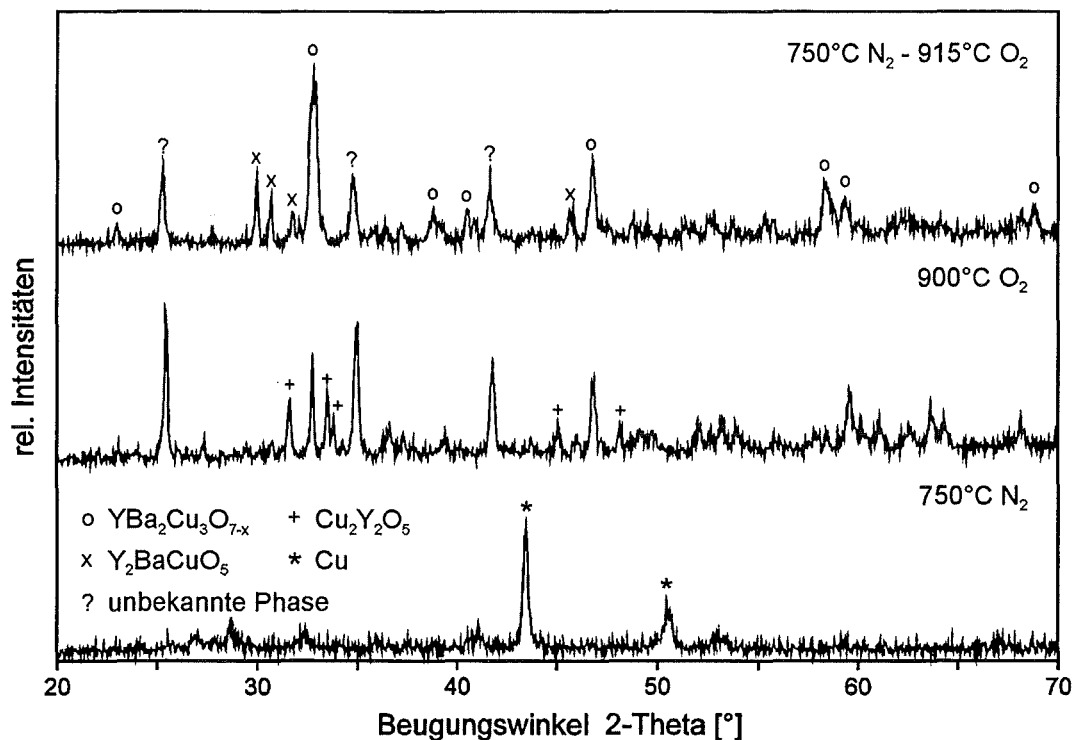


Abb. 6-3. Röntgenpulverdiffraktogramme von den Pyrolyseprodukten des unter verschiedenen Bedingungen zersetzten Y-Ba-Cu-oxo-2-methoxyethanolats.

Die besten Ergebnisse wurden jedoch bei der Pyrolyse des Precursors unter inerten Bedingungen und anschließender Oxidation erzielt. Dadurch wurde die Bildung der Metalloxide bzw. -carbonate vermieden, so daß sich bei der Oxidation der amorphe Feststoff direkt in die kristalline  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase umwandelte. In Abb. 6-3 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm eines festen Pyrolyseprodukts, das bei  $750^\circ\text{C}$  in Stickstoff und anschließend bei  $915^\circ\text{C}$  in Synthetischer Luft zersetzt wurde, dargestellt. Neben der 1-2-3-Phase [64] und der unbekannt Phase entsteht hierbei noch die grüne Phase  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  [65]. Im Gegensatz zu der Zersetzung unter ausschließlich oxidierenden Bedingungen tritt hier die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase als Hauptbestandteil auf. Dies konnte auch bei niedrigeren Temperaturen ( $750^\circ\text{C}$  N<sub>2</sub> -  $770^\circ\text{C}$  O<sub>2</sub>) beobachtet werden.

Dieser Syntheseweg, der von Rupich et al. beschrieben wurde [62], ermöglichte bei geeigneten Bedingungen die Herstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , ohne daß die entsprechenden Metalloxide bzw. -carbonate gebildet wurden. Damit stand ein Verfahren zur Verfügung, das die Synthese der supraleitenden Phase bei relativ niedrigen Temperaturen erlaubte. Trotzdem waren alle Versuche, ausschließlich die supraleitende Phase zu erhalten, erfolglos. Die Ermittlung der Metallgehalte mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse ergab keine besonderen Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis, so daß die Entstehung der unbekannt Phase andere Ursachen haben muß. Beispielsweise könnte ein Grund hierfür Verunreinigungen des Precursors mit Kupfer(II)-chlorid sein, das bei der Synthese des Kupfer(II)-oxid Polymer entstand und mit Hilfe einer chromatographischen Trennung entfernt werden sollte. Aber gerade die chromatographische Trennung ließ eine systematische Untersuchung nicht zu, da wegen der aufwendigen Trennung nur sehr geringe Ausbeuten erzielt wurden und eine mehrmalige „Reinigung“ der Chromatographiesäule mit Pyridin notwendig war (ohne zwischenzeitliche Reinigung der Säule waren die Oxo-alkoholate mit bis zu acht Gewichts-%  $\text{Cl}^-$  verunreinigt). Deshalb ist ein naßchemischer Syntheseweg zur Herstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ohne diese Trennungsprobleme von Vorteil.

## 6.2 Aus Metallalkoholaten

Der Einsatz von Kupfer(II)-alkoholaten im Sol-Gel-Prozeß ist wegen ihrer geringen Löslichkeit in organischen Lösemitteln sehr begrenzt. So sind z.B. Kupfer(II)-methanolat und -ethanolat überhaupt nicht bzw. nur teilweise löslich, und erst das Kupfer(II)-butanolat kann in organischen Lösemitteln vollständig gelöst werden [66]. Durch die Zugabe von Ethylendiamin können allerdings die Kupferverbindungen komplexiert werden, so daß deren Löslichkeiten wesentlich erhöht werden.

Gegenüber dem Verfahren über die Heterometall-oxo-alkoholate mußte somit bei der Herstellung des Hochtemperatursupraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  aus Metallalkoholaten lediglich das Kupfer(II)-oxid Polymer durch ein Kupferalkoholat ersetzt werden. In Abb. 6-4 ist die Thermische Analyse eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors abgebildet, der aus den 2-Methoxyethanolaten von Yttrium und Barium und aus dem mit Ethylendiamin komplexierten Kupfer(II)-ethanolat hergestellt wurde (Syntheseweg 2a). Die TG-Kurve bis  $800^\circ\text{C}$  zeigt eine zweistufige Zersetzung, wobei der Massenverlust insgesamt 58 % beträgt. Weitere Unterschiede im Vergleich zu den Oxo-alkoholaten sind anhand der DSC-Analyse festzustellen. Einerseits findet die stark exotherme Reaktion bei dem



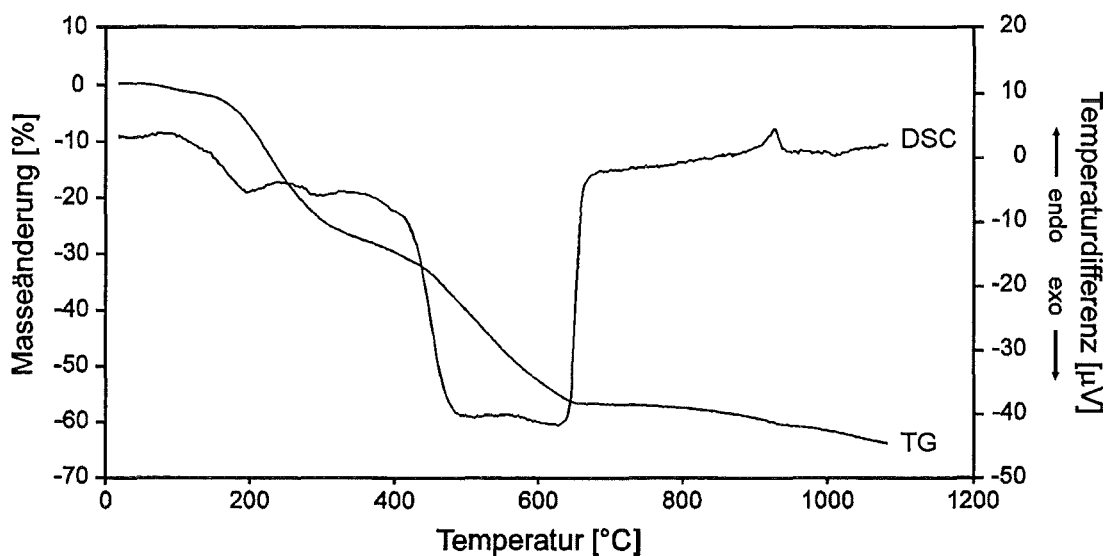


Abb. 6-4. Thermische Analyse des über den Syntheseweg 2a hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors unter oxidierenden Bedingungen.

Alkoholat-Precursor bei einer höheren Temperatur ( $450^\circ\text{C}$  -  $650^\circ\text{C}$ ) statt, andererseits ist nur noch ein endothermer Peak bei  $920^\circ\text{C}$  zu beobachten.

Trotz dieser Diskrepanzen führt die Pyrolyse in oxidierender Atmosphäre ebenfalls zur Bildung der unbekannt Phase, die auch bei der thermischen Zersetzung des Heterometall-oxo-alkoholats entstand. Folglich besteht bei der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Herstellung über die Oxo-alkoholate kein Zusammenhang zwischen der Bildung dieser unbekannt Phase und den  $\text{Cl}^-$ -Ionen, die vom Kupfer(II)-oxid Polymer nicht vollständig getrennt werden konnten. Die Ursache muß demnach bei den verwendeten Metall-alkoholaten liegen.

Die Untersuchung der thermischen Zersetzung verschiedener Yttriumverbindungen ergab, daß sich aus Yttriumisopropanolat bei  $800^\circ\text{C}$   $\text{Y}_2\text{O}_3$  bildet, Yttrium-2-methoxyethanolat hingegen hauptsächlich in eine andere, stabile Phase übergeht (siehe Kapitel 5.2.1). Sollte dies die Ursache für die Bildung der unbekannt Phase sein, so müßte mit einem Syntheseverfahren, bei dem von Yttriumisopropanolat ausgegangen wird, die Herstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  gelingen. Dazu wurden anstelle der 2-Methoxyethanolate von Yttrium und Barium die Isopropanolate eingesetzt und die Alkoholat-Precursoren bei  $950^\circ\text{C}$  in Synthetischer Luft pyrolysiert. Aus Abb. 6-5, in der die Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte dargestellt sind, geht hervor, daß ein von den Isopropanolaten ausgehendes naßchemisches Verfahren (2b) tatsächlich zur Bildung der supraleitenden Phase führt. Somit scheinen die partielle

Hydrolyse oder sonstige „Alterungsprozesse“ von Yttrium-2-methoxyethanolat für die Bildung der unbekannten Phase verantwortlich zu sein. Die Hydrolyseempfindlichkeit kann mit Hilfe von Komplexbildnern verringert werden.

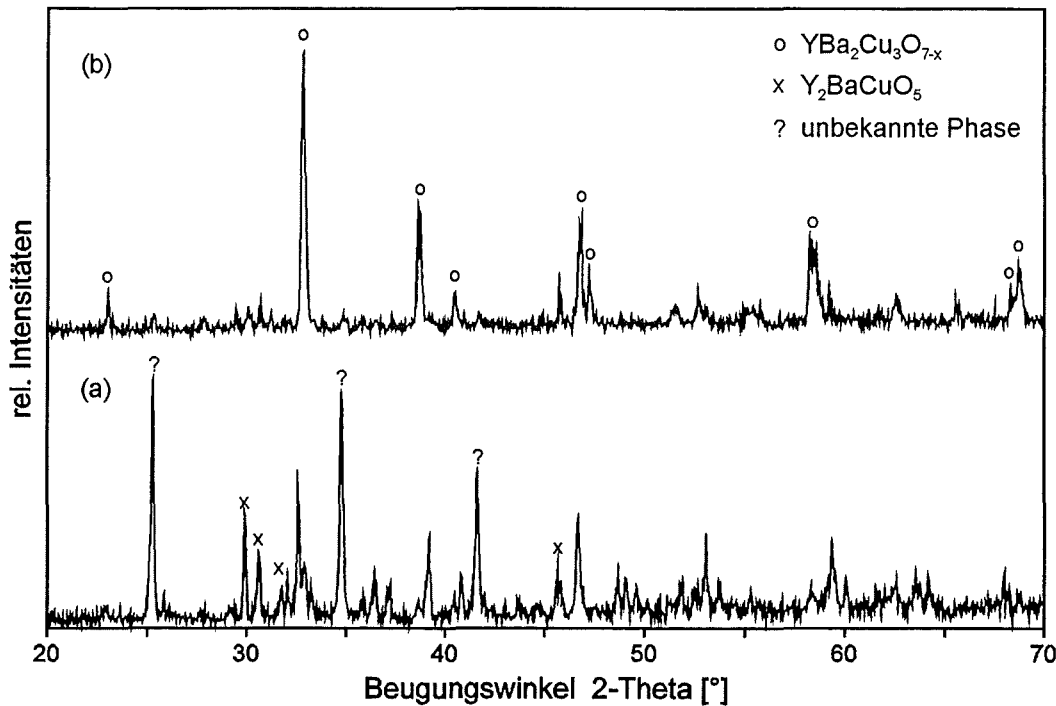
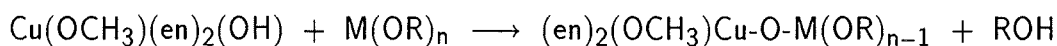
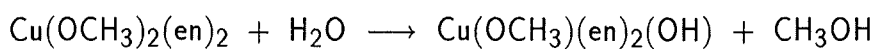


Abb. 6-5. Röntgenpulverdiffraktogramme von den festen Pyrolyseprodukten der bei 950°C unter oxidierenden Bedingungen zersetzten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precusoren; (a) Precursor des Synthesewegs 2a und (b) Precursor des Synthesewegs 2b.

Bei der Synthese des Isopropanolat-Precursors wurde Acetessigsäureethylester als Komplexbildner eingesetzt, um die Löslichkeit von Yttriumisopropanolat zu erhöhen. Desweiteren wurde das verwendete Kupfer(II)-methanolat mit Ethylendiamin komplexiert. Die Zugabe von einer unterstöchiometrischen Menge an Wasser, die beim Sol-Gel-Prozeß prinzipiell erforderlich ist, führte zu keiner Veränderung des Reaktionsverlaufs, so daß vermutlich auch bei der im experimentellen Teil beschriebenen Synthese Spuren von Wasser vorhanden war. Bei der Synthese des Heterometallalkoholats sind folgende Reaktionen wahrscheinlich:



Die TG/DSC-Kurven (Abb. 6-6) des Isopropanolat-Precursors unterscheiden sich nur geringfügig von denen des 2-Methoxyethanolat-Precursors. Die thermische Zersetzung kann ebenfalls in drei Temperaturbereiche eingeteilt werden. Der erste bis ca.  $350^\circ\text{C}$  ist mit einem stufenweisen Massenverlust von ungefähr 30 % verbunden, wobei zu Beginn Isopropanol, später allerdings nur noch  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  freigesetzt werden. Die Pyrolyse zwischen  $400^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  ist stark exotherm, und der Massenverlust beträgt bei  $600^\circ\text{C}$  50 %. Die letzte endotherme Reaktion, bei der eine vergleichsweise geringe Massenabnahme zu beobachten ist, findet oberhalb  $900^\circ\text{C}$  statt.

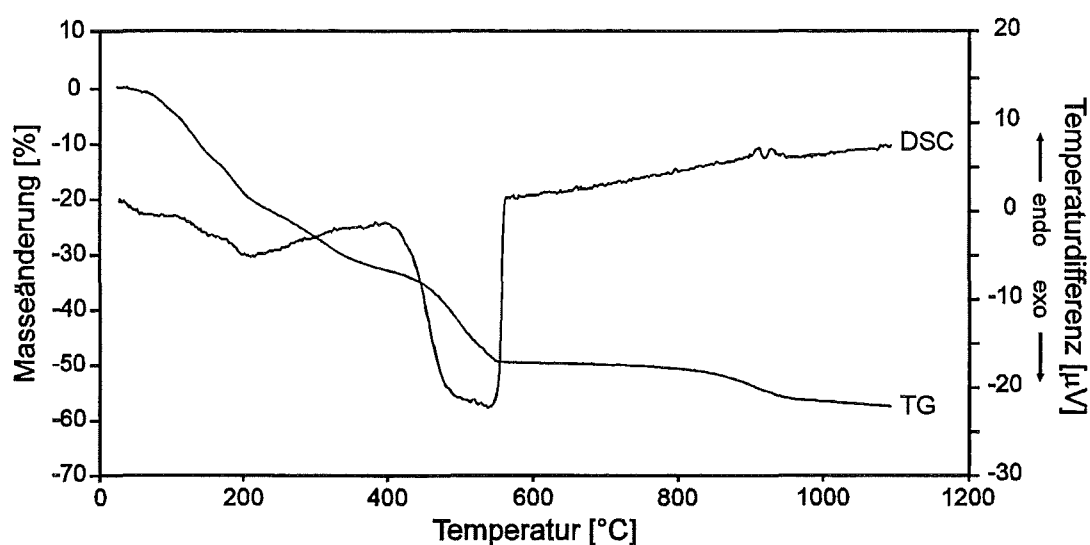


Abb. 6-6. Thermische Analyse des über den Syntheseweg 2b hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors unter oxidierenden Bedingungen.

Für die diskontinuierliche Charakterisierung wird der Alkoholat-Precursor bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiert und die festen Reaktionsprodukte sowohl röntgenographisch als auch schwingungsspektroskopisch untersucht. Die Daten der diskontinuierlichen Zersetzung sind in Tab. 6-1 aufgeführt, wobei die Massenverluste aufgrund der Haltezeit etwas größer sind als die thermogravimetrisch ermittelten Verluste. Die Röntgenpulverdiffraktogramme einiger Zersetzungsprodukte werden in Abb. 6-7 wiedergegeben. Bei  $300^\circ\text{C}$  sind die Reflexe von elementarem Kupfer [67] zu erkennen, das FT-IR-Spektrum (siehe Anhang A) zeigt bei dieser Temperatur dennoch C-H-Valenzschwingungen. Folglich besitzt dieses Zwischenprodukt noch organische Anteile. Bei  $500^\circ\text{C}$ , also nach der stark exothermen Reaktion, sind im Schwingungsspektrum nur die Absorptionsfrequenzen von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{CuO}$  [49, 51] vorhanden. Die Reflexe dieser drei Reaktionsprodukte [48, 56, 68] sind auch im Röntgenpulverdiffraktogramm

**Tab. 6-1.** Thermische Zersetzung des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors.

Temperatur [°C]	Massenverlust [%]	Farbe
100	6,2	olivgrün
200	19,9	dunkelbraun
300	28,7	dunkelbraun
400	48,0	dunkelgrau
500	51,9	dunkelgrau
600	52,1	dunkelgrau
700	52,9	dunkelgrau
800	52,9	grau
900	57,8	schwarz

zu sehen. Bemerkenswert ist die Bildung von Yttriumoxid, das bei der Pyrolyse von Yttriumisopropanolat erst bei 800°C entsteht. Der oxidische Supraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  bildet sich bei 900°C.

Die kritischen Temperaturen der aus den Metallalkoholaten hergestellten supraleitenden Pulvern werden mit Hilfe von Magnetisierungsmessungen bestimmt. Trotz mehrstündigem Tempern bei 450°C in reinem Sauerstoff ist kein sprunghafter Übergang in der Magnetisierungskurve zu erkennen, so daß lediglich eine „onset“-Temperatur von  $T_{c,\text{onset}} = 60$  K bestimmt werden konnte, bei der die Probe diamagnetisch wird. Alle Versuche, höhere Übergangstemperaturen zu erreichen, waren erfolglos. Hierfür gab es aufgrund der Ergebnisse der bislang angewandten Untersuchungsmethoden keine Erklärung. Auch der Restkohlenstoffgehalt von 0,15 Massen-% konnte nicht die alleinige Ursache sein. Erst die Untersuchung der Morphologie eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Preßkörpers (Abb. 6-8) zeigte Unregelmäßigkeiten. Während sich erwartungsgemäß überwiegend Partikel mit einer Größe von einigen Mikrometern bildeten, zeigt die REM-Aufnahme zusätzlich Körner, die um ein vielfaches größer sind. Mittels EDX-Analyse konnte in diesen Körnern Chlor nachgewiesen werden, das, wie die eigenen Untersuchungen gezeigt haben, über die Kupfer(II)-alkoholate in den  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursor gelangt ist. Die quantitative Chlorbestimmung ergab einen  $\text{Cl}^-$ -Gehalt von 2,11 Massen-% (Precursor des Synthesewegs 2b) bzw. 4,17 Massen-% (Pyrolyseprodukt bei 900°C).

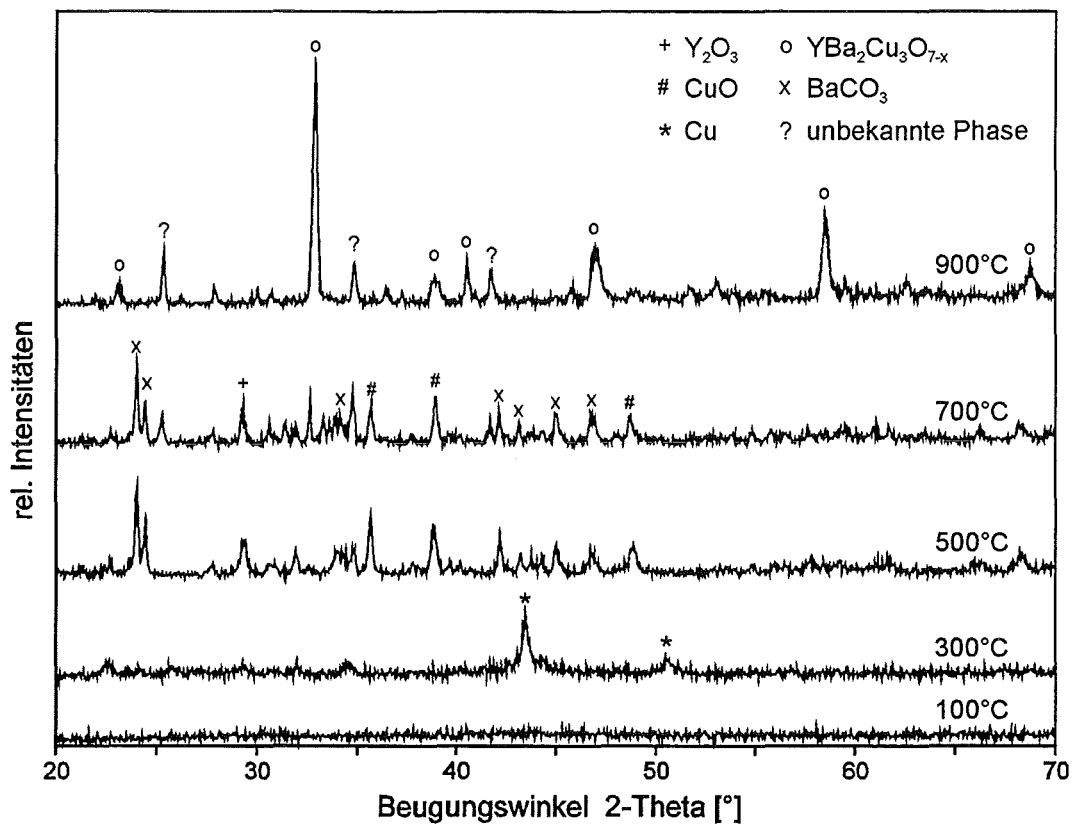


Abb. 6-7. Röntgenpulverdiffraktogramme von den Pyrolyseprodukten des bei verschiedenen Temperaturen zersetzten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors, welcher über den Syntheseweg 2b hergestellt wurde.

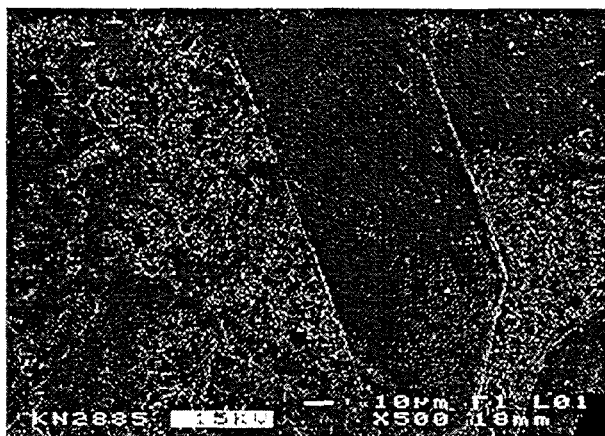


Abb. 6-8. REM-Aufnahme eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  - Preßkörpers.

Bei der Herstellung des Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  aus Metallalkoholaten treten vor allem zwei Probleme auf. Einerseits bildet sich aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Yttriumverbindungen eine unbekannte Phase. Dabei sind, obwohl man die Ergebnisse der Randkomponenten nicht zwangsläufig auf das System übertragen kann, Zusammenhänge zwischen der Bildung dieser Phase und den signifikanten Unterschieden im Zersetzungsverhalten der Yttriumalkoholate zu erkennen. Die Bildung der unbekannt Phase (bei ca.  $700^\circ\text{C}$ ) als Nebenprodukt konnte nicht immer vermieden werden. Andererseits wirken sich die Chloridionen, die nur schwer vollständig von den Kupfer(II)-alkoholaten zu trennen sind, negativ auf die physikalischen Eigenschaften aus.

Allgemein war zu beobachten, daß bei der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Herstellung sowohl über die Heterometall-oxo-alkoholate als auch aus den Metallalkoholaten sehr viel von den Edukten und den Synthesebedingungen abhängt. Deshalb wird im folgenden ein alternativer Syntheseweg über die Metallacetylacetonate untersucht, von denen bekannt ist, daß sie stabiler und weniger hydrolyseempfindlich sind. Zudem konnten im Kupfer(II)-acetylacetonat keine Chloridionen nachgewiesen werden.

## 6.3 Aus Metallacetylacetonaten

### 6.3.1 Charakterisierung des Precursors

Die Charakterisierung des hellblauen Precursors erfolgte mit Hilfe der optischen ICP-Emissionsspektrometrie, der Röntgendiffraktometrie und der FT-IR-Spektroskopie. Sowohl röntgenographisch als auch schwingungsspektroskopisch ließ sich lediglich das Kupferacetylacetonat eindeutig nachweisen. Informationen über die Natur der Yttrium- und Bariumverbindung konnten mit den erwähnten Charakterisierungsmethoden nicht erhalten werden. Die Bestimmung der Metallgehalte ergab, daß der Acetylacetonat-Precursor die gewünschte Stöchiometrie von  $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 2 : 3$  besitzt. Das FT-IR-Spektrum des hellblauen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors ist im Anhang A abgebildet.

### 6.3.2 Untersuchung der thermischen Zersetzung

Die thermische Zersetzung des aus den Acetylacetonaten hergestellten Precursors (Syntheseweg 3) wurde umfassend untersucht. Die thermogravimetrische Analyse sowie die Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte sind in Abb. 6-9 dargestellt, wobei die Untersuchungen sowohl in inerter Atmosphäre (Stickstoff) als auch in oxidierender Atmosphäre (Synthetische Luft) durchgeführt wurden.

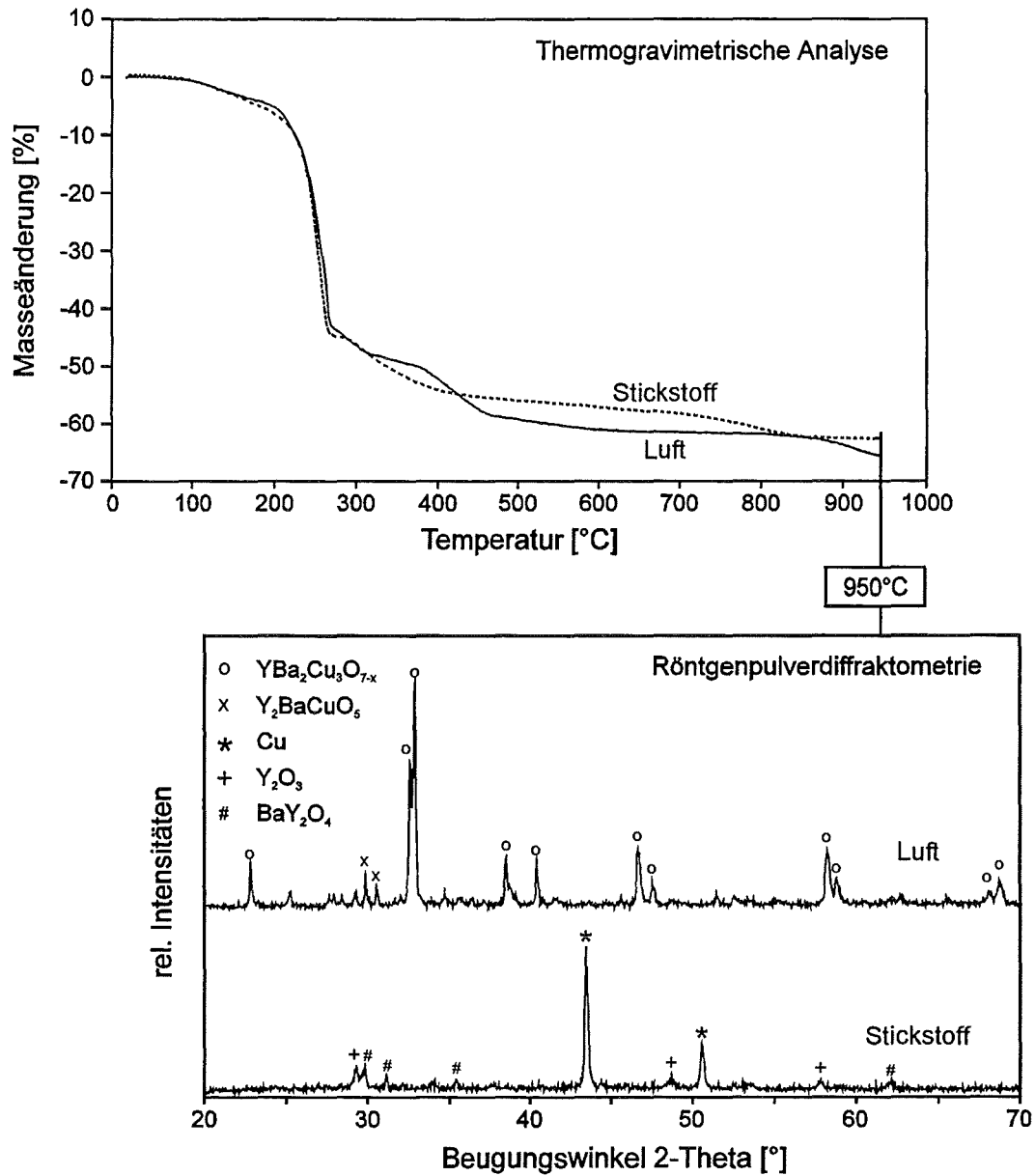


Abb. 6-9. Thermogravimetrische Analyse des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors, welcher über den Syntheseweg 3 hergestellt wurde, in inerter und oxidierender Atmosphäre (oben) und die Röntgenpulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte bei  $T = 950^\circ\text{C}$  (unten).

Der unterschiedliche Verlauf der Massenänderung ist hierbei auffällig. Bei 950°C beträgt der Massenverlust in inerter Atmosphäre 62,8 % und in oxidierender Atmosphäre 65,1 %. Die röntgenographische Untersuchung der in inerter Atmosphäre erhaltenen Reaktionsprodukte zeigt, daß sich als kristalline Phase elementares Kupfer [67] bildet. Demgegenüber liegen die Verbindungen des Bariums und Yttriums unter diesen Bedingungen neben geringen Anteilen an kristallinem  $Y_2O_3$  [48] und  $BaY_2O_4$  [69] weitgehend röntgenamorph vor. Das FT-IR-Spektrum dieser Probe zeigt allerdings bei  $692\text{ cm}^{-1}$ ,  $858\text{ cm}^{-1}$  und  $1432\text{ cm}^{-1}$  Schwingungsbanden, die mit den charakteristischen Banden des Bariumcarbonats [49] übereinstimmen. Über die Natur der Yttriumverbindungen liefern beide Untersuchungsmethoden keine Anhaltspunkte. Die röntgenographische Untersuchung der in Synthetischer Luft erhaltenen Probe, die zudem bei 450°C zehn Stunden mit Sauerstoff beladen worden war, zeigt die Bildung der orthorhombischen Phase von  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  [64]. Desweiteren treten noch geringe Anteile der grünen Phase  $Y_2BaCuO_5$  [65] auf.

Bezüglich der erhaltenen Reaktionsprodukte liefern die röntgenographischen Untersuchungen der Zersetzungsprodukte, die aus den Isopropanolaten oder anderen metallorganischen Precursoren [61, 70] hergestellt worden waren, ähnliche Ergebnisse. Die thermogravimetrischen Analysen zeigen jedoch, daß die thermische Zersetzung in Abhängigkeit vom Precursor unterschiedlich verläuft. Weitere Erkenntnisse konnten durch das Erfassen der freigesetzten Gase erhalten werden. Dies erfolgte kontinuierlich durch die Kopplung der TGA mit der FT-IR-Spektroskopie. In Abb. 6-10 und Abb. 6-11 sind die FT-IR-Spektren der Zersetzungsgase des  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Precursors im Bereich von  $600\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Temperatur bis 600°C dargestellt. Der unterschiedliche Verlauf der TG-Kurven unter inerten und oxidierenden Bedingungen wird hier besonders gut sichtbar.

Zur Interpretation der einzelnen Schwingungsbanden wurde aus der dreidimensionalen, temperaturabhängigen Darstellung der FT-IR-Spektren von den in Luft erhaltenen Zersetzungsgasen das Spektrum bei  $T = 259^\circ\text{C}$  ausgewählt und in Abb. 6-12 dargestellt. Zusätzlich sind die Gasphasenspektren von Kohlendioxid, Acetylaceton und Essigsäure abgebildet [60].

Kohlendioxid besitzt zwei IR-aktive Schwingungsfrequenzen, die asymmetrische C=O-Valenzschwingung bei  $2349\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) und die zweifach entarteten Deformationsschwingungen bei  $667\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) [59]. Acetylaceton liegt im gasförmigen Zustand zu mehr als 90 % in der Enol-Form vor [71], so daß bei Wellenzahlen über  $3000\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls C-H-Valenzschwingungen ( $\nu_1'$ ) auftreten. Die starke Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3'$ ) ist der Valenzschwingung der konjugierten C=O und C=C Bande zuzuordnen. Die Exi-



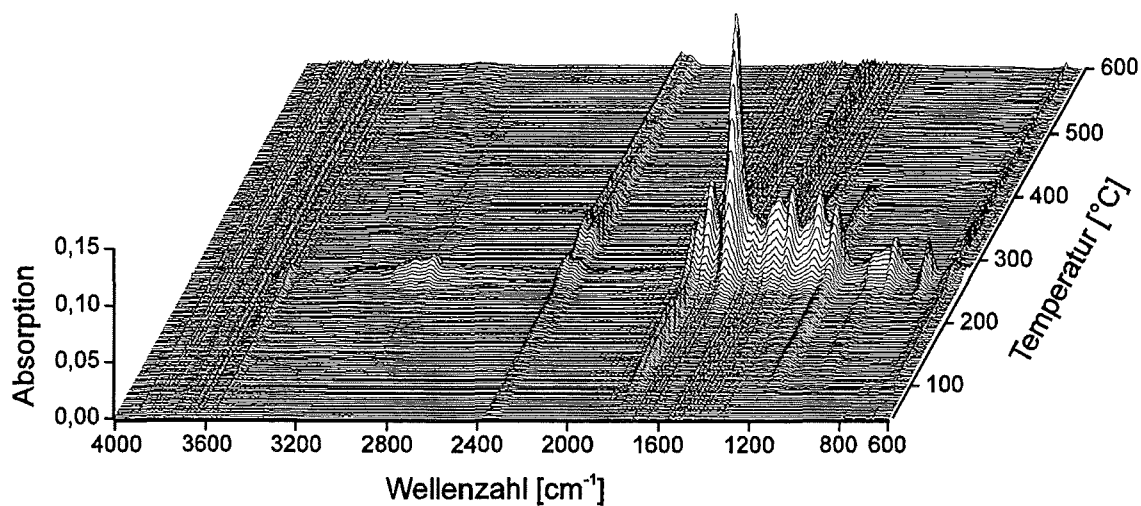


Abb. 6-10. Dreidimensionale, temperaturabhängige Darstellung der FT-IR-Spektren von den bei der thermischen Zersetzung des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors (3) entstandenen gasförmigen Reaktionsprodukten, in inerter Atmosphäre.

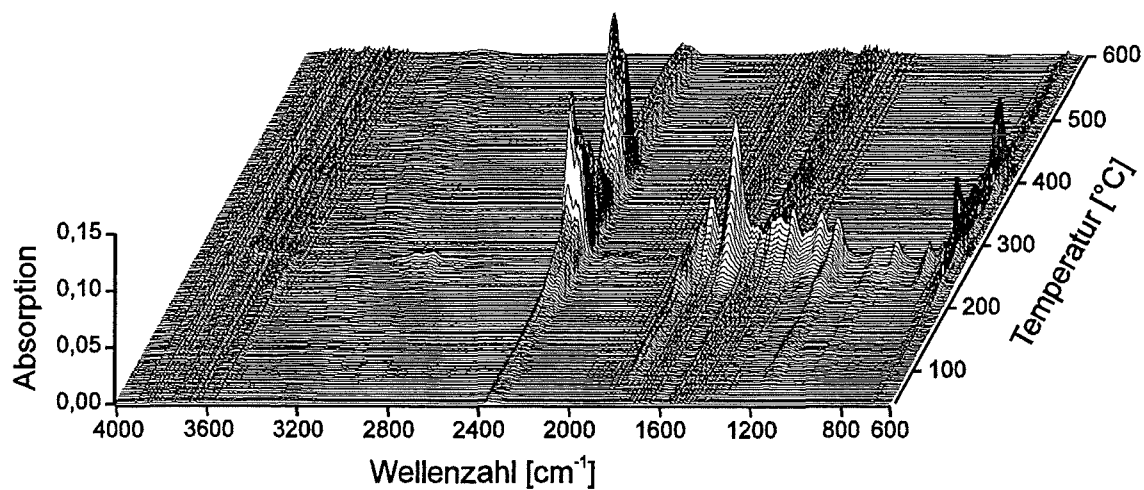


Abb. 6-11. Dreidimensionale, temperaturabhängige Darstellung der FT-IR-Spektren von den bei der thermischen Zersetzung des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors (3) entstandenen gasförmigen Reaktionsprodukten, in oxidierender Atmosphäre.

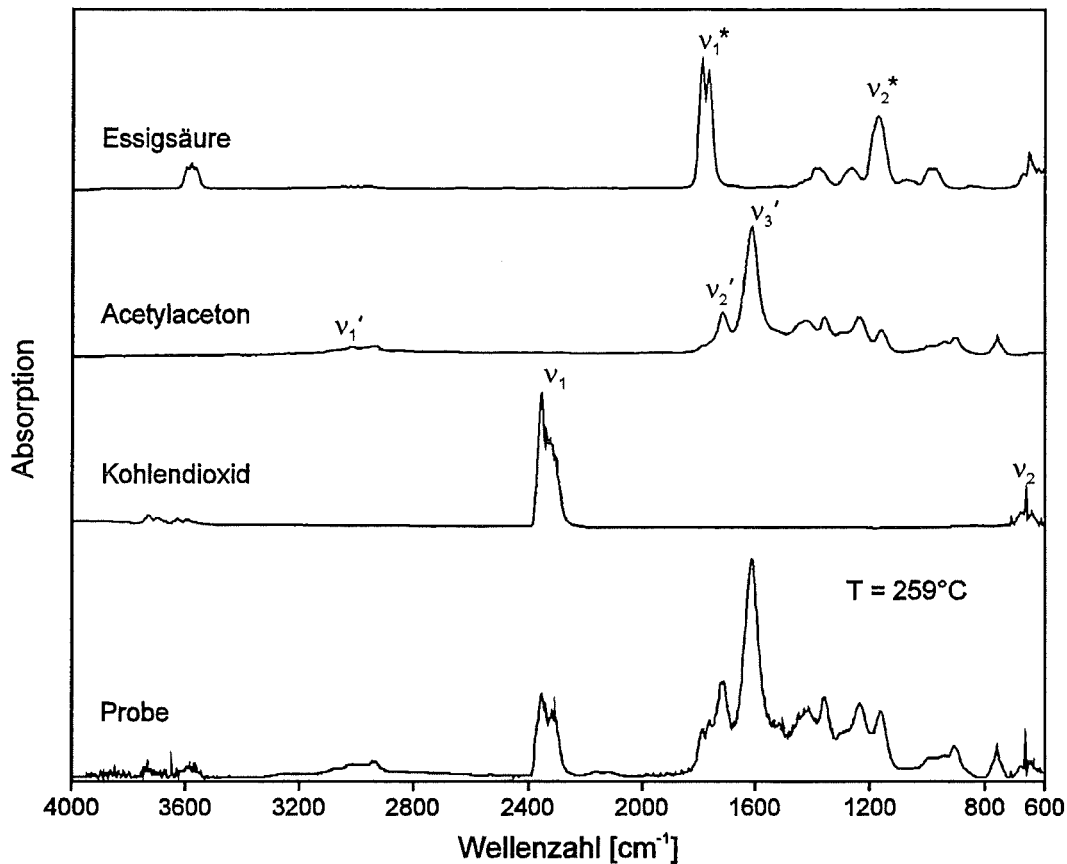


Abb. 6-12. FT-IR-Spektrum der unter oxidierenden Bedingungen bei  $T = 259^\circ\text{C}$  erhaltenen Zersetzungsgase vom  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursor (**3**) und die Gasphasenspektren von Kohlendioxid, Acetylaceton und Essigsäure.

stanz der Keto-Form des  $\beta$ -Diketons in der Gasphase zeigt sich durch das Auftreten der C=O-Valenzschwingung bei  $1723 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2'$ ) [72]. Essigsäure liegt bei Temperaturen über  $150^\circ\text{C}$  monomer vor. Dadurch verschiebt sich die C=O-Absorptionsfrequenz in den kürzerwelligen Bereich,  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1799 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1^*$ ). Die starke Bande der C-O-Valenzschwingung bei  $1190 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2^*$ ) ist ein weiteres Charakteristikum der monomeren Essigsäure [73, 74]. Aus Abb. 6-12 ist ersichtlich, daß bei der thermischen Zersetzung der Probe an Luft vor allem Kohlendioxid und Acetylaceton entstehen, desweiteren aber auch Essigsäure in der Gasphase nachgewiesen werden kann.

Anhand der FT-IR-Spektren in Abb. 6-10 und Abb. 6-11 ist zu erkennen, daß sich die thermische Zersetzung des Precursors unter inerten Bedingungen von der unter oxidierenden in der Entstehung von Kohlendioxid im Temperaturbereich von  $250^\circ\text{C}$  bis  $430^\circ\text{C}$  unterscheidet. Die Intensitäten der Schwingungsbanden des freigesetzten Acetylaceton sind ebenfalls voneinander verschieden. Bei beiden Bedingungen ist allerdings

die Freisetzung von Essigsäure ab etwa 110°C zu beobachten. Um die Informationen über die freigesetzten Zersetzungsgase direkt mit den Ergebnissen der Thermischen Analyse vergleichen zu können, müssen die Flächen unter den charakteristischen Absorptionsbanden berechnet werden. Dazu wurde bei Acetylaceton von 1500 cm<sup>-1</sup> bis 1690 cm<sup>-1</sup> integriert, d.h. die stärkste Schwingungsbande der Enol-Form ( $\nu_3'$ ) diente zur Berechnung. Der temperaturabhängige Verlauf der Kohlendioxidentwicklung wurde durch die Integration der asymmetrischen C=O-Valenzschwingung ( $\nu_1$ ) verfolgt. Die Integrationsgrenzen waren dabei 2260 cm<sup>-1</sup> und 2400 cm<sup>-1</sup>. Sobald sich die charakteristischen Banden aber mit anderen Schwingungen überlagern, wie es beispielsweise bei der Essigsäure der Fall ist, war keine zuverlässige Berechnung möglich. Die Spuren (Fläche vs Temperatur) der oben erwähnten Schwingungen von Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Acetylaceton (Hacac) sowie der Verlauf der parallel aufgetragenen TG/DSC-Kurven sind in den Abbildungen 6-13 und 6-14 wiedergegeben.

Über die Kopplungsmethode sind allerdings nur die gasförmigen Zersetzungsprodukte zugänglich, so daß die festen Reaktionsprodukte anderweitig charakterisiert werden müssen. In der vorliegenden Arbeit erfolgt dies, wie bereits in Kapitel 5.2 erläutert wurde, diskontinuierlich durch röntgenographische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Zwischenprodukte bei verschiedenen Temperaturschnitten (siehe Anhang). Die Daten der diskontinuierlichen Zersetzung in inerter und oxidierender Atmosphäre sind in Tab. 6-2 aufgeführt.

Die thermische Zersetzung bis 600°C in inerter Atmosphäre erfolgt in zwei Stufen. Die erste Zersetzungsstufe mit einem Massenverlust von 45 % ist mit der Freisetzung von Acetylaceton verbunden und verläuft endotherm. In der zweiten Stufe konnte eine geringere Massenabnahme sowie eine minimale CO<sub>2</sub>-Entwicklung festgestellt werden. Eine genaue Interpretation ist anhand der Charakterisierungsergebnisse von den bei verschiedenen Temperaturen zersetzten Reaktionsprodukten möglich. Die Temperaturschnitte bis 600°C sind in der Abb. 6-13 markiert.

Bei 200°C ist sowohl aus der röntgenographischen als auch aus der schwingungsspektroskopischen Untersuchung lediglich das Acetylacetonat des Kupfers eindeutig nachzuweisen. Im FT-IR-Spektrum werden die Schwingungsfrequenzen weiterer Verbindungen von den Absorptionsbanden des Kupfer(II)-acetylacetonats überlagert, beispielsweise die des Bariumacetats. Diese konnten beim zweiten Temperaturschnitt identifiziert werden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm beim Temperaturschnitt (2) zeigt ausschließlich die Reflexe des elementaren Kupfers, so daß die endotherme Reaktion und die Freisetzung des Acetylacetons auf die Zersetzung von Kupfer(II)-acetylacetonat zurückzuführen ist. Aufgrund der FT-IR-spektroskopischen Untersuchungsergebnisse

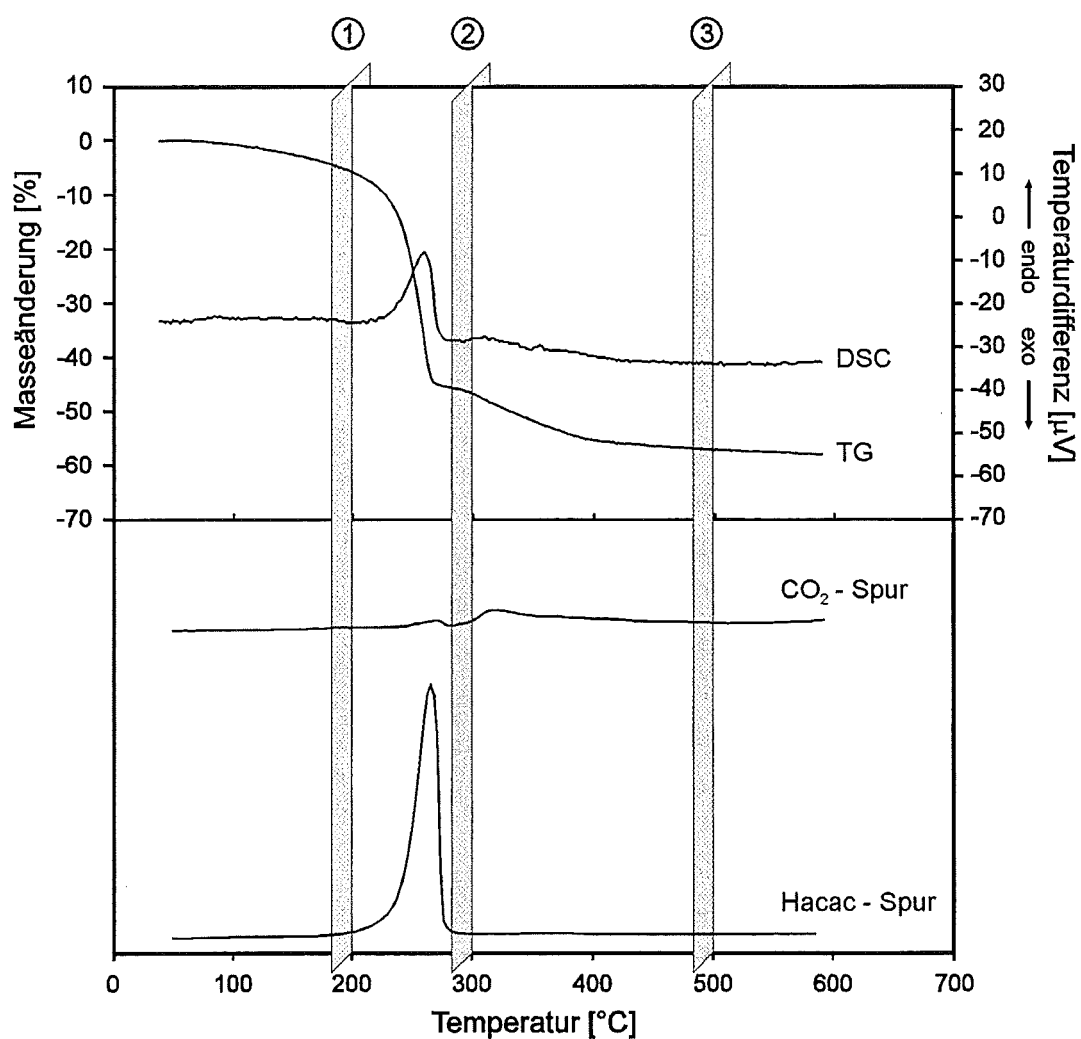


Abb. 6-13. Vergleich der Ergebnisse der Thermischen Analyse des über den Syntheseweg 3 hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors mit den Spuren der gasförmigen Reaktionsprodukte Kohlendioxid und Acetylaceton unter inerten Bedingungen.

**Tab. 6-2.** Thermische Zersetzung des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors (3).

Temperatur [°C]	in Stickstoff		in Synthetischer Luft	
	Massenverlust [%]	Farbe	Massenverlust [%]	Farbe
200	23,2	braun	27,4	braun
300	56,1	dunkelbraun	56,3	dunkelbraun
350			60,9	dunkelbraun
500	60,2	dunkelbraun	64,9	dunkelbraun
600	61,7	dunkelbraun	65,1	dunkelbraun
700	63,7	dunkelbraun	65,2	dunkelbraun
800	66,5	dunkelbraun	66,7	dunkekgrau
900	67,0	dunkelbraun	68,7	schwarz

konnte eine stufenweise Zersetzung des Bariumacetats festgestellt werden. Allerdings sind die Absorptionsbanden von Bariumcarbonat [49] erst ab 800°C deutlich erkennbar. In dem Temperaturbereich von 500°C bis 700°C sind diese sehr schwach ausgeprägt. Aussagen über die Natur der Yttriumverbindung können, wie bereits erwähnt, auch bei höheren Temperaturen nicht gemacht werden.

Unter oxidierenden Bedingungen kann die thermische Zersetzung bis 600°C in vier Stufen eingeteilt werden (Abb. 6-14). Die erste Stufe ist mit einem Massenverlust von ca. 40 % verbunden, der vor allem mit der Freisetzung von Acetylaceton zusammenhängt. Bei den darauf folgenden Zersetzungsstufen handelt es sich um exotherme Reaktionen, die mit der Freisetzung von Kohlendioxid korrelieren. Dabei ist die Ähnlichkeit der DSC-Kurve mit dem Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Spur hervorzuheben. Desweiteren ist der direkte Übergang von der ersten zur zweiten Zersetzungsstufe noch zu erwähnen. Wiederum müssen zur genaueren Interpretation der Ergebnisse von der TGA-FTIR-Kopplung die Untersuchungsergebnisse der festen Zersetzungsprodukte herangezogen werden.

Bei 200°C ist kein Unterschied zu der unter inerten Bedingungen entstandenen Probe erkennbar. Im Röntgendiffraktogramm des Zersetzungsproduktes bei 300°C treten schwache Reflexe auf, die vom Kupfer(II)-oxid und vom elementaren Kupfer stammen. Folglich ist die Freisetzung des  $\beta$ -Diketons und die anschließende exotherme Reaktion auf die oxidative Zersetzung des Kupfer(II)-acetylacetonats zurückzuführen.

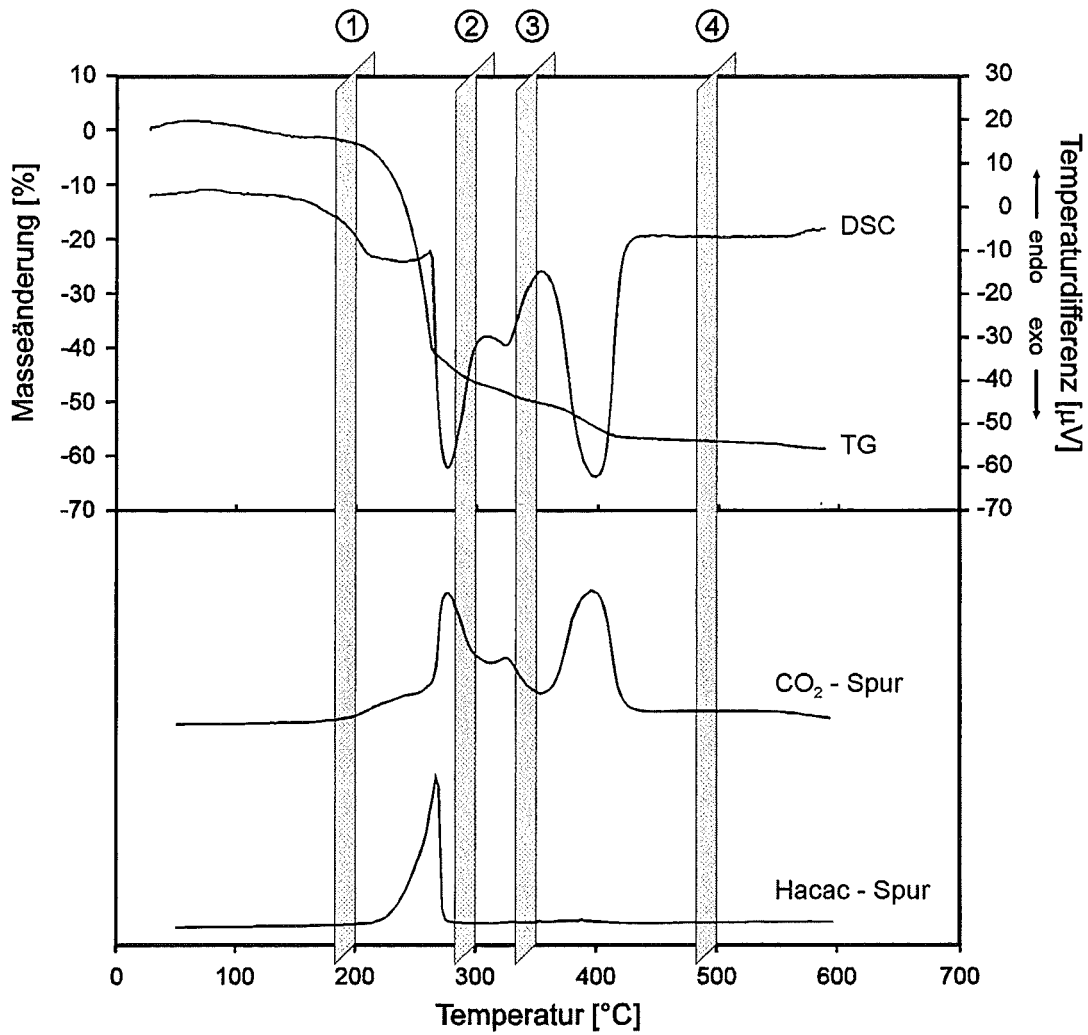


Abb. 6-14. Vergleich der Ergebnisse der Thermischen Analyse des über den Syntheseweg 3 hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors mit den Spuren der gasförmigen Reaktionsprodukte Kohlendioxid und Acetylaceton unter oxidierenden Bedingungen.

Untersuchungen der Pyrolyseprodukte an den Temperaturschnitten (3) und (4) deuten auf eine stufenweise Zersetzung des Bariumacetats zum Carbonat hin. Bei  $350^\circ\text{C}$  sind die charakteristischen Schwingungsbanden des Bariumcarbonats schwach erkennbar und bei  $500^\circ\text{C}$  stark ausgeprägt. Das elementare Kupfer wird an Luft oxidiert, so daß bei einer Temperatur von  $350^\circ\text{C}$  nur noch Kupfer(II)-oxid vorliegt. Die Bildung von Yttriumoxid ist mit beiden Untersuchungsmethoden erst ab  $600^\circ\text{C}$  festzustellen. Bei  $950^\circ\text{C}$  erfolgt die bereits erwähnte Reaktion der entstanden Metalloxide bzw. -carbonate zum keramischen Supraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

Bei dieser Acetylacetonat-Methode bildet sich durch Zugabe von Essigsäure Bariumacetat. In der Lösung findet allerdings keine Reaktionen zwischen dem Kupfer(II)-acetylacetonat und dem Bariumacetat statt, wie aus den Untersuchungen hervorgeht. Das Kupfer(II)- $\beta$ -diketonat zerfällt unter oxidierenden Bedingungen zu Kupfer(II)-oxid und in inerter Atmosphäre zu elementarem Kupfer. Das aus dem Bariumacetat entstandene Bariumcarbonat reagiert bei  $950^\circ\text{C}$  mit den Oxiden des Kupfers und des Yttriums. Unter inerten Bedingungen bleibt jedoch bei dieser Temperatur das Bariumcarbonat erhalten, womit sich der geringere Massenverlust erklären läßt. Im Gegensatz zu anderen metallorganischen Precusoren [62, 75] führt bei diesem Verfahren eine Zersetzung unter inerten Bedingungen mit anschließender Oxidation nicht zu einer Erniedrigung der Bildungstemperatur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

### 6.3.3 Physikalische Eigenschaften

Die kritischen Temperaturen der aus den Acetylacetonaten hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver wurden durch Magnetisierungsmessungen bestimmt. Zudem wurden die über Pulver-Verfahren hergestellten Supraleiter charakterisiert und somit ein direkter Vergleich ermöglicht. Von den über folgende Verfahren hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulvern wurde die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen:

- naßchemisches Verfahren: aus Metallacetylacetonaten.
- „klassisches“ Pulver-Verfahren: Mischmahlen von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{CuO}$ .
- Pulver-Verfahren über die Schmelze: kommerziell erworben (ALDRICH).

In Abb. 6-15 sind die Magnetisierungskurven der keramischen Supraleiter dargestellt, die einerseits auf naßchemischem Wege und andererseits mit einem über die Schmelze gehendem Pulver-Verfahren hergestellt wurden. Beide Hochtemperatursupraleiter zeigen unterhalb 90 K diamagnetisches Verhalten, d.h. sie gehen bei dieser

Temperatur in den supraleitenden Zustand über. Bei allen durchgeführten Magnetisierungsmessungen von unterschiedlich behandelten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulvern konnte dieser Sachverhalt beobachtet werden. Diskrepanzen treten bei den absolut gemessenen Werten und im Verlauf der Magnetisierungskurven auf.

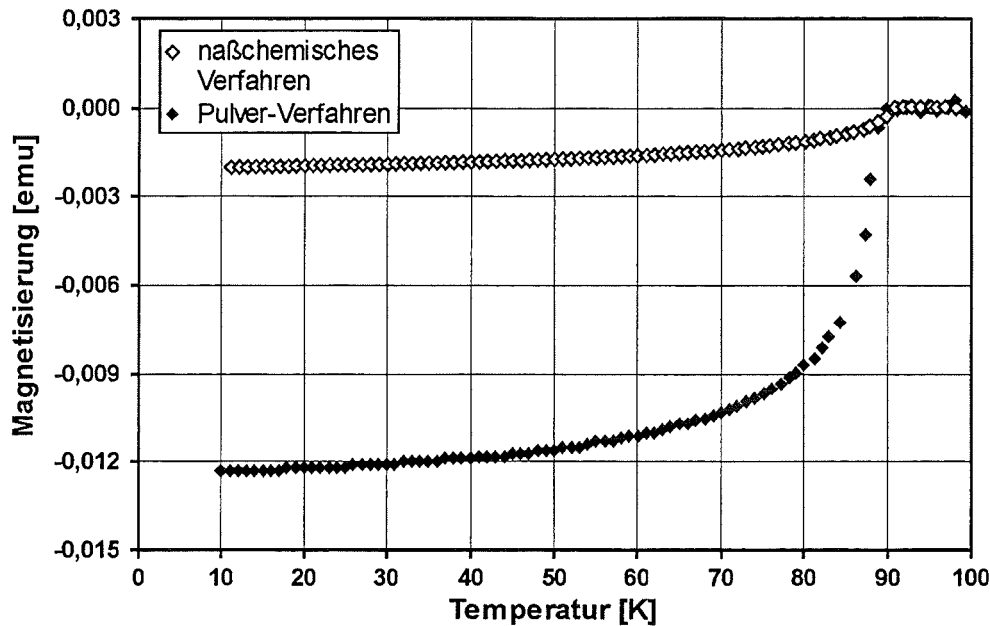


Abb. 6-15. Magnetisierungskurven von naßchemisch und über die Schmelze (Pulver-Verfahren) hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulvern.

Die absoluten Werte sind von mehreren Variablen abhängig, wie z.B. vom äußeren Magnetfeld (konstant 20 Gauss) oder von der eingesetzten Pulvermenge. Entscheidender ist der Verlauf der Magnetisierungskurve. Zwischen dem kommerziell erworbenen und den sowohl über Mischmahlen als auch naßchemisch hergestellten Supraleitern sind Unterschiede im Kurvenverlauf zu erkennen. Eine Ursache hierfür könnte der Kohlenstoffgehalt der Proben sein. In [76] wird der Einfluß des Restkohlenstoffgehalts auf die supraleitende Eigenschaften beschrieben, wobei sich diese mit abnehmenden Kohlenstoffgehalt verbessern. Allerdings wurden, um Pulver mit einem geringen Kohlenstoffgehalt herzustellen, unterschiedliche Verfahren angewandt. Über den Sol-Gel-Prozeß hergestellte  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Proben zeigten keinen Einfluß des Restkohlenstoffgehalts auf das Verhalten des Supraleiters [77]. Hierbei wurden die kritischen Temperaturen durch Widerstandsmessungen bestimmt. Im Gegensatz dazu wurden in der vorliegenden Arbeit sowie in [76] die Übergangstemperaturen anhand der Magnetisierungskurven bestimmt. Diese Methode hat gegenüber einer Messung des elektrischen Widerstandes



den Vorteil, daß zur Abschirmung des Probenvolumens auf der gesamten Oberfläche Abschirmströme fließen müssen. Folglich wirken sich Inhomogenitäten der Probe auf das Meßergebnis aus [2].

Deshalb werden, um Zusammenhänge zwischen der Morphologie und dem Verhalten der Supraleiter zu erkennen, die Pulver 10.000-fach vergrößert dargestellt (Abb. 6-16a, b, c). Auffällig sind zunächst die unterschiedlichen Partikelgrößen der Pulver. Die Partikel der über die Schmelze hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver sind um ein vielfaches größer als beispielsweise die des aus den Acetylacetonaten hergestellten Pulvers. Möglicherweise wirkt sich die Partikelgröße auf den Verlauf der Magnetisierungskurve aus, da das äußere Magnetfeld nicht vollständig aus der Probe verdrängt wird, sondern in eine dünne Oberflächenschicht des Materials eindringt. Das magnetische Feld nimmt z.B. in der Abschirmschicht einer ebenen Oberfläche, die senkrecht zur x-Richtung und parallel zum Magnetfeld B ist, exponentiell ab [2]:

$$B_z(x) = B_z(0) e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad (6.1)$$

Die Eindringtiefe  $\lambda$ , bei der das Magnetfeld auf den e-ten Teil abfällt, ist temperaturabhängig. Die experimentell beobachtete Temperaturabhängigkeit wird durch folgende Gleichung sehr gut beschrieben [2]:

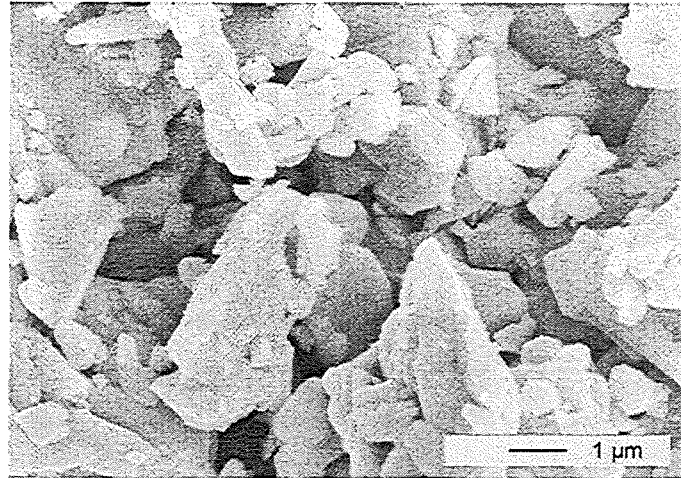
$$\lambda(T) = \lambda(0) \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^4 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (6.2)$$

Hierbei ist

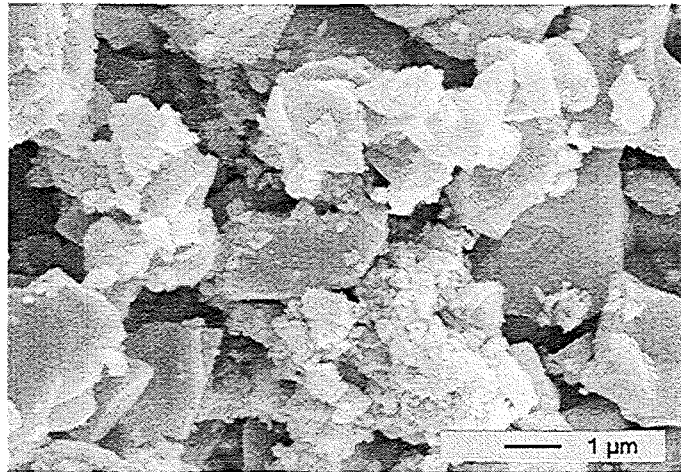
$$\begin{array}{ll} \lambda(T): & \text{Eindringtiefe bei } T \\ \lambda(0): & \text{Eindringtiefe bei } T = 0 \text{ K} \end{array} \quad \begin{array}{ll} T: & \text{Temperatur} \\ T_c: & \text{kritische Temperatur} \end{array}$$

Bei Supraleitern, die vernachlässigbar kleine Eindringtiefen im Vergleich zur Partikelgröße besitzen, macht sich die Temperaturabhängigkeit kaum bemerkbar, d.h. die Magnetisierungskurve zeigt einen scharfen Übergang bei Eintritt der Supraleitung. Der Verlauf der Kurve ist hingegen umso flacher, je größer der Einfluß der temperaturabhängigen Eindringtiefe wird. Die beschriebenen Effekte beziehen sich auf Berechnungen anhand eines einfachen, zweidimensionalen Modells und dienen lediglich zur Abschätzung möglicher Auswirkungen der Temperaturabhängigkeit von der Eindringtiefe. Trotzdem könnte dies der Grund für den unterschiedlichen Verlauf der Magnetisierungskurven in Abb. 6-15 sein, da bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  die Eindringtiefen zwischen  $\lambda_c = 92,5 \text{ nm}$  und  $\lambda_{a,b} = 810 \text{ nm}$  ( $B^{\parallel a,b}$ ) liegen [78]. Die Partikel, die in den Abbildungen

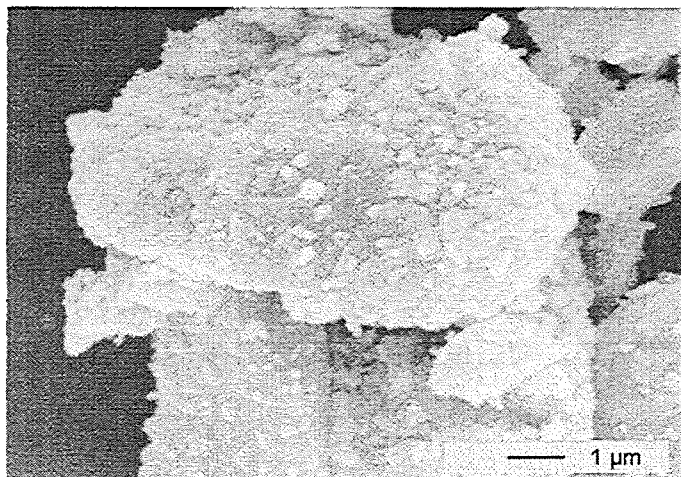
**Abb. 6-16a.** REM-Aufnahme eines naßchemisch hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulvers.



**Abb. 6-16b.** REM-Aufnahme eines durch Mischmahlen hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulvers.



**Abb. 6-16c.** REM-Aufnahme eines über die Schmelze hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulvers.



6-16a und 6-16b zu erkennen sind, weisen somit etwa die gleiche Größenordnung wie  $\lambda_{a,b}$  auf. Ob letztendlich der Kohlenstoffgehalt oder die Partikelgröße für den unterschiedlichen Verlauf der Magnetisierungskurve verantwortlich sind, bedarf einer eingehenderen Untersuchung und war nicht Gegenstand dieser Arbeit.

## 6.4 Optimierter Prozeß

Bei der Synthese des Acetylacetonat-Precursors (3) reagieren, wie bereits diskutiert, die Ausgangsverbindungen nicht miteinander, so daß keine Fixierung der Elementverteilung in der Lösung stattfindet. Folglich kann maximal die Konzentration erreicht werden, bei der ein Edukt ausfällt. Für CSD-Verfahren zur Herstellung supraleitender Dünnschichten ist es jedoch wichtig, daß viskose Lösungen oder Sole zur Verfügung stehen, die einen relativ hohen Feststoffgehalt haben. Deshalb muß entweder ein geeignetes Lösemittel gewählt werden, in dem die metallorganischen Verbindungen eine hohe Löslichkeit besitzen, oder man setzt Metallalkoholate ein, die eine größere Reaktivität besitzen. Allerdings erwiesen sich die Alkoholate von Yttrium und Kupfer als problematisch, so daß nur das Bariumacetylacetonat durch ein Alkoholat ersetzt werden konnte.

### 6.4.1 Charakterisierung des Precursors

Die Verwendung von Barium-2-methoxyethanolat an Stelle des Acetylacetonats, aber auch der veränderte Reaktionsverlauf, führte zu einem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursor (4), der sich bzgl. den röntgenographischen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungsergebnissen von dem Acetylacetonat-Precursor unterscheidet. Der metallorganische Precursor ist weitgehend röntgenamorph, und im FT-IR-Spektrum (Anhang A) sind die Schwingungsbanden des Kupfer(II)-acetylacetonats nicht mehr vorhanden. Demnach reagierte die Kupferverbindung mit den metallorganischen Yttrium- und Bariumverbindungen. Das stöchiometrische Verhältnis der Metalle wurde mittels ICP-OES überprüft.

### 6.4.2 Untersuchung der thermischen Zersetzung

Die Reaktionen der Ausgangsverbindungen in der Lösung spiegeln sich auch bei der thermischen Zersetzung des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors wider. Die TG- und DSC-Kurve (Abb. 6-17) können eher mit denen der Alkoholat-Precursoren (2a, 2b) verglichen werden als mit jenen des Acetylacetonat-Precursors (3). Der Pyrolyseverlauf kann ebenfalls

in drei Stufen eingeteilt werden. Die erste Stufe bis 350°C ist mit einem Massenverlust von ca. 34 % verbunden, zeigt allerdings keine bemerkenswerten thermischen Effekte. Im zweiten Temperaturbereich findet bei 460°C eine stark exotherme Reaktion statt, und erst oberhalb 900°C ist eine weitere Massenabnahme zu beobachten. Die Massenverluste der letzten beiden Zersetzungsstufen betragen 22 % bzw. 5 %.

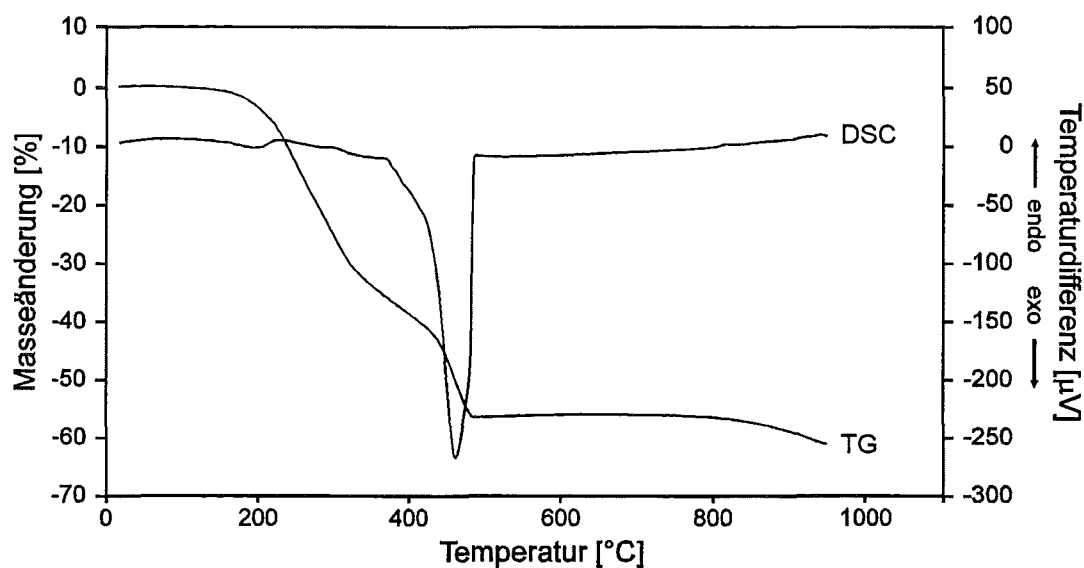


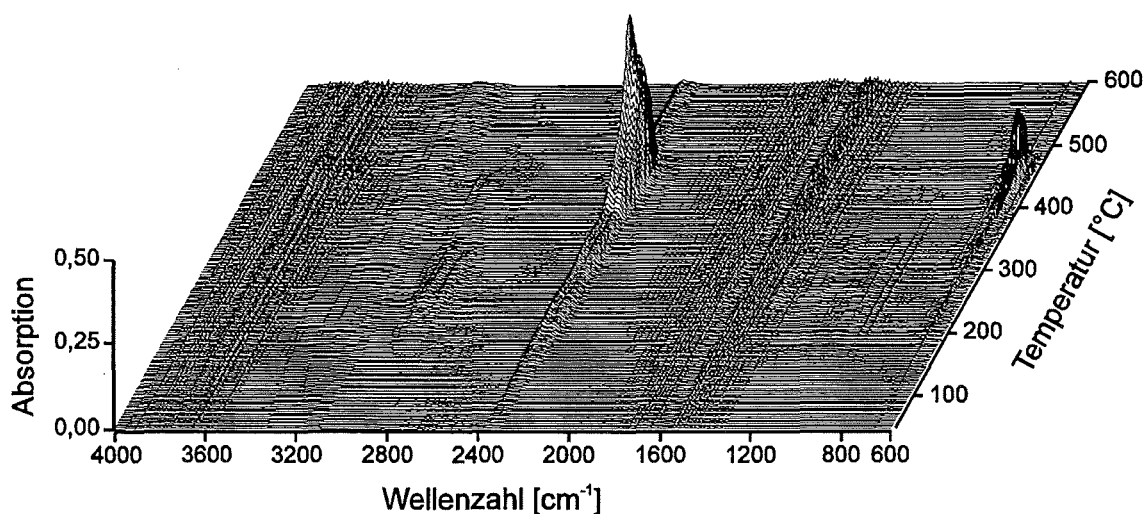
Abb. 6-17. Thermische Analyse des YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-Precursors (4) unter oxidierenden Bedingungen.

Ferner sind auch Parallelen zwischen den Pyrolyseprodukten des Isopropanolat-Precursors (2b) und den festen Reaktionsprodukten bei diesem Prozeß festzustellen. Die Daten der diskontinuierlichen Zersetzung sind in Tab. 6-3 aufgeführt. Das bei 300°C pyrolysierte Zwischenprodukt zeigt im FT-IR-Spektrum C-H-Valenzschwingungen, die von den organischen Bestandteilen herrühren; im Röntgenpulverdiffraktogramm sind nur die Reflexe des elementaren Kupfers eindeutig zu erkennen. Nach den ersten beiden Zersetzungsstufen können sowohl im Schwingungsspektrum als auch im Röntgen-diffraktogramm ausschließlich die entsprechenden Metalloxide bzw. -carbonate nachgewiesen werden. Der Hochtemperatursupraleiter YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> entsteht wiederum erst bei einer Temperatur von 900°C. Außer unter oxidierenden Bedingungen wurde die thermische Zersetzung auch in inerter Atmosphäre durchgeführt, wobei bei 900°C röntgenographisch elementares Kupfer und schwingungsspektroskopisch Bariumcarbonat nachgewiesen werden konnten.

**Tab. 6-3.** Thermische Zersetzung des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors (4).

Temperatur [°C]	Massenverlust [%]	Farbe
300	31,9	schwarz
600	57,1	grau
700	57,6	grau
800	58,5	dunkelgrau
900	61,5	schwarz

Obwohl sich die Zersetzungsprodukte vom Acetylacetonat-Precursor und die des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors bei diesem Prozeß nicht sonderlich unterscheiden, sind dennoch Abweichungen im Verlauf der Zersetzung zu beobachten. Dies zeigt sich besonders eindrucksvoll bei der Charakterisierung der Zersetzungsgase. In Abb. 6-18 sind die FT-IR-Spektren von den bei der thermischen Zersetzung entstandenen, gasförmigen Reaktionsprodukten dreidimensional dargestellt.



**Abb. 6-18.** Dreidimensionale, temperaturabhängige Darstellung der FT-IR-Spektren von den bei der thermischen Zersetzung des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors (4) entstandenen gasförmigen Reaktionsprodukten, in oxidierender Atmosphäre.

Zunächst fällt vor allem die starke Absorption der Schwingungsbanden von Kohlendioxid, die asymmetrische C=O-Valenzschwingung bei  $2349\text{ cm}^{-1}$  und die zweifach entarteten Deformationsschwingungen bei  $667\text{ cm}^{-1}$  [59], auf. In diesem Temperatur-

bereich, also zwischen  $400^{\circ}\text{C}$  und  $500^{\circ}\text{C}$ , ist bei  $3015\text{ cm}^{-1}$  ganz schwach eine scharfe Schwingungsbande zu erkennen, die dem Methan [60] zugeordnet werden kann (siehe Anhang C). Zwischen  $200^{\circ}\text{C}$  und  $350^{\circ}\text{C}$  sind noch aliphatische C-H-Valenzschwingungen zu sehen, die aufgrund der geringen Absorption nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Sicher ist indessen, daß bei der Zersetzung kein Acetylaceton freigesetzt wird.

Der optimierte Prozeß besitzt gegenüber der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Herstellung aus den Acetylacetonaten in Hinblick auf die Beschichtung von Substraten zwei entscheidende Vorteile. Auf der einen Seite bildet sich durch die Reaktionen in der Lösung ein hochviskoses Gel, das einen relativ hohen Metallgehalt besitzt. Auf der anderen Seite kann wegen der Gelbildung eine homogene Elementverteilung des Precursorfilms gewährleistet werden. Allerdings sind zur Bildung der supraleitenden Phase weiterhin Temperaturen von  $900^{\circ}\text{C}$  notwendig.

### 6.4.3 Physikalische Eigenschaften

Die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver, die über den optimierten Prozeß hergestellt wurden, zeigen den gleichen Verlauf der Magnetisierungskurve (Abb. 6-19) wie die, die aus den Acetylacetonaten hergestellt wurden (Abb. 6-15). Unterhalb von 90 K ist das oxidische Pulver

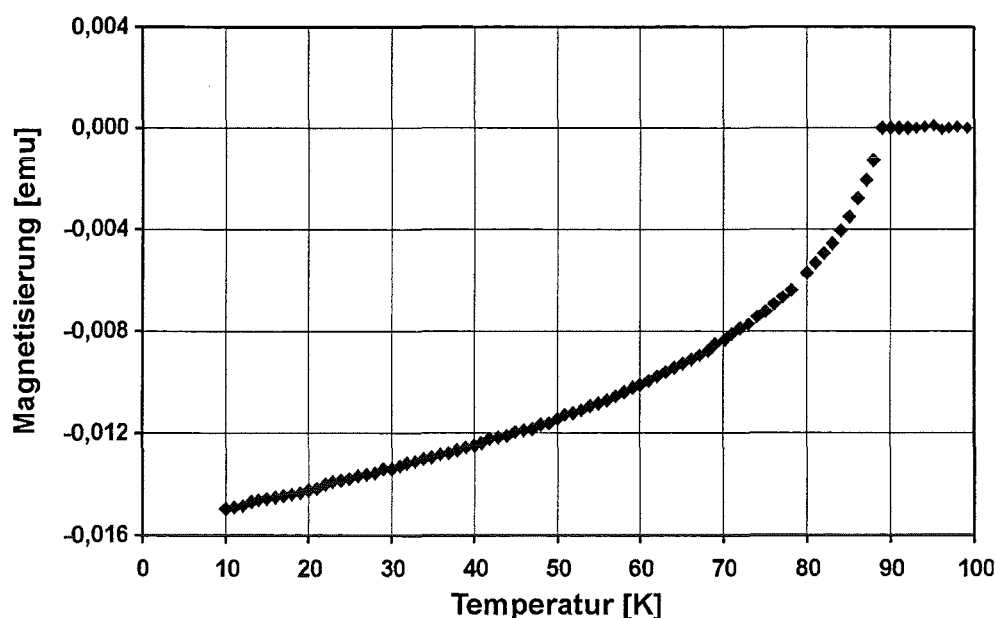


Abb. 6-19. Magnetisierungskurve des über einen optimierten Prozeß (4) hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulvers.

diamagnetisch und geht daher bei dieser Temperatur in den supraleitenden Zustand über, wobei der Übergang sich auf einen großen Temperaturbereich erstreckt. Das Pulver besitzt geringfügig größere Partikel als das aus den Acetylacetonaten hergestellte und ist stärker agglomeriert. Die Agglomeration hat jedoch keine Auswirkungen auf den Verlauf der Magnetisierungskurve, da sich der Kurvenverlauf eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Preßkörpers mit 83 % der theoretischen Dichte, der aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -,  $\text{BaCO}_3$ - und  $\text{CuO}$ -Pulvern hergestellt wurde, kaum von dem in Abb. 6-19 dargestellten Kurvenverlauf unterscheidet. Die möglichen Ursachen für den breiten Übergang wurden bereits in Kapitel 6.3.3 diskutiert.

# 7. Supraleitende Dünnschichten

Zur Herstellung von keramischen Dünnschichten können physikalische oder chemische Verfahren angewandt werden. Bei den physikalischen Methoden (PVD-Verfahren) werden Atome bzw. Atomgruppen durch Energiezufuhr von der Oberfläche eines Targets in die Gasphase überführt und auf dem Substrat abgeschieden. Bei den chemischen Gasphasenverfahren (CVD-Verfahren) werden Moleküle, meistens metallorganische Verbindungen, verdampft und am Substrat zersetzt [79]. Im Gegensatz dazu werden bei den naßchemischen Methoden (CSD-Verfahren) Lösungen bzw. Sole zur Beschichtung der Substrate verwendet, wobei die aufgebrachtten Schichten anschließend in konventionellen Öfen thermisch zersetzt werden. Die CSD-Verfahren besitzen, verglichen mit den Gasphasenverfahren, folgende Vorteile:

- homogene Verteilung der Komponenten in der Lösung
  - multinäre Systeme sind leicht zugänglich
  - Dotierung möglich
- geringer apparativer Aufwand
- Unabhängigkeit von der Geometrie des Substrats

Aus den vermeintlichen Vorteilen können jedoch auch Probleme entstehen. Beispielsweise besteht die Möglichkeit, daß die chemischen Reaktionen in der Lösung nicht gesteuert werden können. Ferner kann bei der Beschichtung des Substrats eine Entmischung in die Einzelkomponenten stattfinden.

Die Problematik zeigte sich insbesondere am Beispiel der aus den Acetylacetonaten hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursorlösung. Wurde die Lösung direkt nach der Synthese verwendet, so war einerseits die Viskosität relativ niedrig und andererseits die Konzentration zu gering. Dies führte zur einer inhomogenen Beschichtung des Substrats. Bei einer Erhöhung der Konzentration fiel Kupfer(II)-acetylacetonat aus. Durch Zugabe von Ethylendiamin konnte das  $\beta$ -Diketonat wieder in Lösung gebracht werden,



dennoch waren bei diesem Beschichtungsversuch im REM einzelne Partikel auf der Oberfläche des Substrats zu sehen, die sich EDX-Analysen zufolge als Bariumcarbonat-Partikel erwiesen. Erst über den optimierten Prozeß, bei dem Bariumalkoholate eingesetzt wurden, gelang es, zufriedenstellende Schichten zu erhalten. Im folgenden wird eine über CSD-Verfahren hergestellte, supraleitende  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht ausführlicher charakterisiert.

Bei der Herstellung des Beschichtungssols wurden Yttriumacetylacetonat, Bariumisopropanolat und Kupfer(II)-acetylacetonat eingesetzt. Als Lösemittel diente Isopropanol und als Komplexbildner Ethylendiamin. Die Viskosität  $\eta$  des Sols betrug 10,1 mPas und die keramische Ausbeute ca. 10 Massen-%. Der Precursorfilm wurde über das Spin Coating Verfahren auf (100)-orientierten  $\text{SrTiO}_3$ -Substraten (KRISTALL-HANDEL KELPIN, 10 mm x 10 mm) aufgebracht, wobei der Beschichtungsvorgang fünfmal wiederholt wurde. Zwischen jeder Beschichtung wurde der metallorganische Precursorfilm in oxidierender Atmosphäre bei 900°C zersetzt. Die aufgebrachte Schicht hatte nach der dritten Beschichtung eine schwarze, spiegelnde Oberfläche, die nach der fünften Beschichtung allerdings matt war.

In der Einleitung dieser Arbeit wurde bereits auf die besonderen Eigenschaften der supraleitenden Schichten hingewiesen, die durch epitaktisches Wachstum auf geeigneten Substraten zustande kommen. Die Bildung von Korngrenzen, die die supraleitenden Eigenschaften verschlechtern, kann somit vermieden werden. Epitaktisches Wachstum bedeutet, daß die Struktur des einkristallinen Substrats sich auf die aufwachsende Schicht überträgt (Heteroepitaxie). Dabei sollte die Struktur des Substrats der Struktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  relativ nahe kommen oder zumindest eine Übereinstimmung in den Gitterparametern aufweisen. Eine besonders gute Übereinstimmung besitzt das (100)-orientierte  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat. Die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten können auf zwei verschiedene Arten auf dem Substrat orientiert sein, entweder mit der a-Achse oder mit der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche. Bei der c-Achsen-Texturierung werden im Röntgendiffraktogramm nur die (00l)-Reflexe zu sehen sein, bei a-Achsenorientierten Schichten hingegen ausschließlich die (h00)-Linien [80].

In Abb. 7-1 ist das Röntgendiffraktogramm der oben erwähnten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht dargestellt. Das Diffraktogramm der charakterisierten Schicht zeigt vor allem die (00l)-Linien des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , sofern sie nicht von den Reflexen des  $\text{SrTiO}_3$ -Substrats (S) überlagert werden. Folglich liegt eine c-Achsen-Orientierung der supraleitenden Schicht vor. Allerdings sind im Röntgendiffraktogramm weitere Reflexe zu erkennen, so z.B. der (103)-Reflex, der bei Pulveraufnahmen die größte Intensität besitzt. Die Halbwertsbreite des (005)-Reflexes dieser naßchemisch hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -

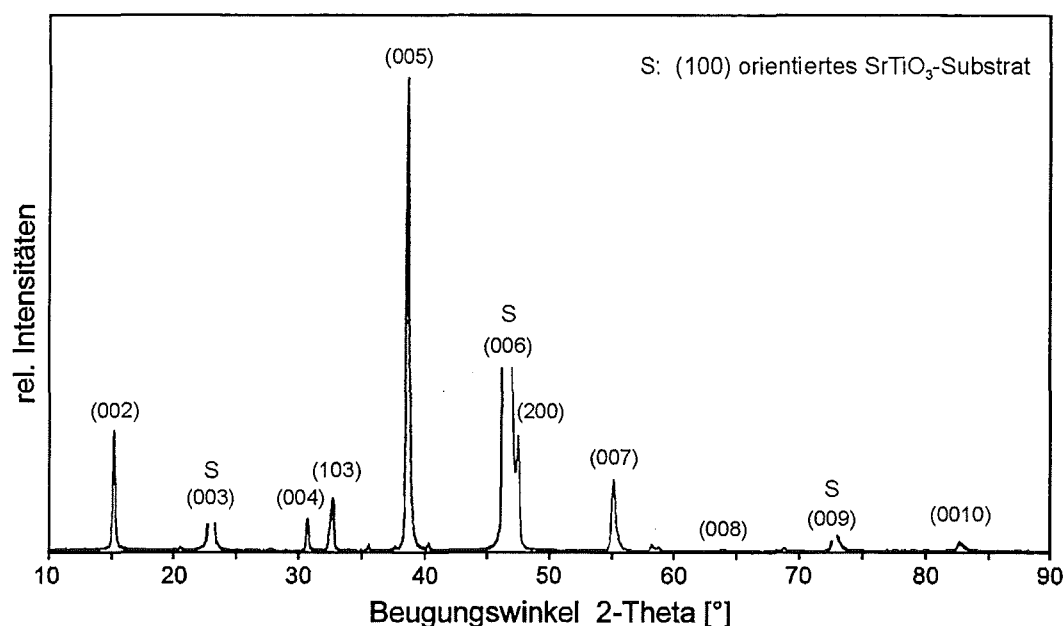


Abb. 7-1. Röntgendiffraktogramm einer naßchemisch hergestellten YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-Schicht auf einem (100)-orientierten SrTiO<sub>3</sub>-Substrat.

Schicht, die aus der sogenannten Rockingkurve entnommen werden kann, beträgt  $\Delta = 0,37^\circ$ . Sie ist ein Maß für die Wachstumsgüte und erreicht fast die Güte der Schichten, die über PVD-Verfahren hergestellt wurden ( $\Delta = 0,13^\circ$ ) [80]. Die Halbwertsbreite von willkürlich orientierten Schichten beträgt im Gegensatz dazu einige Grad. Die Güte des Wachstums hängt eng mit den supraleitenden Eigenschaften zusammen.

Die kritische Temperatur  $T_c$  der supraleitenden Schicht wurde durch die Messung des Widerstands in Abhängigkeit von Temperatur bestimmt (Abb. 7-2). Der Übergang in den supraleitenden Zustand ( $T_{c,onset}$ ) findet bei 90 K statt, widerstandsfreier Stromtransport ist jedoch erst bei  $T_{c,null} = 83$  Kelvin möglich. Um diese Werte zu erreichen, wurde die supraleitende Schicht einige Stunden mit Ozon behandelt. Zuvor lag zwar die onset-Temperatur ebenfalls bei 90 K, aber der Widerstand ging erst bei ca. 50 K gegen Null.

Zuletzt wurde noch die Morphologie der supraleitenden Schicht und die Schichtdicke untersucht. Eine 5.000-fach vergrößerte Darstellung eines Querschnitts der Schicht ist in Abb. 7-3 zu sehen. Im unteren Teil des Bilds befindet sich das Substrat, und im oberen Teil ist das Einbettmaterial zu erkennen. In der Mitte befinden sich die supraleitenden Schichten. Hierbei sind deutlich zwei aufeinanderliegende Schichten zu sehen. Der Grund hierfür ist vermutlich, daß nach der dritten Beschichtung wegen der relativ großen Schichtdicke kein orientiertes Aufwachsen mehr möglich war. Dies würde auch

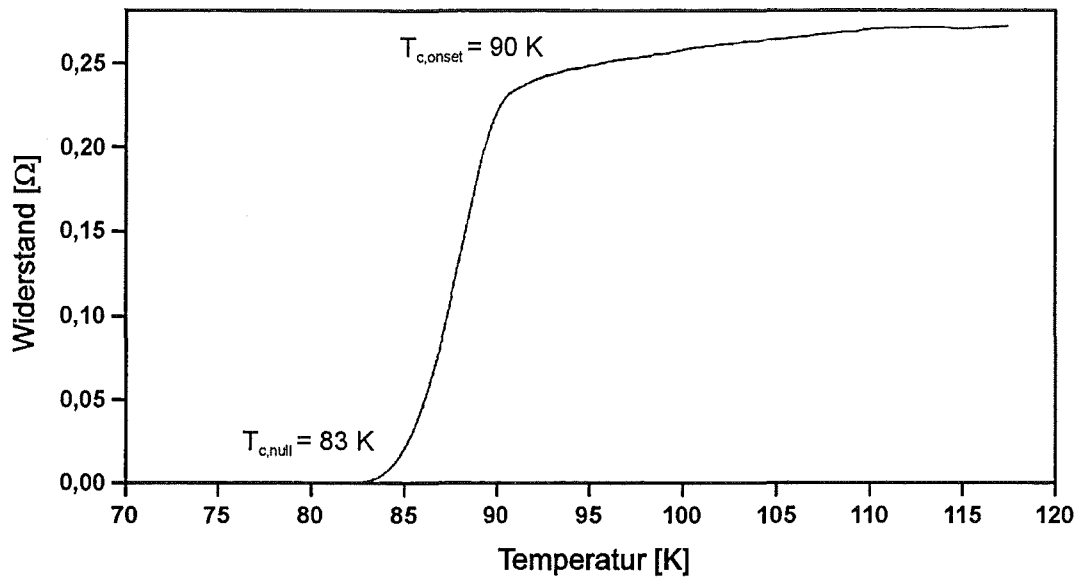


Abb. 7-2. Verlauf der Widerstandskurve einer  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht auf einem (100)-orientierten  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat.

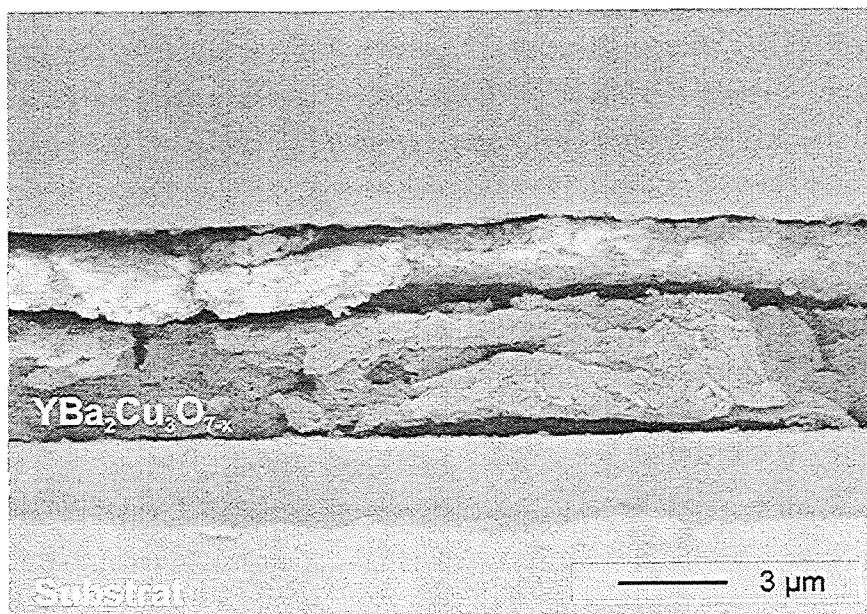


Abb. 7-3. REM-Aufnahme des Querschnitts einer  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht auf einem (100)-orientierten  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat.

die optische Veränderung der Schicht erklären. Inwieweit die obere Schicht, die nicht epitaktisch aufgewachsen ist, allein für das röntgenographische Untersuchungsergebnis und die Halbwertsbreite von  $\Delta = 0,37^\circ$  sowie für den beschriebenen Verlauf der Widerstandskurve verantwortlich ist, läßt sich nicht eindeutig sagen. Dazu bedarf es weiterer Untersuchungen, bei denen verschiedene Parameter variiert werden müssen, wie z.B. die Herstellung einer supraleitenden Schicht durch eine einmalige Beschichtung. Zur Optimierung der Prozeßparameter, wie Zersetzungstemperatur, Anzahl der Beschichtungen oder Viskosität des Sols, sind umfassende Untersuchungen erforderlich, die in weiterführenden Arbeiten durchgeführt werden müssen.

Erwähnenswert an dieser Stelle ist noch die mit einem Oberflächenrauigkeitsmeßgerät bestimmte Schichtdicke von etwa  $1,5 \mu\text{m}$ . Diese unterscheidet sich wesentlich von der Schichtdicke, die in der REM-Aufnahme abgemessen werden kann. Der Grund hierfür könnte das Abplatzen der oberen Schicht bei der Präparation für die Messungen sein.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Herstellung von orientierten supraleitenden  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten über ein CSD-Verfahren gelungen ist. Die Eigenschaften der Schichten erreichen zwar noch nicht die Werte der Schichten, die über die Gasphasenverfahren hergestellt wurden, aber mit anderen naßchemisch erzeugten Schichten (Tab. 4-2) sind sie vergleichbar. Bis zum jetzigen Zeitpunkt ist allerdings das Beschichtungsverfahren bzgl. den bereits erwähnten Prozeßparametern noch nicht optimiert worden, so daß eine Optimierung zu einer weiteren Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten führen sollte.



# Teil IV

## Experimentelles



# 8. Synthese

## 8.1 Herstellung der Ausgangsverbindungen

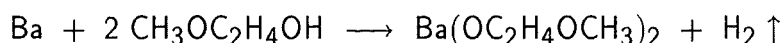
Zur Herstellung des oxidischen Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  über naßchemische Verfahren wurden sowohl die Acetylacetonate als auch jeweils zwei Alkoholate von Yttrium, Barium und Kupfer eingesetzt. Diese metallorganischen Verbindungen wurden zum Teil synthetisiert, teilweise aber auch kommerziell erworben.

### 8.1.1 Metallalkoholate

Die Methode für die Synthese von Metallalkoholaten hängt im allgemeinen von der Elektronegativität des Metalls ab. Die Metallalkoholate stark elektropositiver Elemente, wie z.B. Alkali- und Erdalkalimetalle, lassen sich durch die direkte Reaktion des Metalls mit dem Alkohol herstellen. Metalle mit einer größeren Elektronegativität benötigen für die Alkoholatsynthese einen Katalysator [45]. Beispielsweise reagiert Yttrium nur in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid mit Isopropanol [81, 82]. Die Umsetzung von Metallchloriden mit Lithiumalkoholaten ist eine weitere Methode zur Herstellung von Metallalkoholaten. Dieser Syntheseweg ermöglicht die Darstellung der Alkoholate des Kupfers [83].

#### *Synthese von Barium-2-methoxyethanolat*

Die Synthese von Barium-2-methoxyethanolat erfolgte durch die Reaktion des Bariums mit 2-Methoxyethanol.



Die Reaktion wurde unter  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Nach der Zugabe von wasserfreiem 2-Methoxyethanol zu dem vorgelegten Barium fand eine heftige Reaktion statt. Dabei reagierte das Barium unter Wasserstoffentwicklung vollständig mit dem Alkohol. Das überschüssige 2-Methoxyethanol wurde bei

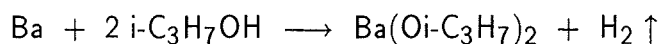


einem Druck von 40 mbar und einer Temperatur von 60°C abdestilliert. Die hochviskose Flüssigkeit wurde mehrere Tage im Vakuum getrocknet. Als Produkt erhielt man ein gelbliches Pulver (Ausbeute: 98 %).

Zur Herstellung des Hochtemperatursupraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  wurde die Alkoholatlösung direkt eingesetzt.

### *Synthese von Bariumisopropanolat*

Das Bariumisopropanolat wurde ebenfalls durch die direkte Reaktion des Bariums mit dem Alkohol hergestellt.

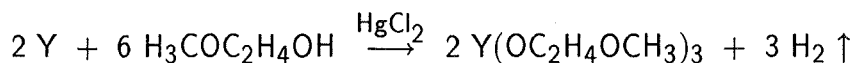


Die Durchführung der Reaktion erfolgte unter  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre. Dabei wurde das Barium mit wasserfreiem Isopropanol eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Neben der Wasserstoffentwicklung konnte bis zum vollständigen Verbrauch des Bariums eine Farbänderung der Lösung von rosa zu einem kräftigen altrosa beobachtet werden. Am Ende der Reaktion war die Lösung farblos. Das überschüssige Isopropanol wurde bei einem Druck von 100 mbar und einer Temperatur von 60°C abdestilliert. Anschließend wurde die hochviskose Flüssigkeit im Vakuum getrocknet. Das weiße Pulver, das man nach einigen Tagen erhielt, verfärbte sich durch Alterungsprozesse gelb (Ausbeute: 98 %).

Die farblose Bariumisopropanolatlösung wurde direkt für die Herstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  verwendet.

### *Synthese von Yttrium-2-methoxyethanolat*

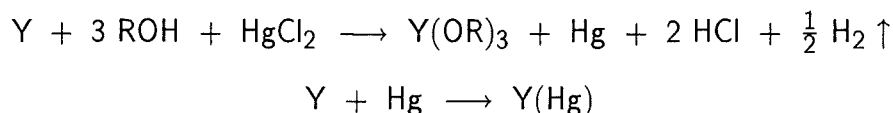
Das Yttrium-2-methoxyethanolat wurde analog zu der in der Literatur beschriebenen Synthese des Yttriumisopropanolats [81] dargestellt.



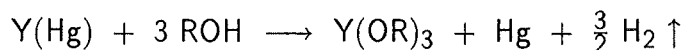
Die Reaktion des Yttriums mit wasserfreiem 2-Methoxyethanol in Gegenwart katalytischer Mengen Quecksilber(II)-chlorid ( $10^{-3} - 10^{-4}$  mol  $\text{HgCl}_2$  je mol Yttrium) erfolgte unter  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zu Beginn der Umsetzung war eine Trübung der Lösung zu beobachten. Am Ende der Reaktion, die nicht quantitativ verlief, wurde das nicht umgesetzte Yttrium sowie das elementare Quecksilber, das bei der Reaktion entstand, über eine Umkehrfritte von der Lösung abfiltriert. Das

überschüssige 2-Methoxyethanol wurde bei einem Druck von 40 mbar und einer Temperatur von 60°C abdestilliert. Als Produkt erhielt man ein weißes Pulver (Ausbeute: ca. 50 %).

Die Entstehung des elementaren Quecksilbers während der Reaktion kann anhand des Reaktionsverlaufs erklärt werden. Im ersten Reaktionsschritt entsteht zunächst das Quecksilber, das in einem weiteren Schritt mit dem Yttrium ein Amalgam bildet.



Die katalytische Wirkungsweise beruht auf der Bildung des Amalgams, das mit dem Alkohol zum Yttriumalkoholat reagiert, wobei elementares Quecksilber wieder freigesetzt wird.



Wird ein stöchiometrischer Anteil an Quecksilber(II)-chlorid eingesetzt, so führt dies zur Bildung ungesättigter Alkoholate, die mit Chloriden verunreinigt sind [81].

Die für die Synthese der Metallalkoholate verwendeten Chemikalien werden im folgenden aufgeführt:

Barium, 99,5 %	JOHNSON MATTHEY
Yttrium	JOHNSON MATTHEY
2-Methoxyethanol, 99 %, Trocknung mit Molekularsieb	JOHNSON MATTHEY
2-Methoxyethanol, 99,8 %, wasserfrei	ALDRICH
Isopropanol, 99,5 %, wasserfrei	ALDRICH
Quecksilber(II)-chlorid	VENTRON

Für die  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Herstellung wurden zusätzlich folgende Metallalkoholate eingesetzt:

Yttrium-2-methoxyethanolat	CHEMAT TECHNOLOGY
Yttriumisopropanolat, 95 %	ABCR
Kupfer(II)-methanolat	GELEST
Kupfer(II)-ethanolat	JOHNSON MATTHEY

### 8.1.2 Metallacetylacetonate

Zur Herstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  aus den Acetylacetonaten wurden folgende, kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen eingesetzt:

Yttriumacetylacetonat Trihydrat, 99,9 %	ABCR
Bariumacetylacetonat	JOHNSON MATTHEY
Kupfer(II)-acetylacetonat, 95+ %	JOHNSON MATTHEY

## 8.2 Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

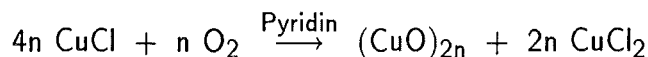
### 8.2.1 Naßchemische Verfahren

Ausgehend von den Alkoholaten und den Acetylacetonaten wurden verschiedene Synthesewege zur Herstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  untersucht, die folgendermaßen eingeteilt werden können:

- Heterometall-oxo-alkoholate
- Metallalkoholate
  - Yttrium-, Barium-2-methoxyethanolat und Kupfer(II)-ethanolat
  - Yttrium-, Bariumisopropanolat und Kupfer(II)-methanolat
- Metallacetylacetonate
- Metallacetylacetonate und Bariumalkoholate

#### *Heterometall-oxo-alkoholate (1)*

Bei dem Verfahren über die Heterometall-oxo-alkoholate (Abb. 8-1) benötigt man neben den oben aufgeführten Ausgangsverbindungen zusätzlich noch ein Kupfer(II)-oxid Polymer, das durch Oxidation von Kupfer(I)-chlorid mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Pyridin hergestellt wurde [84, 85].



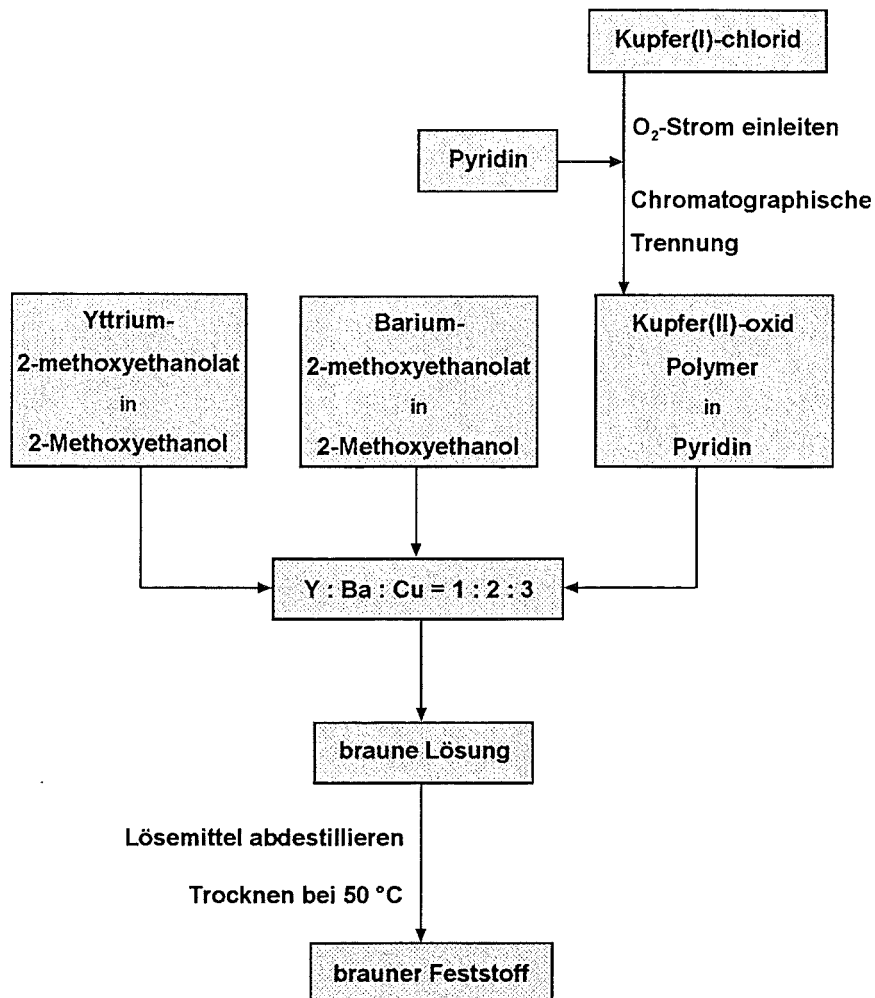


Abb. 8-1. Verfahrensschema für die Herstellung eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors über ein Heterometall-oxo-alkoholat (1).

In einem typischen Experiment wurden 2,0 g Kupfer(I)-chlorid in einen Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter gegeben. Das Pyridin (etwa 60 ml) wurde bei Zimmertemperatur unter ständigem Rühren langsam zugegeben. In die Suspension wurde molekularer Sauerstoff eingeleitet, der mit dem Kupfer(I)-chlorid reagierte. Nach ca. 140 min erhielt man eine dunkle, grünbraune Lösung. Die geringen Mengen von nicht umgesetztem Kupfer(I)-chlorid wurden von der Lösung abfiltriert.

Die Reaktionsprodukte wurden mit Hilfe der Gel-Permeations-Chromatographie getrennt; die Chromatographiesäule (90 x 4 cm) war mit Bio-Beads S-X8 gefüllt, als Eluent diente Pyridin.

Die chromatographische Trennung der Reaktionsprodukte führte zu zwei Banden:

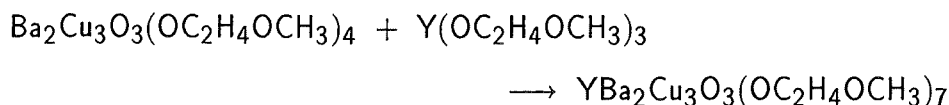
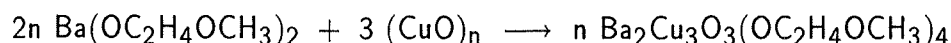
- 1. Fraktion: dunkelbraune Bande - Kupfer(II)-oxid Polymer.
- 2. Fraktion: grüne Bande - Kupfer(II)-chlorid.

Die dunkelbraune Lösung enthielt den makromolekularen Kupfer(II)-komplex, der eine lösliche Form des Kupfer(II)-oxids darstellt. Der Komplex existiert allerdings nur in Lösung. Alle Versuche das Kupfer(II)-oxid Polymer zu isolieren, führten zur Bildung des unlöslichen kristallinen Kupfer(II)-oxids.

Folgende Chemikalien wurden für die Synthese des Kupfer(II)-oxid Polymers benötigt:

Kupfer(I)-chlorid, p.a.	MERCK
Synthetische Luft, 20,5 % O <sub>2</sub>	MESSER GRIESHEIM
Pyridin, 99+ %, Trocknung über KOH	JOHNSON MATTHEY
Bio-Beads S-X8	BIO-RAD

Für die Synthese des Yttrium-Barium-Kupfer-oxo-2-methoxyethanolats wurden die Alkoholatlösungen von Yttrium und Barium bei Zimmertemperatur zu dem Kupfer(II)-oxid Polymer, das in Pyridin gelöst war, entsprechend Abb. 8-1 hinzugegeben.



Damit die Zugabe im stöchiometrischen Verhältnis erfolgen konnte, wurden die Konzentrationen der Yttrium- und Kupferlösungen mittels optischer ICP-Emissionsspektrometrie bestimmt. Die Bariumkonzentration konnte aufgrund der quantitativen Umsetzung über die Einwaage ermittelt werden.

In einem typischen Experiment wurden die Lösungen des Yttrium-2-methoxyethanolats (230 ml; 0,834 mg Y/ml), Barium-2-methoxyethanolats (direkte Reaktion von 593,6 mg Barium mit 2-Methoxyethanol) und Kupfer(II)-oxid Polymers (108 ml; 3,805 mg Cu/ml) vereinigt und über Nacht bei Zimmertemperatur

gerührt. Aus der braunen Lösung, die mehrere Tage stabil war, erhielt man nach dem Abdestillieren des Lösemittels unter Vakuum und anschließendem Trocknen bei  $50^\circ\text{C}$  einen braunen Feststoff. Dieser war in inerter Atmosphäre oder im Vakuum einige Wochen stabil.

### *Metallalkoholate (2a, 2b)*

Bei der Herstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  aus Metallalkoholaten wurde von unterschiedlichen Edukten ausgegangen. Bei der ersten Variante (2a) wurde gegenüber der Synthese des Heterometall-oxo-alkoholats lediglich das Kupfer(II)-oxid Polymer durch Kupfer(II)-ethanolat ersetzt, dessen Löslichkeit durch die Zugabe von Ethylendiamin erhöht wurde. Ansonsten wurde analog zur Oxo-alkoholat-Synthese verfahren.

892,5 mg Kupfer(II)-ethanolat wurde in 100 ml 2-Methoxyethanol suspendiert und durch Zugabe von 2,5 ml Ethylendiamin in Lösung gebracht. Die dunkelblaue Lösung wurde mit den 2-Methoxyethanolatlösungen von Yttrium (59 ml;  $c(\text{Y}) = 2,9 \text{ g/l}$ ) und Barium (531,2 mg Ba) vereinigt und über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Aus der grünbraunen Lösung erhielt man nach dem Abdestillieren des Lösemittels unter Vakuum einen dunkelbraunen Feststoff, der mehrere Tage bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet wurde.

Bei der zweiten Variante dieses Syntheseweges (2b) wurden die Isopropanolate von Yttrium und Barium sowie das Kupfer(II)-methanolat eingesetzt, entsprechend dem Verfahrensschema (Abb. 8-2). Die Löslichkeit der Kupferverbindung wurde wiederum durch die Zugabe von Ethylendiamin erhöht. Das Yttriumisopropanolat konnte ebenfalls mit Hilfe von Komplexbildnern in Lösung gebracht werden, wobei die Verwendung von Acetylaceton jedoch zur Niederschlagsbildung führte. Mit Acetessigsäureethylester hingegen verlief die Herstellung des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors problemlos.

Die Lösungen von Kupfer(II)-methanolat (4,834 g  $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ , 5 ml Ethylendiamin) in Methanol und von den Isopropanolaten des Yttriums (2,542 g  $\text{Y}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ , 5 ml Acetessigsäureethylester) und Bariums (2,875 g Ba) in Isopropanol wurden im stöchiometrischen Verhältnis zusammengefügt und zwei Tage erhitzt. Dabei verfärbte sich die Lösung von violettblau nach dunkelgrün. Das Lösemittel wurde unter Vakuum abdestilliert, und nach dem Trocknen bei  $60^\circ\text{C}$  erhielt man als metallorganischen Precursor einen dunklen, olivgrünen Feststoff.

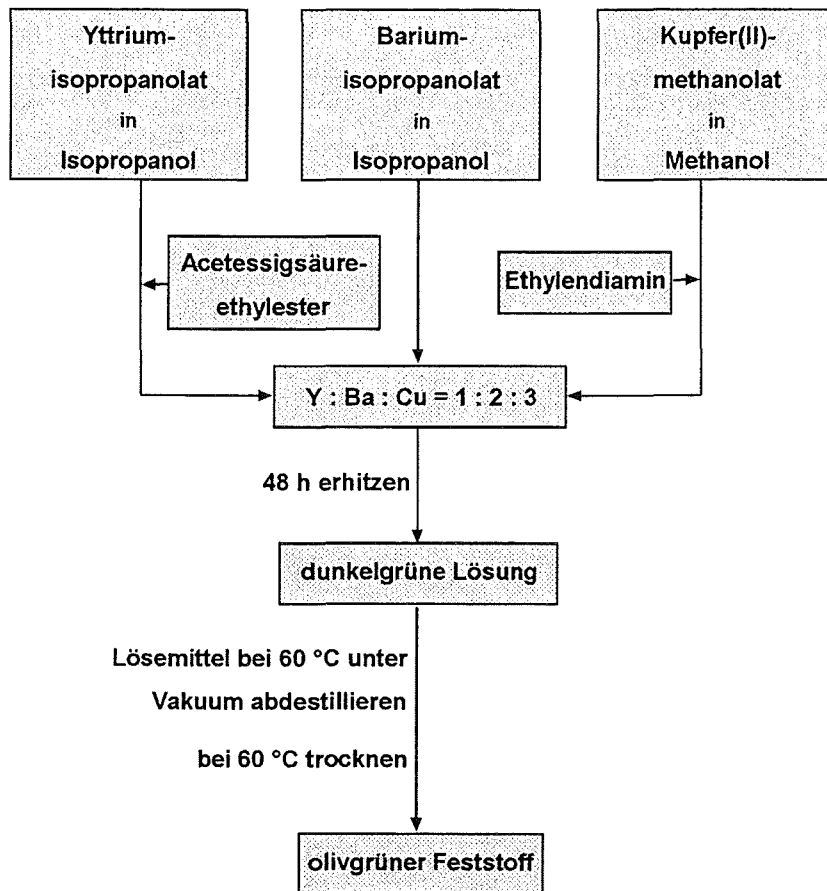


Abb. 8-2. Verfahrensschema für die Herstellung eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors aus Metallalcoholaten (2b).

### Metallacetylacetonate (3)

Bei der Herstellung des Hochtemperatursupraleiters aus den Metallacetylacetonaten wurden im Gegensatz zu den bisherigen Synthesen alle Edukte als Feststoff eingesetzt, wie auch aus Abb. 8-3 hervorgeht. Der Metallgehalt der Ausgangsverbindungen wurde mittels ICP-OES bestimmt (siehe Tab. 5-2), so daß diese im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden konnten.

In einem typischen Experiment wurden die Acetylacetonate von Yttrium (2,256 g), Barium (3,515 g) und Kupfer (6,279 g) in 250 ml Methanol suspendiert und nach Zugabe von Essigsäure und Wasser ( $\text{pH} \approx 3,5$ ) 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösemittel wurde abdestilliert und der Rückstand in Methanol gelöst. Aus der grünen Lösung erhielt man nach dem Abdestillieren des Methanols einen hellblauen Feststoff, der bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet wurde.

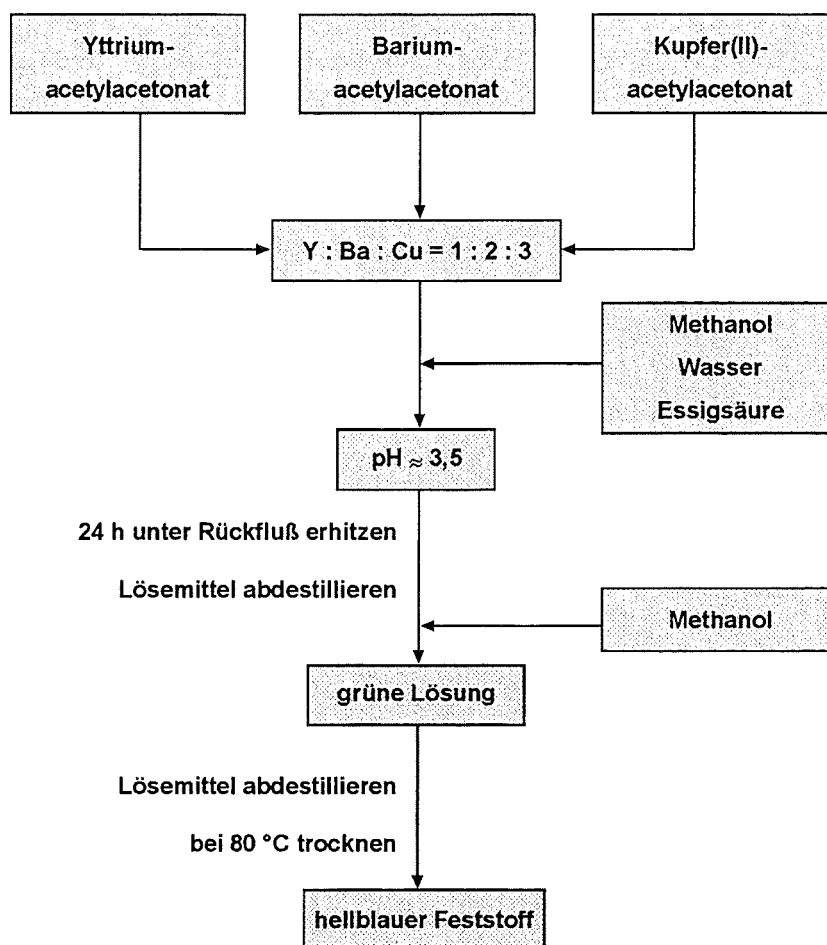


Abb. 8-3. Verfahrensschema für die Herstellung eines  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors aus Metall-acetylacetonaten (3).

#### Optimiertes Verfahren (4)

Der letzte Syntheseweg, der in der vorliegenden Arbeit verfolgt wurde, ist in Abb. 8-4 schematisch dargestellt. Dabei wurden einerseits die Acetylacetonate von Yttrium und Kupfer, andererseits Barium-2-methoxyethanolat in 2-Methoxyethanol gelöst, wobei beim Kupferacetylacetonat die Zugabe von Ethylendiamin notwendig war.

6,343 g  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  wurden durch Zugabe von 6 ml Ethylendiamin in 80 ml 2-Methoxyethanol gelöst und 3,495 g  $\text{Y}(\text{acac})_3$  in 80 ml 2-Methoxyethanol. Die Barium-2-methoxyethanolatlösung wurde durch die direkte Reaktion von 2,193 g Barium mit 100 ml 2-Methoxyethanol hergestellt (s. Kapitel 8.1.1). Nach dem Vereinigen der Lösungen wurde im unterstöchiometrischen Verhältnis Wasser zugegeben und anschließend 24 Stunden bei 80°C erhitzt. Die Lösung verfärbte sich



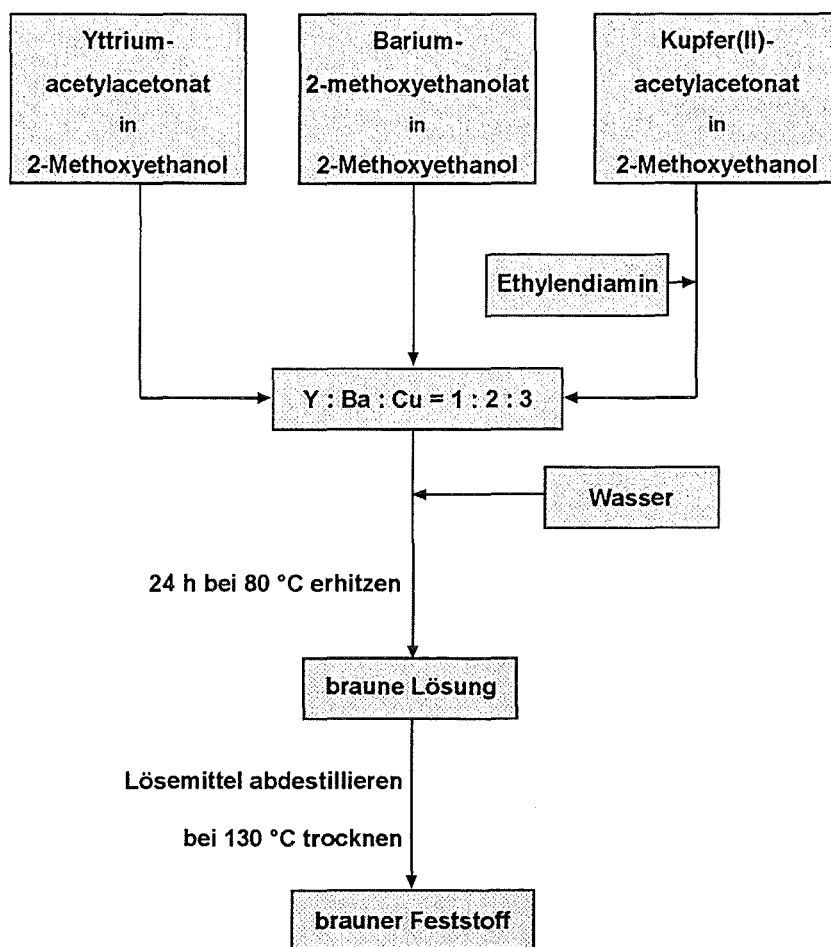


Abb. 8-4. Schematische Darstellung des Verlaufs einer optimierten Synthese zur Herstellung von  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (4).

dabei von blau über dunkelgrün nach braun. Das Abdestillieren des Lösemittels und die mehrtägige Trocknung bei 130°C führte zu einem braunen Feststoff.

Für die Herstellung der supraleitenden Schichten wurde zusätzlich noch Bariumisopropanolat anstelle des 2-Methoxyethanolats verwendet, wobei die Synthese bei niedrigeren Temperaturen und kürzerer Reaktionszeit durchgeführt wurde. Dadurch wurde ein viskoses, dunkelgrünes Sol erhalten, das sich zur Beschichtung der Substrate hervorragend eignete.

## 8.2.2 Pulver-Verfahren

Außer über naßchemische Verfahren wurde  $YBaCu_3O_{7-x}$  auch auf die „klassische“ Weise dargestellt. Dazu wurden die entsprechenden hochreinen Oxide bzw. Carbonate mit

einer Planetenkugelmühle 20 Stunden gemahlen. Die Mahlbehälter sowie die Mahlkugeln waren aus Zirkoniumoxid. Nach dem Mahlvorgang wurde das Isopropanol, in dem die Pulver suspendiert waren, abdestilliert und das graue Pulver getrocknet. Folgende Metalloxide bzw. -carbonate wurden hierfür verwendet:

Yttriumoxid, 99,99 %	VENTRON
Bariumcarbonat, 99,999 %	ALDRICH
Kupfer(II)-oxid, 99,99+ %	ALDRICH

### 8.2.3 Thermische Behandlung

Sowohl bei dem Pulver-Verfahren als auch den naßchemischen Methoden mußten für die Herstellung des oxidischen Supraleiters die Precursor thermisch behandelt werden. Desweiteren erforderte die Untersuchung der Zwischenprodukte wie auch die Herstellung der supraleitenden Schichten eine thermische Behandlung.

Hierfür wurde ein Rohofen (STRÖHLEIN Carbolite MTF) mit einer maximalen Temperatur von  $1200^\circ\text{C}$  verwendet. Die thermische Behandlung konnte sowohl in oxidierender Atmosphäre (Synthetische Luft) als auch in inerter Atmosphäre (Stickstoff) durchgeführt werden. Weiterhin bestand die Möglichkeit durch ein Drei-Wege-Ventil von einer Atmosphäre zur anderen umzustellen. Die Reaktionsrohre bestanden aus Quarzglas und die Tiegel aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (HALDENWANGER Alsint).

Für die thermische Behandlung wurde folgendes Temperaturprogramm gewählt.

Aufheizrate:	$5 \text{ K min}^{-1}$
Endtemperatur:	$100^\circ\text{C}$ bis $1200^\circ\text{C}$
Haltezeit:	90 min
Abkühlrate:	$5 \text{ K min}^{-1}$

Außer der thermischen Zersetzung der metallorganischen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursoren und der Festkörperreaktion bei den Pulver-Verfahren spielte auch die Sauerstoffbeladung der Supraleiter eine große Rolle. Hierfür wurden die Proben in reiner Sauerstoffatmosphäre mehrere Stunden bei  $450^\circ\text{C}$  getempert und mit einer Rate von  $0,2 \text{ K/min}$  abgekühlt.

Folgende Gase werden bei der thermischen Behandlung verwendet:

Stickstoff, 5.5	PRAXAIR
Sauerstoff, 4.8	L'AIR LIQUIDE
Synthetische Luft, 20,5 % O <sub>2</sub>	MESSER GRIESHEIM

## 9. Herstellung der Dünnschichten

Bei der Herstellung von keramischen Schichten über die CSD-Verfahren werden dünne Filme der Sole bzw. Lösungen auf ein Substrat aufgebracht. Hierfür kommen mehrere Beschichtungsmethoden, wie Spin Coating, Dip Coating, etc., in Frage [27]. Beim Dip Coating Verfahren wird das Substrat in ein Sol eingetaucht und mit konstanter Geschwindigkeit wieder herausgezogen. Aufgrund der großen Oberfläche des Substrats wird das Lösemittel leicht abgegeben und der Flüssigkeitsfilm erhärtet zu einer festen Gel-Schicht. Durch die thermische Behandlung erhält man die oxidische Dünnschicht. Diese Methode eignet sich auch für die Beschichtung von nichtplanaren Substraten.

In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch das Spin Coating Verfahren angewandt, das sich vor allem durch gleichmäßige Schichtdicken auszeichnet. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht auf dem Gleichgewicht zwischen der Zentrifugalkraft und der Viskosität des Sols / Lösung. Nach Bornside et al. [86] läßt sich das Spin Coating Verfahren in vier Stufen einteilen: *deposition*, *spin-up*, *spin-off* und *evaporation* (Abb. 9-1). In der ersten Stufe wird ein Überschuß der Flüssigkeit auf die Oberfläche des zu beschichteten Substrats gebracht. Bei der nächsten Stufe beginnt das Substrat zu rotieren, so daß die gesamte Oberfläche des Substrats mit dem Sol bedeckt wird. In der „spin-off“ Phase wird die überschüssige Flüssigkeit durch die Rotation (2000 bis 8000 U/min) radial von der Oberfläche des Substrats geschleudert. Zuletzt verdampft das Lösemittel, und man erhält einen annähernd gleichmäßig dicken Film auf dem Substrat.

Für die Schichtdicke ist in erster Linie die „spin-off“ Phase verantwortlich, bei der die Schichtdicke als Funktion der Zeit so beschrieben werden kann [87]:

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4 \rho \omega^2 h_0^2 t}{3 \eta}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (9.1)$$

Hierbei ist

$h_0$ :	Schichtdicke bei $t = 0$	$t$ :	Zeit
$\omega$ :	Winkelgeschwindigkeit	$\eta$ :	Viskosität

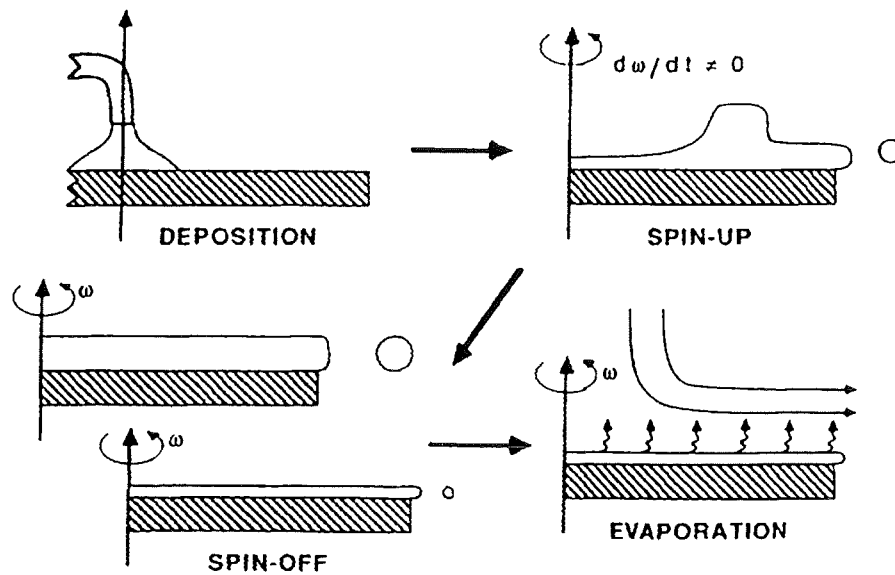


Abb. 9-1. Schematische Darstellung des Spin Coating Verfahrens [86].

Für die Herstellung der supraleitenden Schichten stand ein SEMITEC Spinner CPS10 TT zur Verfügung. Die Beschichtungsdauer und die Winkelgeschwindigkeiten bis zu 10.000 U/min können bei diesem Spin Coater eingestellt werden. Das Substrat wurde mittels eines leichten Unterdrucks auf einer Drehscheibe (Chuck) fixiert, die speziell für 10 x 10 mm große Substrate angefertigt wurde. Sowohl die Beschichtungsdauer und die Winkelgeschwindigkeit als auch das aufgebrachte Volumen des Sols bzw. der Lösung wurden konstant gehalten, so daß die Schichtdicke nur von der Viskosität und somit vom Feststoffgehalt des Sols abhängig war (Gleichung 9.1). Die konstanten Parameter waren im einzelnen:

- anfängliches Volumen: 5 Tropfen
- Winkelgeschwindigkeit: 5000 U/min
- Beschichtungsdauer: 30 s

Ein weiterer Faktor für die Schichtdicke und die Qualität der Schicht war auch die Anzahl der Wiederholungen. Die Beschichtung eines Substrats wurde bis zu fünfmal durchgeführt, wobei zwischen jedem Beschichtungsvorgang der naßchemisch aufgebraute Film pyrolysiert wurde.

# 10. Angewandte Charakterisierungsmethoden

Die in Tab. 10-1 aufgelisteten Analysenmethoden wurden bei der Entwicklung eines chemischen Prozesses zur Herstellung des oxidischen Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  und der supraleitenden Schichten angewandt.

**Tab. 10-1.** Zur Charakterisierung verwendete Analysengeräte.

Charakterisierungsmethoden	Analysengeräte
Thermische Analyse	NETZSCH STA 409
FT-IR-Spektroskopie	BRUKER IFS 28
TGA-FTIR-Kopplung	NETZSCH STA 409 / BRUKER IFS 28
Röntgendiffraktometrie	SIEMENS Kristalloflex D 500
Rasterelektronenmikroskopie	JEOL Scanning Microscope JSM 6400
Energiedispersive Röntgenanalyse	TRACOR NORTHERN Series II
Potentiometrische Titration	METROHM Titroprozessor 636+ kombinierte Ag-Elektrode
Viskositätsmessungen	HAAKE RV 20 Rotovisko
Magnetisierungsmessungen	QUANTUM DESIGN MPMS

Zusätzlich wurden noch am Institut für Materialforschung I des Forschungszentrums Karlsruhe integrale Elementanalysen durchgeführt. Die röntgenographische Charakterisierung der supraleitenden Schichten sowie die Messung der physikalischen Eigenschaften erfolgten am Institut für Nukleare Festkörperphysik des FZK.

Im folgenden sollen die Grundlagen der verwendeten Charakterisierungsmethoden kurz erläutert und die wichtigsten Parameter aufgeführt werden.

### *Thermische Analyse*

Der Begriff Thermische Analyse umfaßt Meßmethoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur gemessen werden, während die Substanz einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen wird. Das in dieser Arbeit verwendete Analysengerät ermöglicht die simultane Messung der Massenänderung und der thermischen Effekte.

Die Thermogravimetrie (TG) ist eine thermoanalytische Methode, mit der die Massenänderung einer Probe verfolgt werden kann. Eine Masseänderung tritt allerdings nur dann ein, wenn beispielsweise bei Oxidations- oder Zersetzungsreaktionen die gasförmigen Komponenten zu- bzw. abströmen können.

Die Differenzthermoanalyse (DTA) und die Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) sind Methoden, die die thermischen Effekte einer Probe im Vergleich zu einer inerten Referenzprobe erfassen. Während die DTA zur qualitativen oder halbquantitativen Anzeige von Reaktions- und Umwandlungswärmen dient, erlauben die DSC-Methoden eine quantitative Bestimmung. Allerdings wurde in der vorliegenden Arbeit die Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (der Probenhalter besitzt eine definierte Wärmeleitstrecke zwischen Probentiegel und Referenztiegel) nur für qualitative Aussagen benötigt.

Je nach Probenmaterial wurden in die Aluminiumoxid-Tiegel bis zu 100 mg eingewogen. Als Referenzsubstanz diente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Messungen wurden sowohl in inerten Atmosphäre (Stickstoff) als auch in oxidierender Atmosphäre (Synthetische Luft) durchgeführt, wobei die Durchflußrate 20 l/h betrug. Die Endtemperatur wurde in Abhängigkeit von der zu untersuchenden Substanz variiert, die Aufheizrate hingegen betrug immer 5 K/min.

### *FT-IR-Spektroskopie*

Eine wichtige Charakterisierungsmethode stellt die Schwingungsspektroskopie dar, die die Identifizierung von Verbindungen oder Atomgruppen ermöglicht. Das Prinzip der IR-Spektroskopie beruht auf der Anregung von Molekülschwingungen durch Strahlung im infraroten Bereich. Bei der FT-IR-Spektroskopie erhält man zuerst ein Interferogramm, das mathematisch über eine Fourier-Transformation mit dem Spektrum zusammenhängt. Die Transformation wird von einem Rechner durchgeführt. Weitere, wesentliche Bauteile des FT-IR-Spektrometers sind der Globar, das Michelson-Interferometer und der Detektor. Die Festsubstanzen wurden mit der KBr-Preßtechnik präpariert, so daß die FT-IR-Spektren im Bereich von  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen werden konnten.

### TGA-FTIR-Kopplung

Die Kopplung der thermogravimetrischen Analyse (TGA) mit der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) erlaubt eine umfassende Charakterisierung der Zersetzungsgase, sofern sie IR-aktiv sind. Das Funktionsprinzip ist in Abb. 10-1 dargestellt. Bei der Messung durchströmt ein Trägergas den Ofenraum der Thermowaage und transportiert die gasförmigen Zersetzungsprodukte über eine auf 200°C beheizte Transferleitung in die ebenfalls beheizte Gaszelle des FT-IR-Spektrometers. Von den Zersetzungsgasen werden in der Gaszelle kontinuierlich FT-IR-Spektren aufgenommen, so daß in Abhängigkeit von der Zeit und somit auch von der Temperatur Informationen über die freigesetzten Gase zur Verfügung stehen. Die Identifizierung der Gase wird durch den Einsatz einer Gasphasenspektrenbibliothek [60] erleichtert.

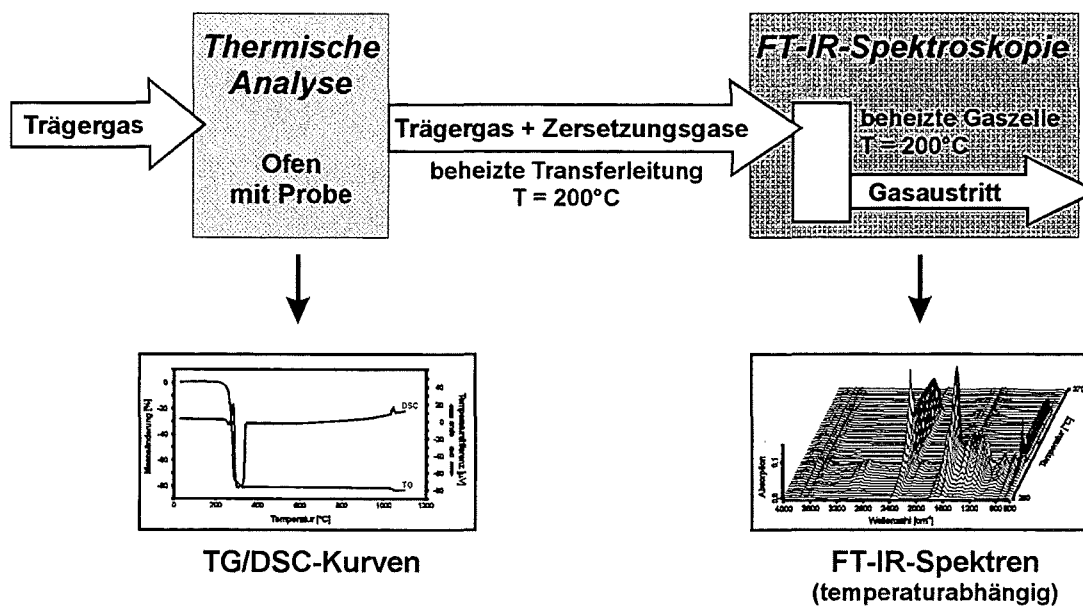


Abb. 10-1. Funktionsprinzip der TGA-FTIR-Kopplung.

Um eine längere Verweilzeit der Zersetzungsgase in der Gaszelle zu erreichen, wurde bei der Kopplungsmethode eine Durchflußrate von 10 l/h gewählt. Unverändert blieb jedoch die Aufheizrate. Die Endtemperatur lag meistens bei 600°C, da bei höheren Temperaturen oft eine Drift der Basislinie der FT-IR-Spektren zu beobachten war. Der Wellenzahlbereich der aufgenommenen Gasphasenspektren erstreckte sich wegen des Fenstermaterials (ZnSe) der Gaszelle nur von 600  $\text{cm}^{-1}$  bis 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



### *Röntgendiffraktometrie*

Die Röntgendiffraktometrie beruht auf der Tatsache, daß Röntgenstrahlen am Kristallgitter gebeugt werden. Aufgrund des geordneten Aufbaus der Kristalle kommt es bei den Interferenzen zu Maxima, die durch die Braggsche Gleichung beschrieben werden:

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta \quad (10.1)$$

Hierbei ist

- n: Ordnung der Interferenz
- $\lambda$ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung
- d: Netzebenenabstand
- $\Theta$ : Einstrahlwinkel

Bei der Identifizierung kristalliner Feststoffe spielen die Pulververfahren eine wichtige Rolle. Deshalb wurde in dieser Arbeit zur kristallographischen Phasenanalyse ein Röntgenpulverdiffraktometer eingesetzt. Als Röntgenquelle diente eine Kupfer-Anode ( $\lambda = 0,15418$  nm). Die Pulver wurden auf einem Saphir-Träger fixiert und die relativen Intensitäten in Abhängigkeit vom Beugungswinkel  $2 \Theta$  von  $20^\circ$  bis  $70^\circ$  bei anorganischen und von  $5^\circ$  bis  $50^\circ$  bei metallorganischen Verbindungen gemessen. Die Winkelgeschwindigkeit des Detektors betrug  $1^\circ/\text{min}$ . Die Zuordnung der Reflexe und somit die Identifizierung der Substanz erfolgte mit Hilfe der JCPDS-Kartei.

### *Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenanalyse*

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermöglicht eine vergrößerte Abbildung der Morphologie von Pulvern und Schichten. Dabei werden die von einer Elektronenkanone emittierten Elektronen über elektromagnetische Linsen auf die Probenoberfläche fokussiert. Der durch einen Ablenkgenerator gesteuerte Elektronenstrahl rastert die Oberfläche zeilenförmig ab. Detektoren erfassen die von der Probe emittierten Sekundär- und Rückstreuelektronen, wobei die Signale dieser Detektoren zur Helligkeitsmodulation der Bildröhre dienen. Bemerkenswert ist das hohe Auflösungsvermögen und die gute Tiefenschärfe der Rasterelektronenmikroskopie.

Der prinzipielle Aufbau der Energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) unterscheidet sich lediglich in der Art des Detektors von dem des REM. Hierbei wird die Röntgenstrahlung erfaßt, die beim Übergang der Elektronen von höheren Energieniveaus in die kernnahen, unbesetzten Energieniveaus eines Atoms entstehen. Die Röntgenstrahlung

ist für jedes Element charakteristisch, wodurch die Verteilung der einzelnen Elemente auf der Probenoberfläche sichtbar gemacht werden kann.

### *Elementanalyse*

Die quantitative Bestimmung der Elemente erfolgte auf sehr unterschiedliche Weise. So wurden die Metallgehalte der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursoren und der Ausgangsverbindungen mittels optischer ICP-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) bestimmt, bei der eine induktiv gekoppelte Plasmaionenquelle (inductively coupled plasma) als Anregungsquelle eingesetzt wird. Zur Probenvorbereitung wurden die metallorganischen Verbindungen in verdünnter  $\text{HNO}_3$  gelöst und entsprechend verdünnt.

Die Stöchiometrie der hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Proben wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) überprüft. Dabei wurde für die Probenvorbereitung die Boratschmelztechnik angewandt. Sowohl bei der ICP-OES als auch bei der RFA mußte zur quantitativen Analyse eine Eichkurve erstellt werden.

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Proben erfolgte durch eine Verbrennungsanalyse. Hierbei wird der Restkohlenstoff einer Probe durch induktive Verbrennung im Sauerstoffstrom zu Kohlendioxid umgesetzt, das anschließend durch Infrarot-Detektion quantitativ bestimmt werden kann.

Zur Chloridtitration mit potentiometrischer Endpunktindikation wurden 0,2 g bis 0,5 g der Probe genau eingewogen und mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  versetzt. Als Titriermittel wurde  $\text{AgNO}_3$  verwendet. Ein Zusammenballen des Silberchlorids-Niederschlags konnte durch die Zugabe einer Polyvinylalkohol-Lösung verhindert werden.

### *Viskositätsmessungen*

Die rheologischen Eigenschaften der zur Beschichtung verwendeten Lösungen und Sole wurden mit einem Rotationsviskosimeter gemessen. 10 ml der Probenflüssigkeit wurden in die Meßeinrichtung (ME 45) gegeben. Durch das vorgegebene Geschwindigkeitsprogramm und das gemessene Drehmoment konnte die Viskosität berechnet werden. Die Viskositätsmessungen wurden bei einer konstanten Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  durchgeführt.

### *Bestimmung der Schichtdicke*

Zur Schichtdickenbestimmung wurde auf einem Teil des Substrates die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht mit verdünnter Salpetersäure entfernt, so daß die Differenz zwischen dem Substrat und der aufgetragenen supraleitenden Schicht mit einem Oberflächenrauigkeitsmeßgerät gemessen werden konnte. Dabei bewegte sich die Testspitze des Geräts über

die Oberfläche, und die Unebenheiten sowie die Höhenunterschiede wurden graphisch dargestellt. Zuvor wurde das Gerät mit einer definierten Schicht kalibriert, so daß die Schichtdicke bestimmt werden konnte.

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie konnten die Schichtdicken ebenfalls ermittelt werden, wobei hierfür Querschliffe von den Schichten angefertigt werden mußten. Dazu wurden diese in eine Matrix eingebettet, um das Abplatzen der Schicht durch die mechanische Beanspruchung zu verhindern. Anhand der vergrößerten Abbildungen konnten die Schichtdicken bestimmt werden.

#### *Bestimmung der kritischen Temperatur*

Die Messung der Magnetisierung stellt eine einfache Methode dar, mit der die kritische Temperatur  $T_c$  von Supraleitern bestimmt werden kann. Hierbei wird die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, wobei beim Eintritt der Supraleitung die Proben diamagnetisch werden und somit eine negative Suszeptibilität besitzen. Mit dieser Methode wurden die Übergangstemperaturen der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver bestimmt. Bei den Messungen, die in dem Temperaturbereich von 10 K bis 100 K durchgeführt wurden, wurde ein äußeres Magnetfeld von 20 Gauss angelegt.

Für die Bestimmung der Sprungtemperatur bei den supraleitenden Schichten wurde der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Hierfür wurde die Vier-Punkt-Technik angewandt, bei der eine Stromquelle an die supraleitende Schicht angelegt wird, so daß ein konstanter Strom durch die Probe fließt. Mit einem Voltmeter wird dann der Spannungsabfall registriert, der proportional zum elektrischen Widerstand der Schicht ist.

# Teil V

## Schlußfolgerung



In der vorliegenden Arbeit wurde ein chemisches Verfahren zur Herstellung von orientierten supraleitenden  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten entwickelt. Hierfür wurden ausgehend von den entsprechenden Metallacetylacetonaten und Metallalkoholaten sowie von einem Heterometall-oxo-alkoholat mehrere Synthese-Verfahren untersucht, wobei sich jedoch vor allem die Verwendung der Yttrium- und Kupfer(II)-alkoholate als problematisch erwies.

Die eingesetzten Kupfer(II)-alkoholate enthielten nicht vernachlässigbare Mengen an Chloridionen, die bis  $1000^\circ\text{C}$  in den Reaktionsprodukten enthalten waren. In welcher Verbindung das Chlor vorlag, konnte mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht nachgewiesen werden. Generell zersetzten sich die Kupfer(II)-verbindungen bei relativ niedrigen Temperaturen zu den Kupferoxiden und zum Teil auch zu elementarem Kupfer. Die Bariumverbindungen waren hingegen unproblematisch. Bei der Pyrolyse entstand immer Bariumcarbonat. Welche Bariumverbindung verwendet wurde, war nur dann von Bedeutung, wenn die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der jeweiligen Substanz eine Rolle spielte. Bei den metallorganischen Yttriumverbindungen bildeten sich unterschiedliche Zersetzungsprodukte. Dies hatte für die Herstellung des oxidischen Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  zum Teil direkte Folgen.

So führten alle Syntheseverfahren, bei denen von Yttrium-2-methoxyethanolat ausgegangen wurde, unter oxidierenden Bedingungen zur Bildung einer unbekannt Phase. Verantwortlich dafür waren sehr wahrscheinlich Hydrolysereaktionen bzw. Alterungsprozesse, die die Bildung von Yttriumcarbonat und die anschließende Zersetzung zum Oxid verhinderten. Dabei war ein direkter Zusammenhang zwischen dem Pyrolyseverhalten der Randkomponente des Yttriums und dem des Systems Y-Ba-Cu-O zu beobachten. Unter optimierten Bedingungen gelang es trotzdem, die supraleitende Phase über ein Heterometall-oxo-2-methoxyethanolat bei relativ niedrigen Temperaturen ( $770^\circ\text{C}$ ) zu erhalten. Allerdings konnte die Bildung der unbekannt Phase nicht völlig vermieden werden. Die sehr aufwendige Synthese bei dem Verfahren über die Oxo-alkoholate erwies sich als weiterer Nachteil. Generell zeigte sich, daß bei der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Herstellung sowohl aus den Metallalkoholaten als auch aus den Heterometall-oxo-alkoholaten sehr viel von der Reinheit der verwendeten Ausgangsverbindungen und den Synthesebedingungen abhängt.

Die Herstellung des Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  aus den Acetylacetonaten führte zu Pulvern, die bei 90 K in den supraleitenden Zustand übergingen. Am Beispiel des bei dieser Synthese entstandenen Precursors wurde der Einfluß der Atmosphäre auf die thermische Zersetzung umfassend dargestellt. Die Untersuchung der thermischen Zersetzung bildete einen Schwerpunkt dieser Arbeit, da aus chemischer Sicht bei naß-chemischen Verfahren der Pyrolyse eine besondere Bedeutung zukommt. Dies umfaßte neben der Thermischen Analyse und der Charakterisierung der festen Zwischenprodukte auch die Untersuchung der Zersetzungsgase. Dafür bewährte sich die Kopplung der thermogravimetrischen Analyse mit der FT-IR-Spektroskopie als neue Untersuchungsmethode auf diesem Gebiet. Darüberhinaus ermöglichte der Einsatz von dynamischen und statischen Verfahren eine umfassende Charakterisierung, so daß basierend auf dem Hintergrund der chemischen Vorgänge eine Optimierung des Verfahrens erfolgen konnte.

Für die Herstellung der supraleitenden Schichten auf (100)-orientierten  $\text{SrTiO}_3$ -Substraten über CSD-Verfahren wurde die Synthese soweit optimiert, bis ein viskoses Beschichtungssol mit einem relativ hohen Feststoffgehalt zur Verfügung stand. Die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten wurden mittels Spin Coating Verfahren und anschließender thermischer Zersetzung erzeugt. Die Schichten wiesen weitgehend eine c-Achsen-Texturierung auf und zeigten bei  $T_{c,\text{onset}} = 90$  K eine sprunghafte Änderung des Widerstands, der bei 83 K gegen Null ging. Die Halbwertsbreite des (005)-Reflexes betrug  $\Delta = 0,37^\circ$ . Damit wurden  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten hergestellt, die mit anderen naß-chemischen Verfahren vergleichbar sind.

Für die Herstellung weiterer  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten bedarf es zunächst der Optimierung der Prozeßparameter, die nicht unmittelbar mit den chemischen Vorgängen während der Pyrolyse zusammenhängen und somit nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit waren. Beispielsweise wäre dabei von Interesse, welche Eigenschaften die supraleitenden Schichten bei einer einmaligen Beschichtung besitzen, oder ob eine dicke Schicht eine Verbesserung der physikalischen Eigenschaften gegenüber vielen dünnen Schichten bringt. Die Zersetzungstemperatur ist sicherlich auch ein Faktor, mit dem die supraleitenden Eigenschaften beeinflußt werden können. Aber nicht nur bei der thermischen Zersetzung, sondern auch bei der Synthese sind noch Weiterentwicklungen erforderlich, vor allem wenn die Herstellung der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichten bei relativ niedrigen Temperaturen erfolgen soll.

Auf der Grundlage dieser Arbeit werden nun anwendungsorientierte Entwicklungen durchgeführt. Dabei steht die Beschichtung von nicht planaren Substraten, die zudem noch polykristallin sind, im Vordergrund. Diese supraleitenden Schichten sollen zusätz-

---

lich die für die Anwendungen erforderlichen physikalischen Eigenschaften besitzen. Dafür kommen entweder polykristalline Substratmaterialien in Frage, die eine Zersetzung der Precursoren bei höheren Temperaturen erlauben, oder man benötigt eine geeignete Zwischenschicht, die Reaktionen zwischen dem Substrat und der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schicht verhindert.





**Teil VI**

**Literaturverzeichnis**



- [1] H. K. Onnes, *Comm. Leiden* **120 b** (1911).
- [2] W. Buckel, *Supraleitung - Grundlagen und Anwendung*, VCH, Weinheim 1994.
- [3] W. Meissner und R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
- [4] F. London und H. London, *Z. Phys.* **96**, 359 (1935).
- [5] V. L. Ginsburg und L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20**, 1044 (1950).
- [6] A. A. Abrikosov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **32**, 1442 (1957).
- [7] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [8] H. Fröhlich, *Phys. Rev.* **79**, 845 (1950).
- [9] J. Bardeen, *Phys. Rev.* **80**, 567 (1950).
- [10] B. D. Josephson, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 251 (1962).
- [11] L. R. Testardi, J. H. Wernick und W. A. Royer, *Solid State Commun.* **15**, 1 (1974).
- [12] J. G. Bednorz und K. A. Müller, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **64**, 189 (1986).
- [13] R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg und E. A. Rietmann, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 408 (1987).
- [14] M. K. Wu, J. R. Asburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang und C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [15] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi und T. Asano, *Jap. J. Phys. Lett.* **27**, L 209 (1988).
- [16] S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, A. I. Nazzal, T. C. Huang, G. Gorman, R. Savoy und R. Beyers, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2539 (1988).
- [17] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo und H. R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993).

- [18] M. Cyrot und D. Pavuna, *Introduction to superconductivity and high- $T_c$  materials*, World Scientific, Singapur 1992.
- [19] J. Dettmann, *Fullerene - die Bucky-Balls erobern die Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel 1994.
- [20] Ch. J. Raub, *J. Less-Common Met.* **137**, 287 (1988).
- [21] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp Jr, A. E. White, K. Short, W. F. Peck und T. Kometani, *Nature* **332**, 814 (1988).
- [22] T. A. Vanderah, *Chemistry of superconductor materials: preparation, chemistry, characterization and theory*, Noyes Publications, Park Ridge 1991.
- [23] H. C. Li, G. Linker, F. Ratzel, R. Smithey und J. Geerk, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1098 (1988).
- [24] J. Geerk, G. Linker und O. Meyer, *Mat. Sci. Rep.* **4**, 193 (1989).
- [25] C. Gómez-Aleixandre, O. Sanchez, J. M. Albella, J. Santiso und A. Figueras, *Adv. Mater.* **7**, 111 (1995).
- [26] H. Reuter, *Adv. Mater.* **3**, 258 (1991).
- [27] C. J. Brinker und G. W. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego 1990.
- [28] G. R. Paz-Pujalt, W. Nie und C. Lurin, in M. J. Hampden-Smith, W. G. Klemperer und C. J. Brinker (Hrsg.): *Better Ceramics Through Chemistry V*, Mater. Res. Soc., Pittsburgh 1992, S. 193.
- [29] S. Merklein, T. Egner, F. Eßl, W. Grond, J. Schulz, A. Thierauf, S. Wahl und D. Sporn, in *Keramische Schichten - DKG / DGM Symposium*, Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln 1995, S.195.
- [30] P. F. Dahl, *Superconductivity - Its Historical Roots and Development from Mercury to The Ceramic Oxides*, American Institute of Physics, New York 1992.
- [31] D. J. Quinn und W. B. Ittner, *J. Appl. Phys.* **33**, 748 (1962).
- [32] J. D. Whitler und R. S. Roth, *Phase Diagrams for High  $T_c$  Superconductors*, American Ceramic Society, Westerville 1991.

- 
- [33] D. M. De Leeuw, C. A. H. A. Mutsaers, C. Langereis, H. C. A. Smoorenburg und P. J. Rommers, *Physica C* **152**, 39 (1988).
- [34] R. S. Roth, C. J. Rawn, F. Beech, J. D. Whitley und J. O. Andersson, in M. F. Yan (Hrsg.): *Ceramic Superconductors II*, American Ceramic Society, Westerville 1988, S. 13.
- [35] J. Mizusaki und K. Hirano, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 1781 (1995).
- [36] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck und L. W. Rupp, *Physica C* **165**, 419 (1990).
- [37] B. Batlogg, R. J. Cava, G. H. Chen, G. Kourouklis, W. Weber, A. Jayarama, E. A. White, K. T. Short, E. A. Rietman, L. W. Rupp, D. Werder und S. M. Zahurak, in S. A. Wolf und V. Z. Kresin (Hrsg.): *Novel Superconductivity*, Plenum Press, New York 1987, S. 653.
- [38] W. Wong, R. S. Roth, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, C. K. Chiang, F. Beech und C. R. Hubbard, *Adv. Ceram. Mater.* **2**, 565 (1987).
- [39] C. E. Rice, R. B. van Dover und G. J. Fisanick, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1842 (1987).
- [40] P. C. McIntyre, M. J. Cima, M. F. Ng, R. C. Chiu und W. E. Rhine, *J. Mater. Res.* **5**, 2771 (1990).
- [41] M. E. Gross, M. Hong, S. H. Liou, P. K. Gallagher und J. Kwo, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 160 (1988).
- [42] J. V. Mantese, A. H. Hamdi, A. L. Micheli, Y. L. Chen, C. A. Wong, J. L. Johnson, M. M. Karmarkar und K. R. Padmanabhan, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1631 (1988).
- [43] M. W. Rupich, Y. P. Liu und J. Ibechem, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1384 (1992).
- [44] S. A. Kramer, G. Kordas, J. McMillan, G. C. Hilton und D. J. Van Harligen, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 156 (1988).
- [45] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra und D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London 1978.
- [46] C. T. Lynch, K. S. Mazdiyasi, J. S. Smith und W. J. Crawford, *Anal. Chem.* **36**, 2332 (1964).

- [47] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York 1978.
- [48] JCPDS-Kartei, Nr. 41-1105.
- [49] S. D. Ross und J. Goldsmith, *Spectrochim. Acta* **20**, 781 (1964).
- [50] P. E. Caro, J. O. Sawyer und L. Eyring, *Spectrochim. Acta* **28**, 1167 (1967).
- [51] N. T. McDevitt und W. L. Baun, *Spectrochim. Acta* **20**, 799 (1964).
- [52] Y. D. Fridman, V. A. Moshkina, S. D. Gorokhov und E. A. Nitsevich, *Russ. J. Inorg. Chem.* **10**, 1347 (1965).
- [53] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1987.
- [54] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, Boca Raton 1989.
- [55] Sadler Select IR Databases (1996) / Inorganics.
- [56] JCPDS-Kartei, Nr. 41-0254.
- [57] JCPDS-Kartei, Nr. 05-0667.
- [58] C. H. Brubaker und M. Wicholas, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 59 (1965).
- [59] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme, Stuttgart 1981.
- [60] Bruker / EPA Gasphasen Bibliothek.
- [61] M. W. Rupich, B. Lagos und J. P. Hachey, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2447 (1989).
- [62] M. W. Rupich, Y. P. Liu, J. Ibechem und J. P. Hachey, *J. Mater. Res.* **8**, 1487 (1992).
- [63] JCPDS-Kartei, Nr. 33-0511.
- [64] JCPDS-Kartei, Nr. 38-1433, 39-0486, 39-1434.
- [65] JCPDS-Kartei, Nr. 38-1434.

- 
- [66] G. Kordas, M. R. Teepe, B. M. Moon und D. S. Kenzer, in S. Vilminot, R. Nass und H. Schmidt (Hrsg.): *Eurogel '91*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1992, S. 219.
- [67] JCPDS-Kartei, Nr. 04-0836.
- [68] JCPDS-Kartei, Nr. 05-0378.
- [69] JCPDS-Kartei, Nr. 27-0044.
- [70] T. N. Bowmer und F. K. Shokoohi, *J. Mater. Res.* **6**, 670 (1991).
- [71] S. Bratoz, D. Hadzi und G. Rossmly, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 464 (1956).
- [72] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, New York 1994.
- [73] J. K. Wilmshurst, *J. Chem. Phys.* **25**, 1171 (1956).
- [74] D. Hadzi und M. Pintar, *Spectrochim. Acta* **12**, 162 (1958).
- [75] H. S. Horowitz, S. J. McLain, A. W. Sleight, J. D. Druliner, P. L. Gai, M. J. VanKavelaar, J. L. Wagner, B. D. Biggs and S. J. Poon, *Science* **243**, 66 (1989).
- [76] J. Wang, I. Monot, M. Hervieu, J. Provost und G. Desgardin, *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 69 (1996).
- [77] T. von Borstel und G. H. Frischat, *cfi/Ber. DKG* **73**, 40 (1996).
- [78] A. Bourdillon und N. X. Tan Bourdillon, *High Temperature Superconductors - Processing and Science*, Academic Press, San Diego 1994.
- [79] H. Heuschkel, G. Heuschkel und K. Mucbe, *ABC Keramik*, VEB, Leipzig 1990.
- [80] J. Geerk, G. Linker und O. Meyer, *KfK-Nachr.* **23**, 203 (1991).
- [81] K. S. Mazdiasni, C. T. Lynch und J. S. Smith, *Inorg. Cem.* **5**, 342 (1966).
- [82] L. M. Brown und K. S. Mazdiasni, *Inorg. Chem.* **9**, 2783 (1970).
- [83] J. V. Singh, B. P. Baranwal und R. C. Mehrotra, *Z. anorg. allg. Chem.* **477**, 235 (1981).



- [84] I. Bodek und G. Davies, *Inorg. Chem.* **17**, 1814 (1978).
- [85] G. Davies, M. A. El-Sayed, D. R. Kozlowski, C. E. Kramer, M. W. Rupich und R. W. Slaven, *Adv. Chem. Series* **173**, 179 (1979).
- [86] D. E. Bornside, C. W. Macosko und L. E. Scriven, *J. Imaging Tech.* **13**, 122 (1987).
- [87] L. E. Scriven, in C. J. Brinker, D. E. Clark und D. R. Ulrich (Hrsg.): *Better Ceramics Through Chemistry III*, Mater. Res. Soc., Pittsburgh 1988, S. 717.

# Teil VII

## Anhang



# A. FT-IR-Spektren



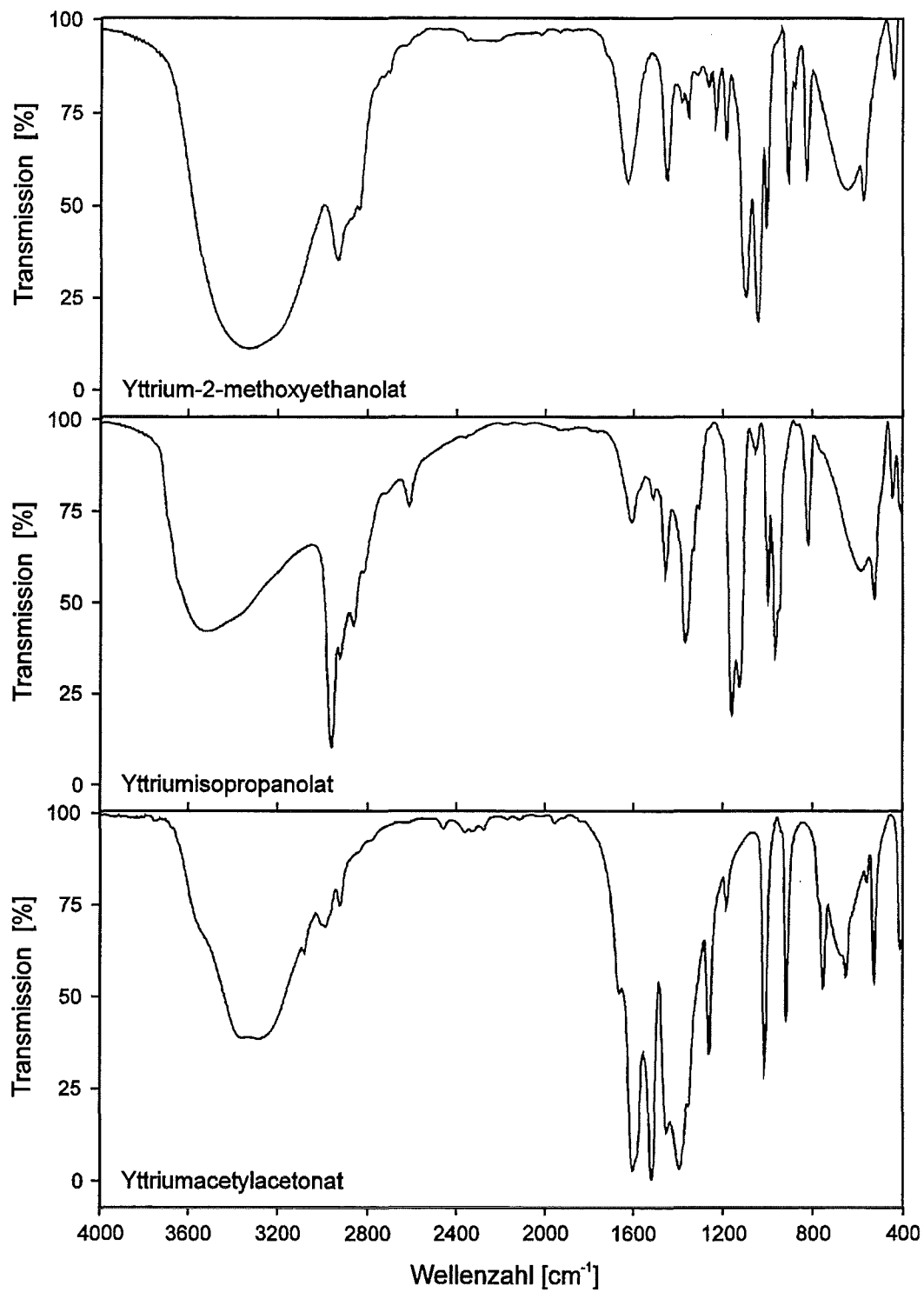


Abb. A-1. FT-IR-Spektren der verwendeten Yttriumverbindungen.

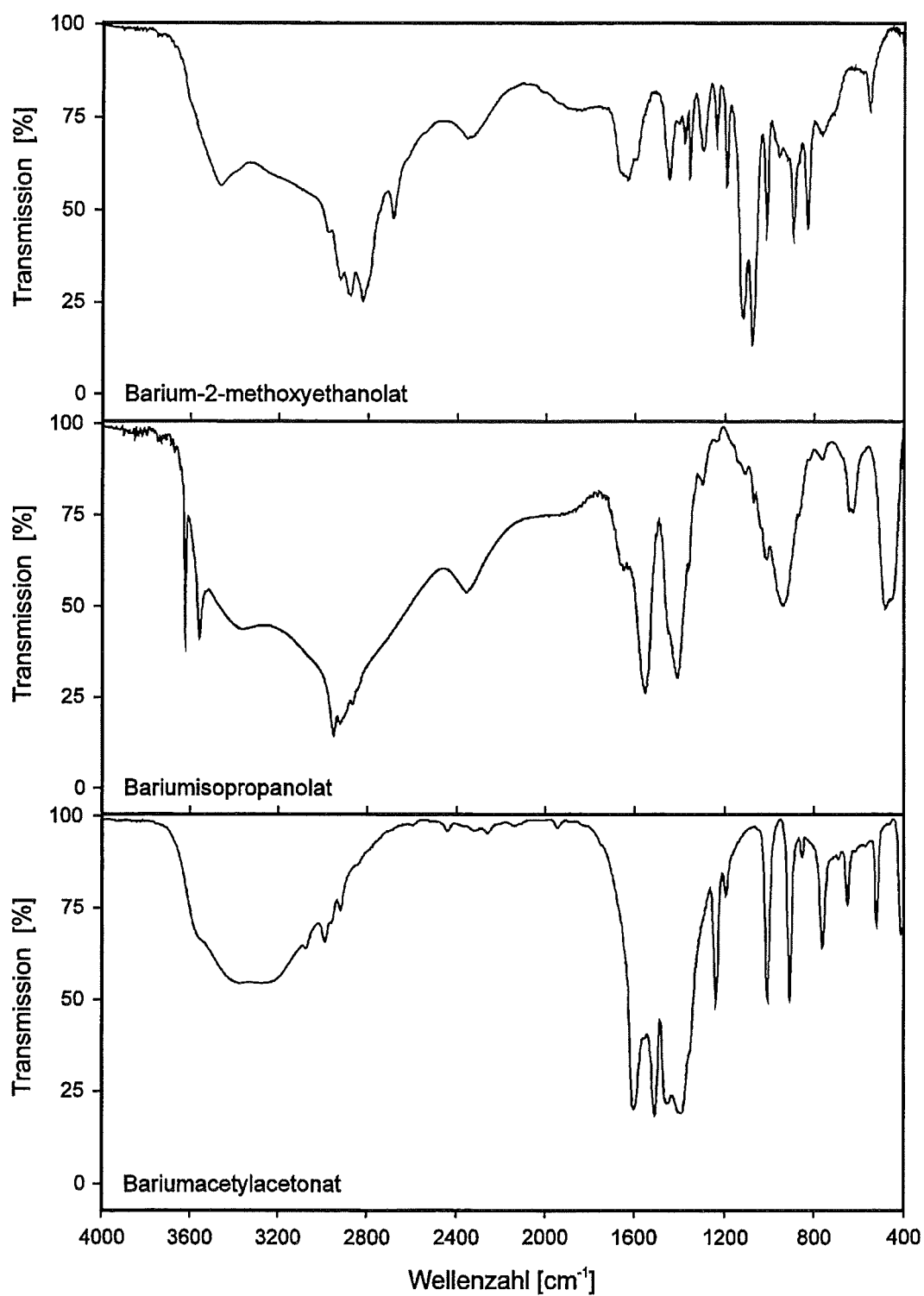


Abb. A-2. FT-IR-Spektren der verwendeten Bariumverbindungen.

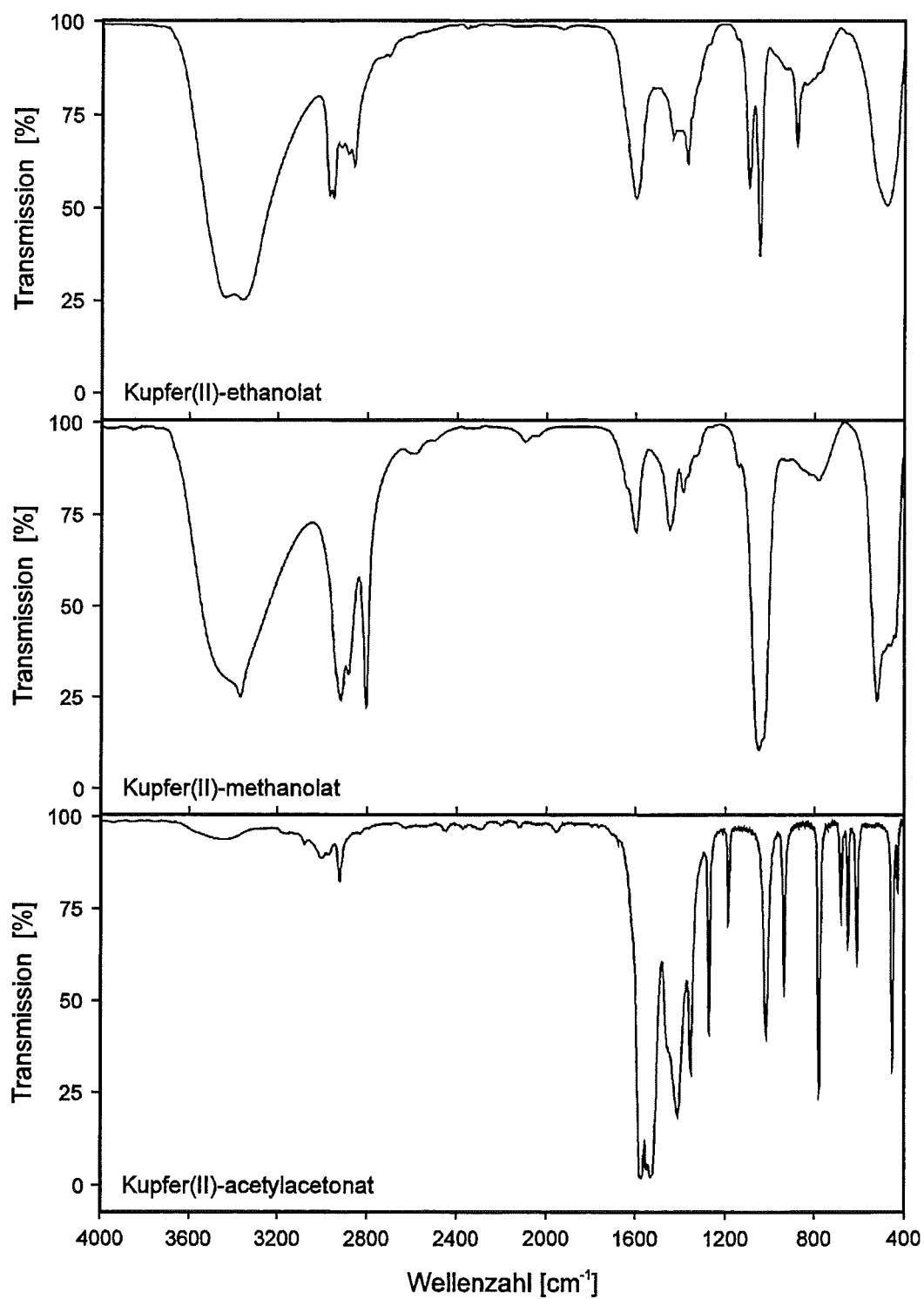


Abb. A-3. FT-IR-Spektren der verwendeten Kupfer(II)-verbindungen.



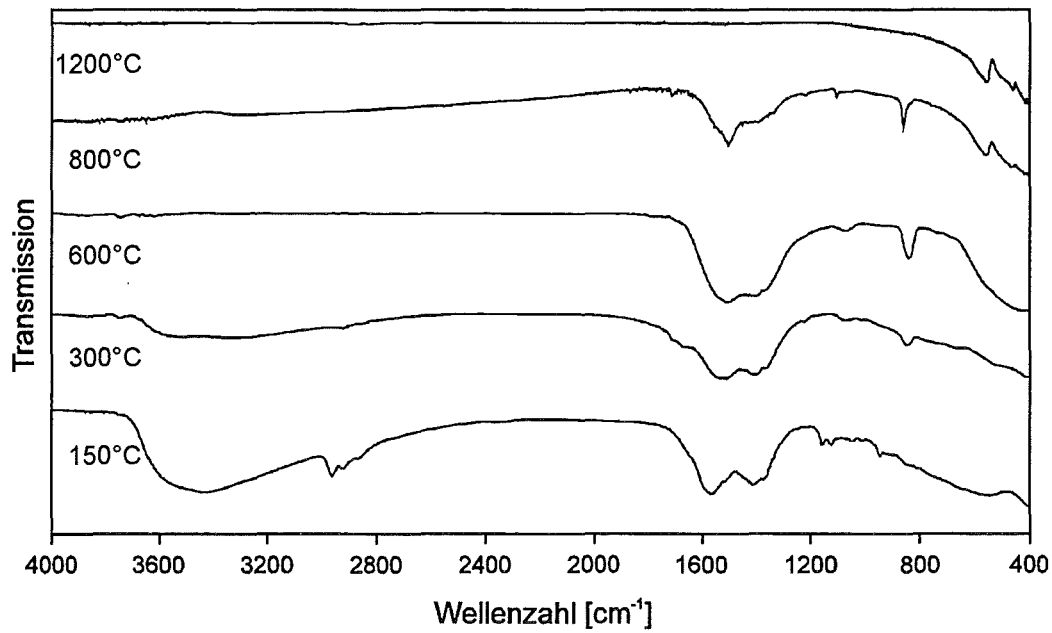


Abb. A-4. FT-IR-Spektren der festen, bei verschiedenen Temperaturen zersetzten Pyrolyseprodukte von Yttriumisopropanolat.

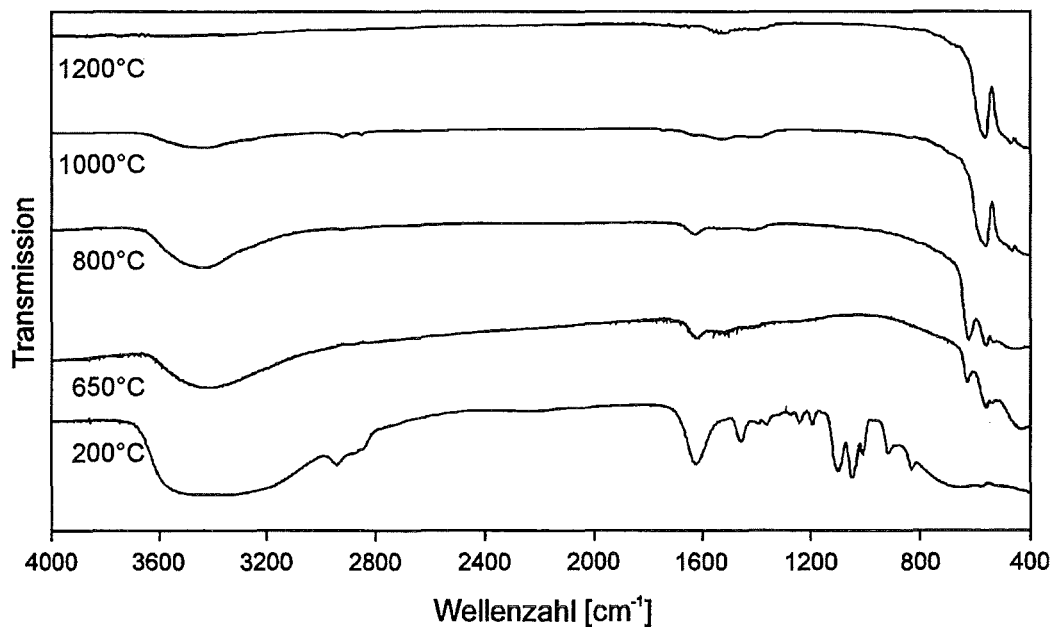


Abb. A-5. FT-IR-Spektren der festen, bei verschiedenen Temperaturen zersetzten Pyrolyseprodukte von Yttrium-2-methoxyethanolat.

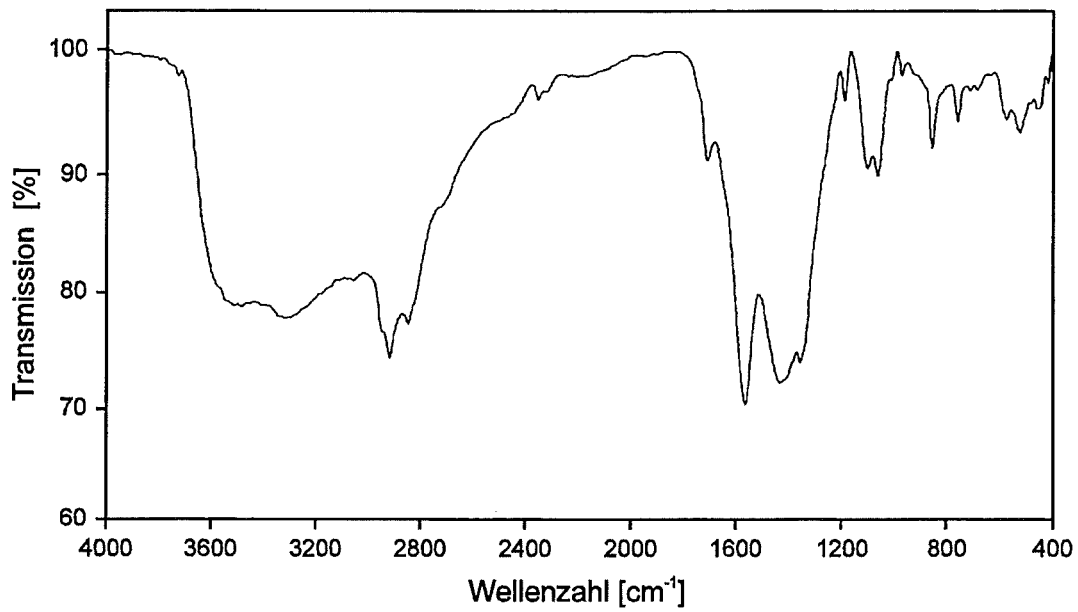


Abb. A-6. FT-IR-Spektrum des Heterometall-oxo-2-methoxyethanolats (Syntheseweg 1).

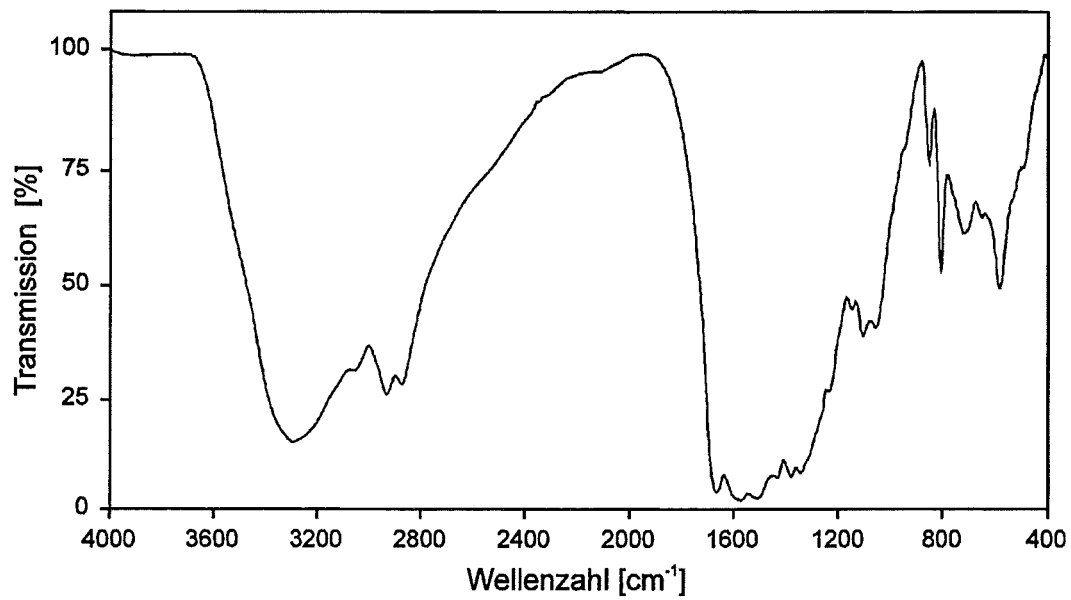


Abb. A-7. FT-IR-Spektrum des über den Syntheseweg 2a hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors.

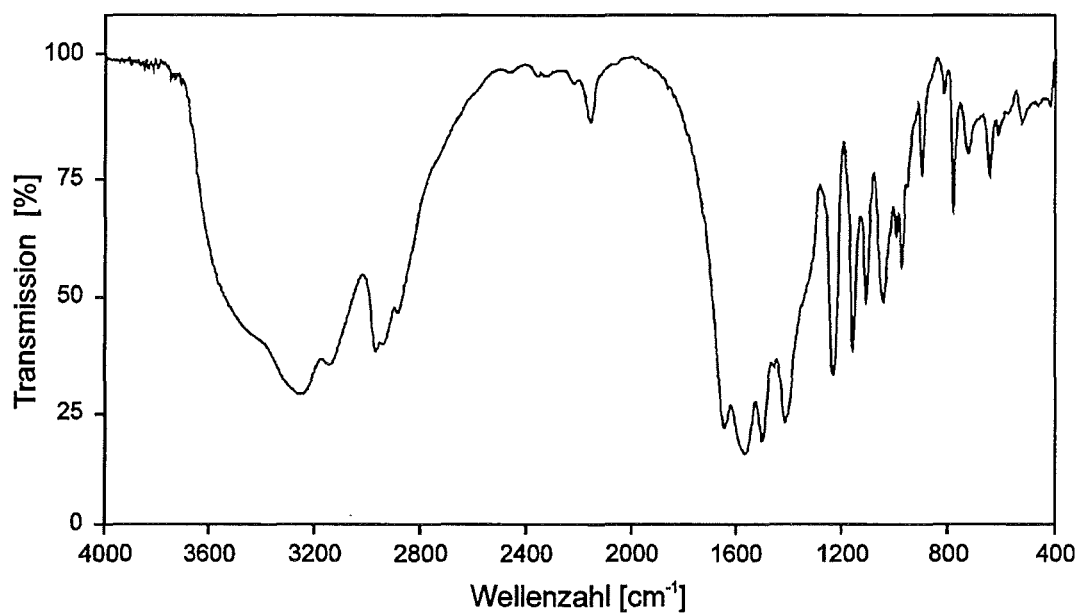


Abb. A-8. FT-IR-Spektrum des über den Syntheseweg 2b hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors.

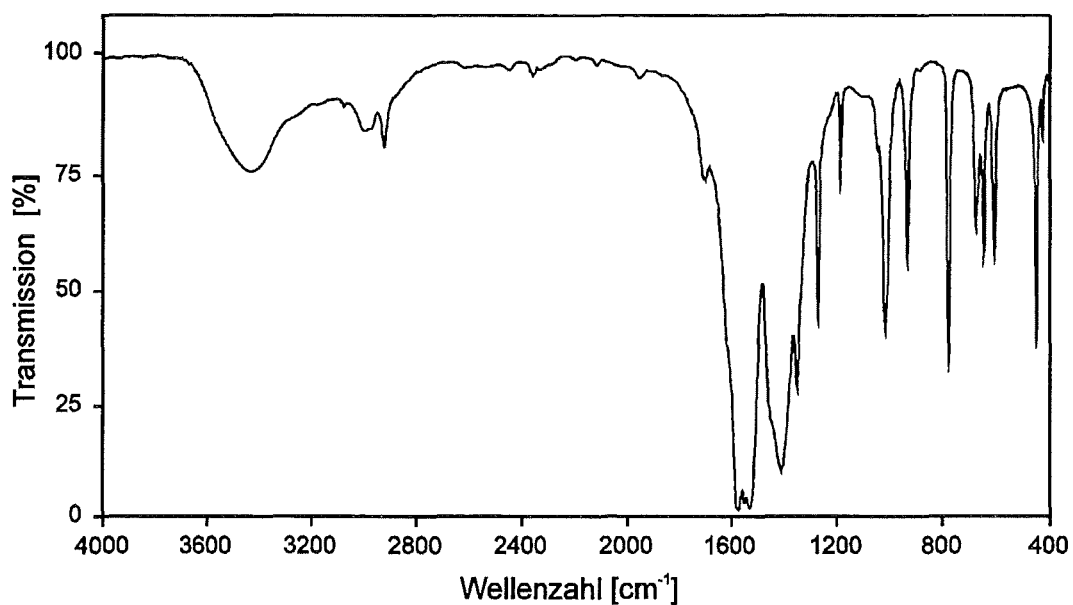


Abb. A-9. FT-IR-Spektrum des über den Syntheseweg 3 hergestellten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors.

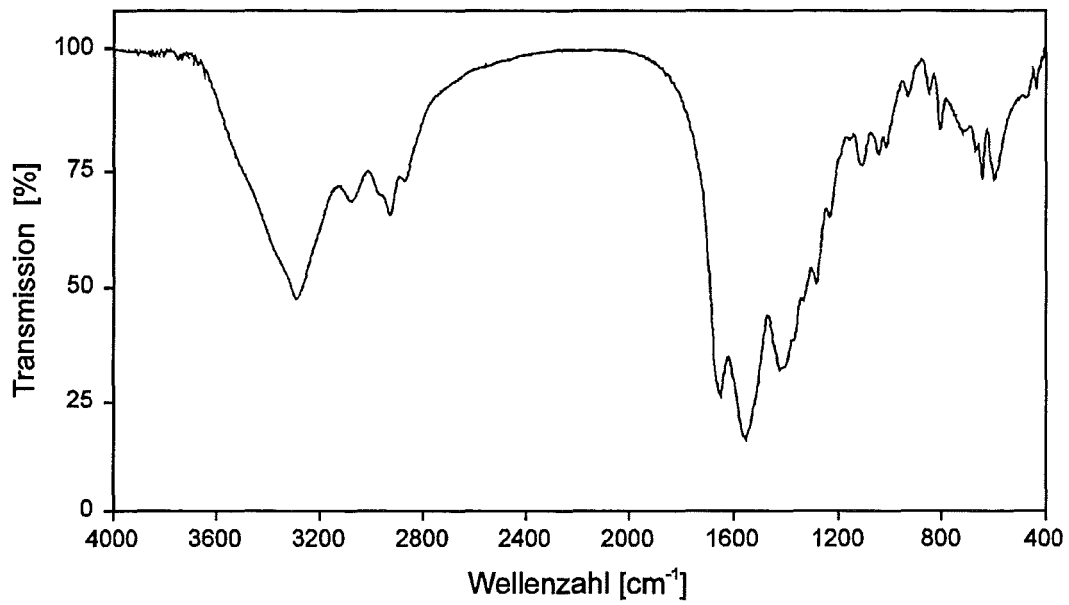


Abb. A-10. FT-IR-Spektrum des über den Syntheseweg 4 hergestellten YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-Precursors.

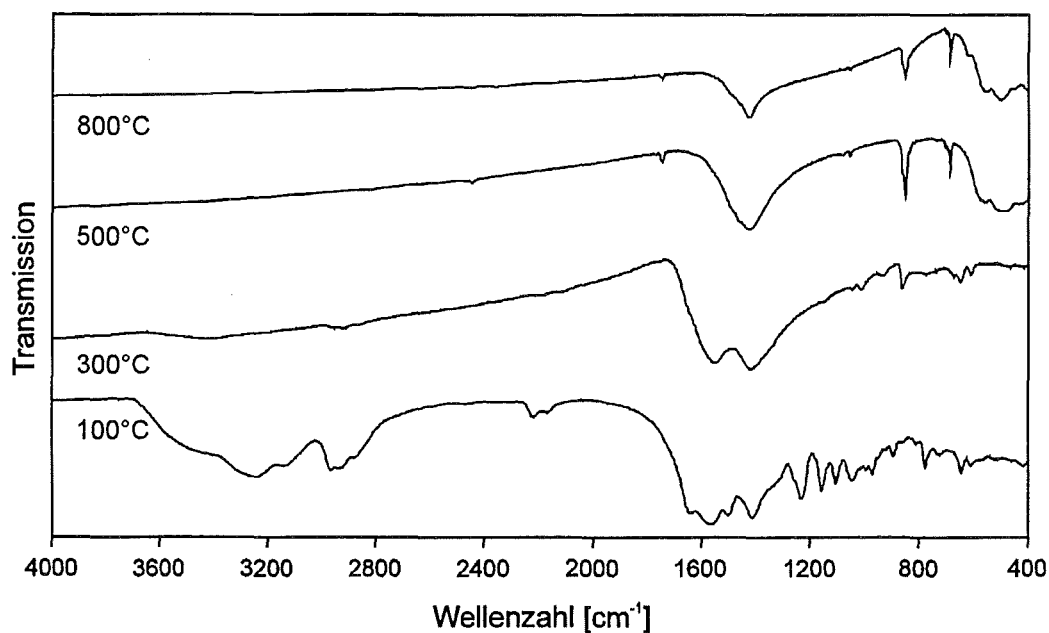


Abb. A-11. FTIR-Spektren der festen, bei verschiedenen Temperaturen zersetzten Pyrolyseprodukte des über den Syntheseweg 2b hergestellten YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-Precursors, unter oxidierenden Bedingungen.

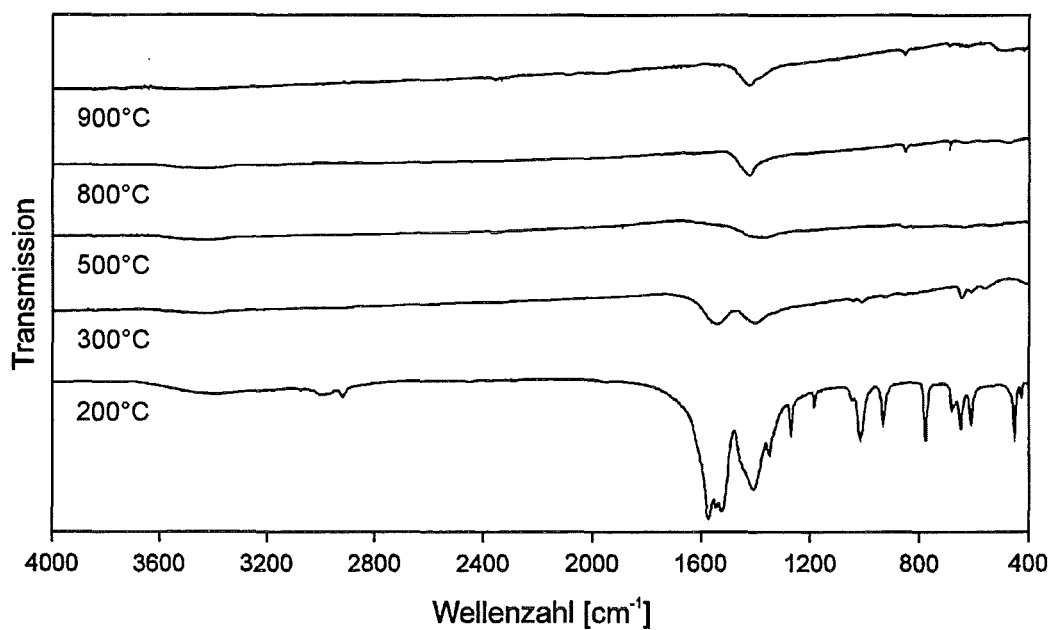


Abb. A-12. FTIR-Spektren der festen, bei verschiedenen Temperaturen zersetzten Pyrolyseprodukte des über den Syntheseweg 3 hergestellten YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-Precursors, unter inerten Bedingungen.

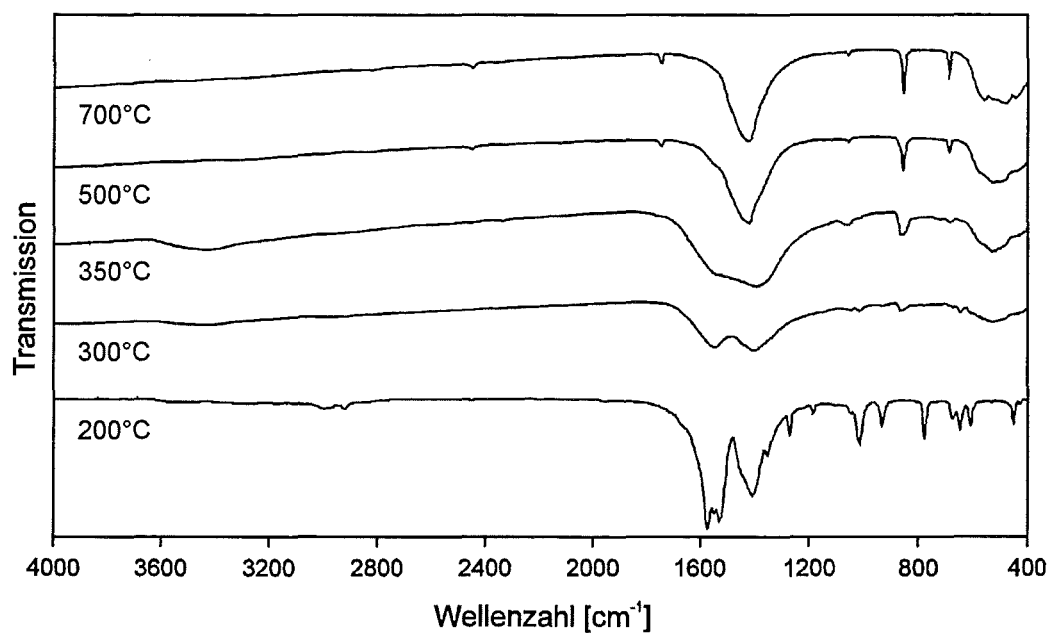


Abb. A-13. FTIR-Spektren der festen, bei verschiedenen Temperaturen zersetzten Pyrolyseprodukte des über den Syntheseweg 3 hergestellten YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-Precursors, unter oxidierenden Bedingungen.

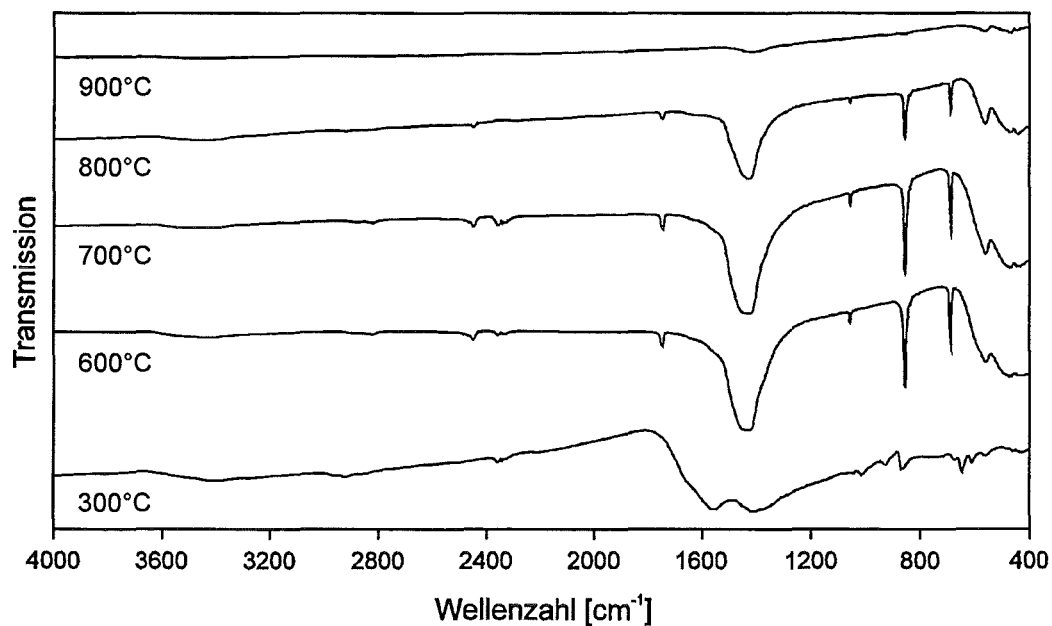


Abb. A-14. FTIR-Spektren der festen, bei verschiedenen Temperaturen zersetzten Pyrolyseprodukte des über den Syntheseweg 4 hergestellten YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-Precursors, unter oxidierenden Bedingungen.



## B. Röntgenpulverdiffraktogramme





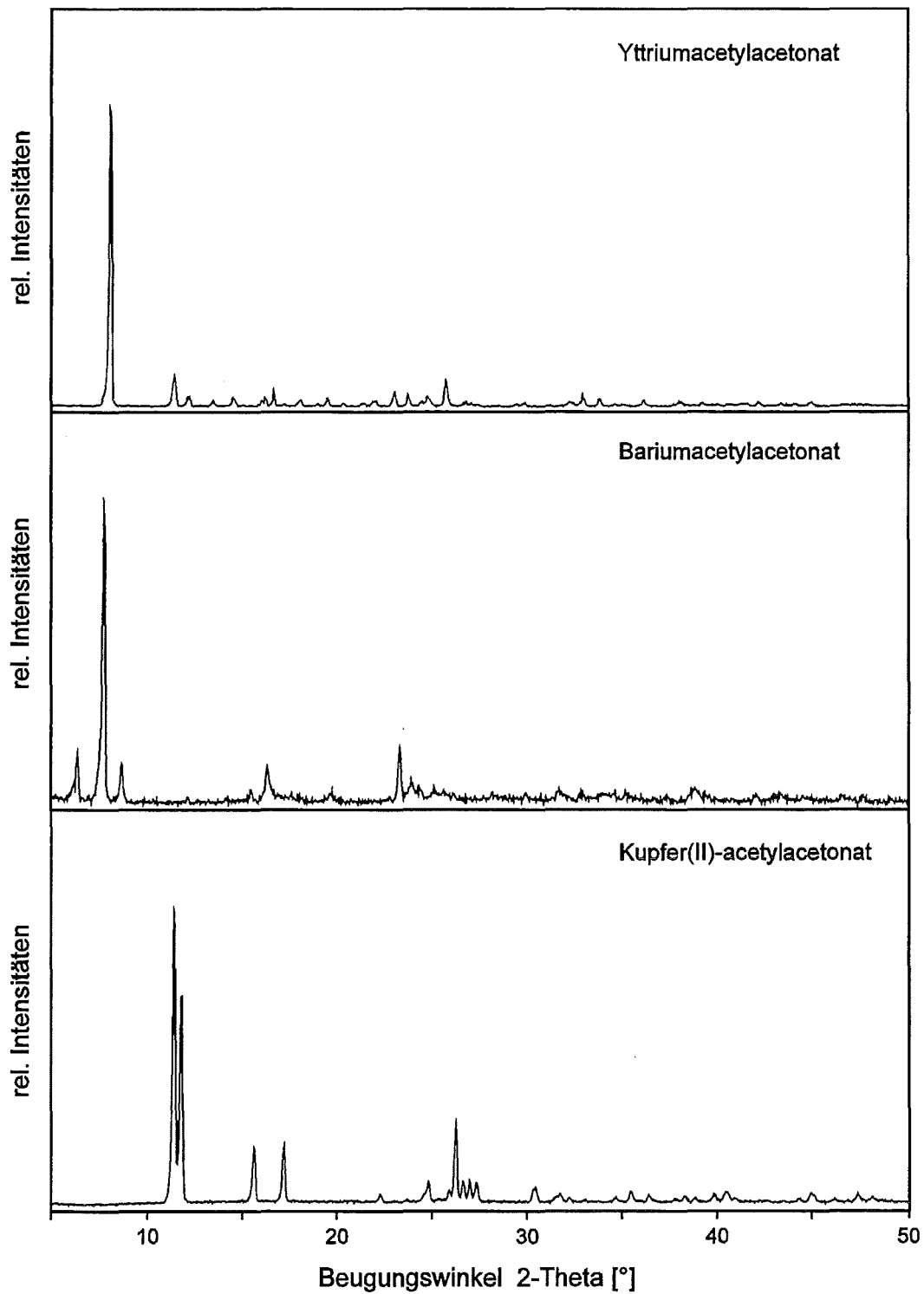


Abb. B-1. Röntgenpulverdiffraktogramme der verwendeten Metallacetylacetonate.

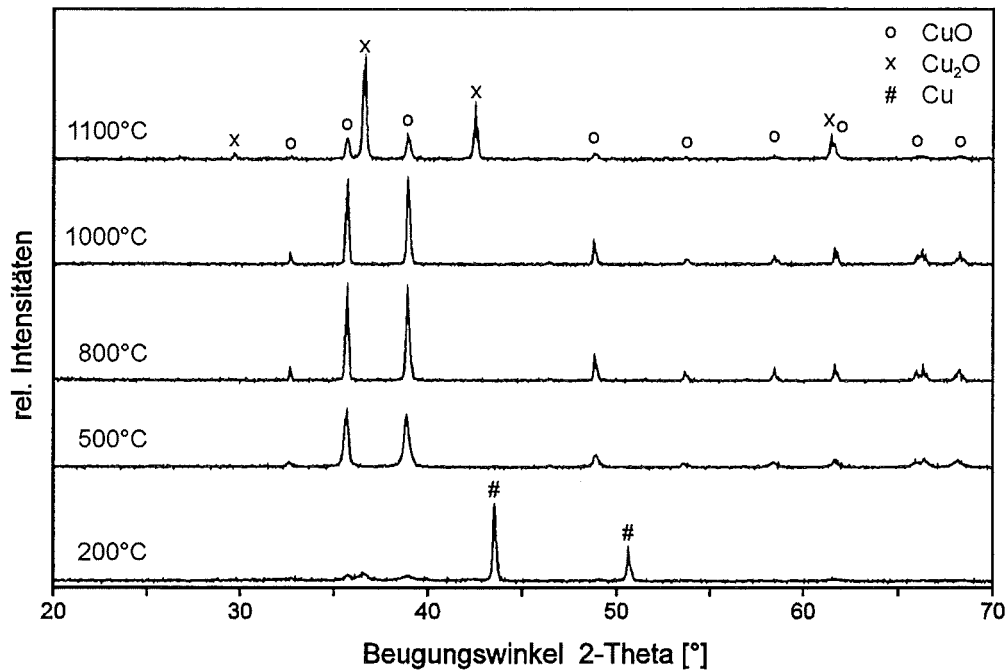


Abb. B-2. Röntgenpulverdiffraktogramme der bei verschiedenen Temperaturen zersetzten Pyrolyseprodukte von Kupfer(II)-methanolat.

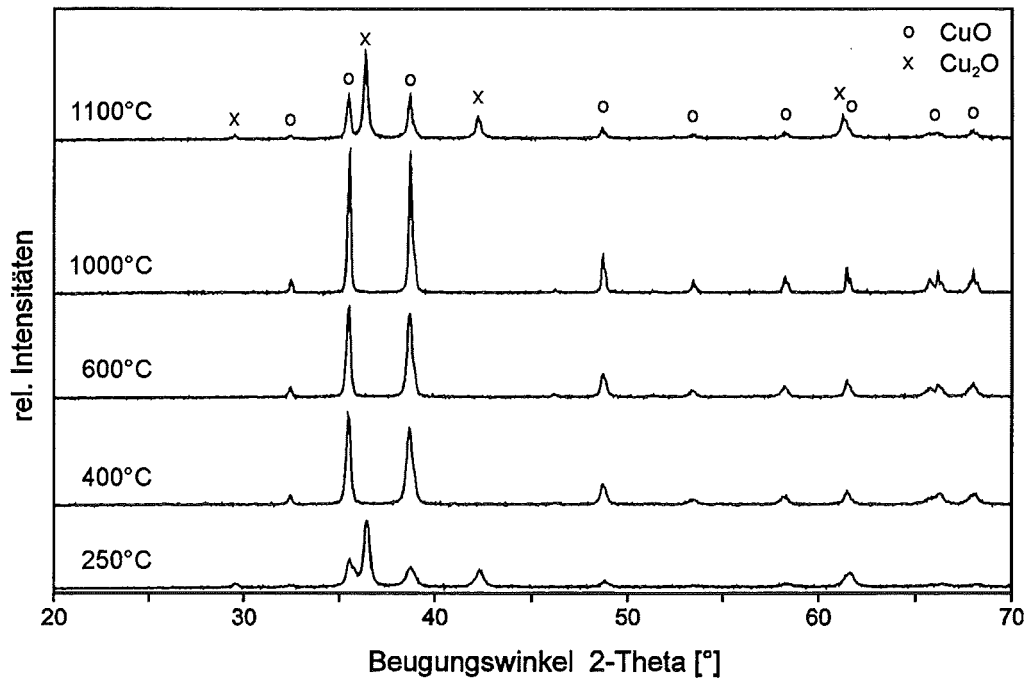


Abb. B-3. Röntgenpulverdiffraktogramme der bei verschiedenen Temperaturen zersetzten Pyrolyseprodukte von Kupfer(II)-acetylacetonat.

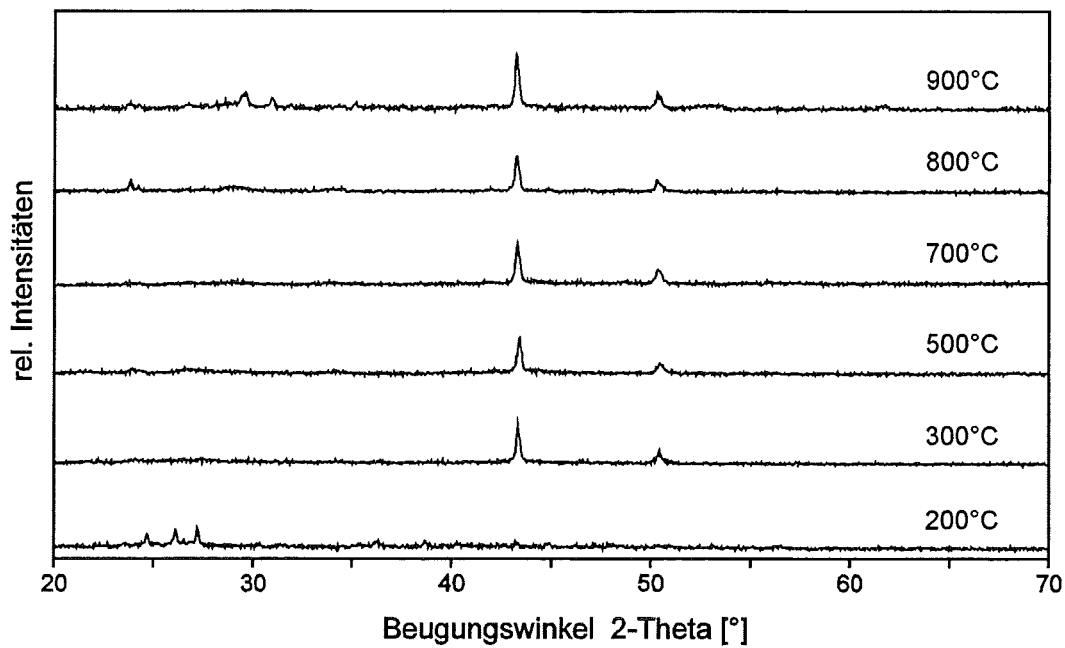


Abb. B-4. Röntgenpulverdiffraktogramme von den Pyrolyseprodukten des bei verschiedenen Temperaturen zersetzten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors, welcher über den Syntheseweg 3 hergestellt wurde, unter inertem Bedingungen.

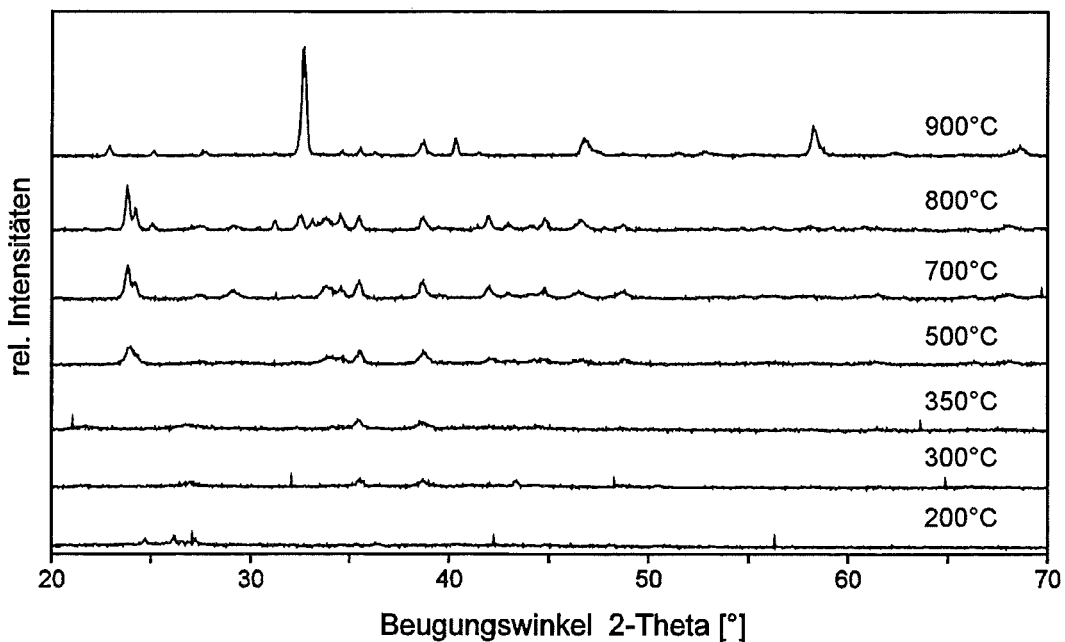
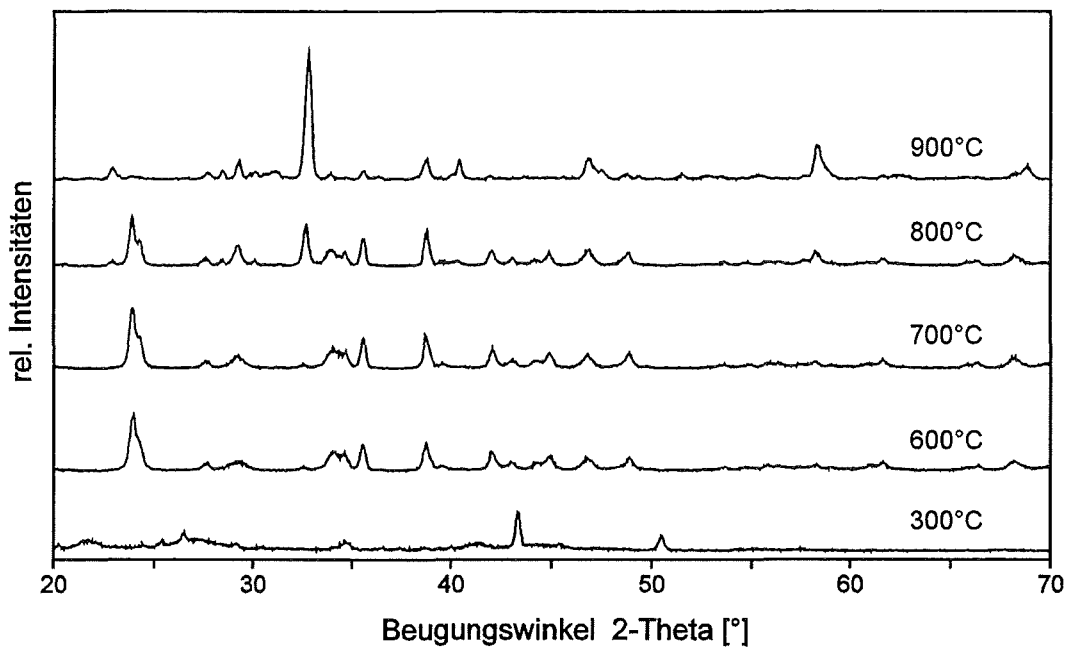


Abb. B-5. Röntgenpulverdiffraktogramme von den Pyrolyseprodukten des bei verschiedenen Temperaturen zersetzten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors, welcher über den Syntheseweg 3 hergestellt wurde, unter oxidierenden Bedingungen.



**Abb. B-6.** Röntgenpulverdiffraktogramme von den Pyrolyseprodukten des bei verschiedenen Temperaturen zersetzten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursors, welcher über den Syntheseweg 4 hergestellt wurde, unter oxidierenden Bedingungen.

## C. FT-IR-Spektren der Zersetzungsgase



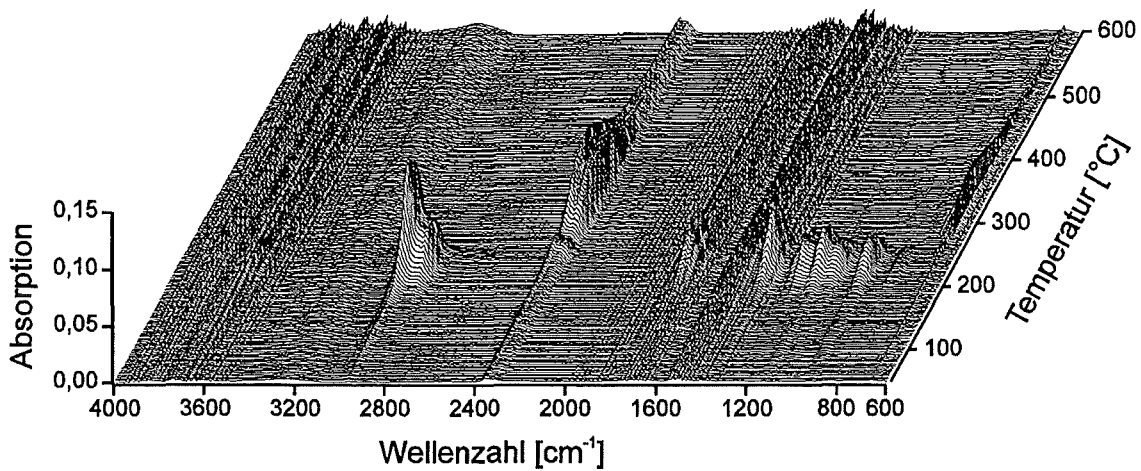


Abb. C-1. Dreidimensionale, temperaturabhängige Darstellung der FT-IR-Spektren von den bei der thermischen Zersetzung des Yttriumisopropanolats entstandenen gasförmigen Reaktionsprodukten, in oxidierender Atmosphäre.

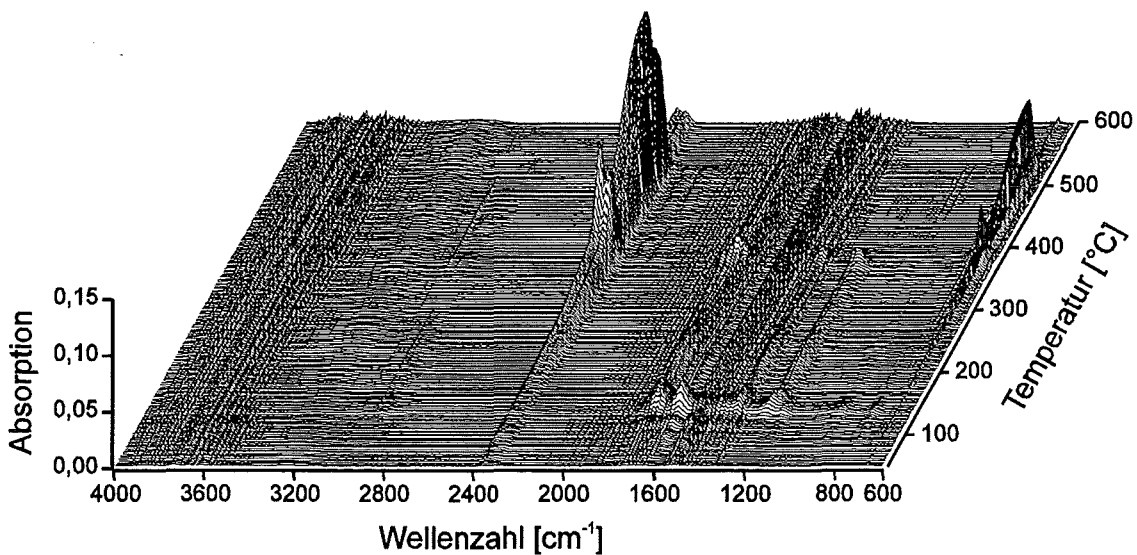


Abb. C-2. Dreidimensionale, temperaturabhängige Darstellung der FT-IR-Spektren von den bei der thermischen Zersetzung des Yttriumacetylacetonats entstandenen gasförmigen Reaktionsprodukten, in oxidierender Atmosphäre.



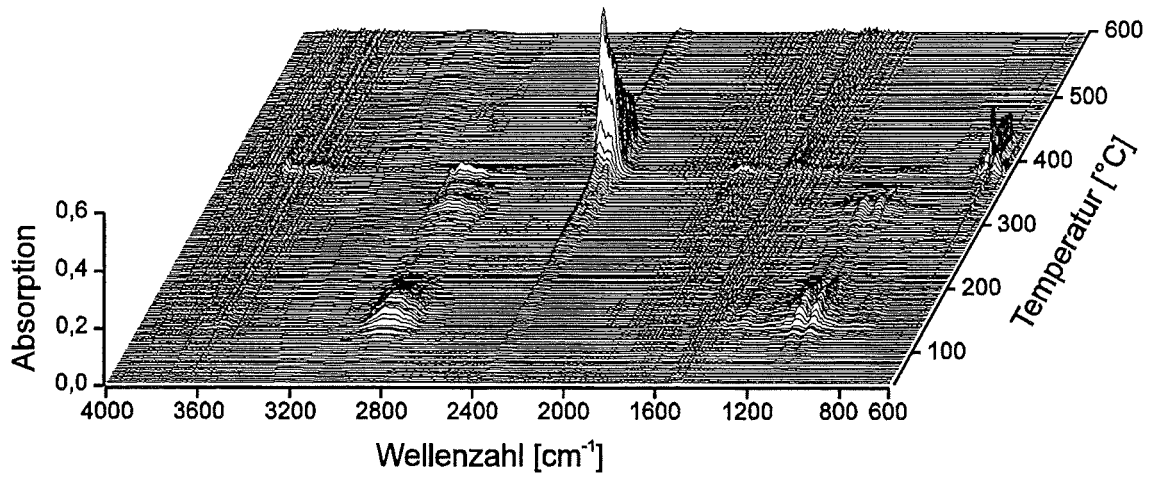


Abb. C-3. Dreidimensionale, temperaturabhängige Darstellung der FT-IR-Spektren von den bei der thermischen Zersetzung des Barium-2-methoxyethanolats entstandenen gasförmigen Reaktionsprodukten, in oxidierender Atmosphäre.

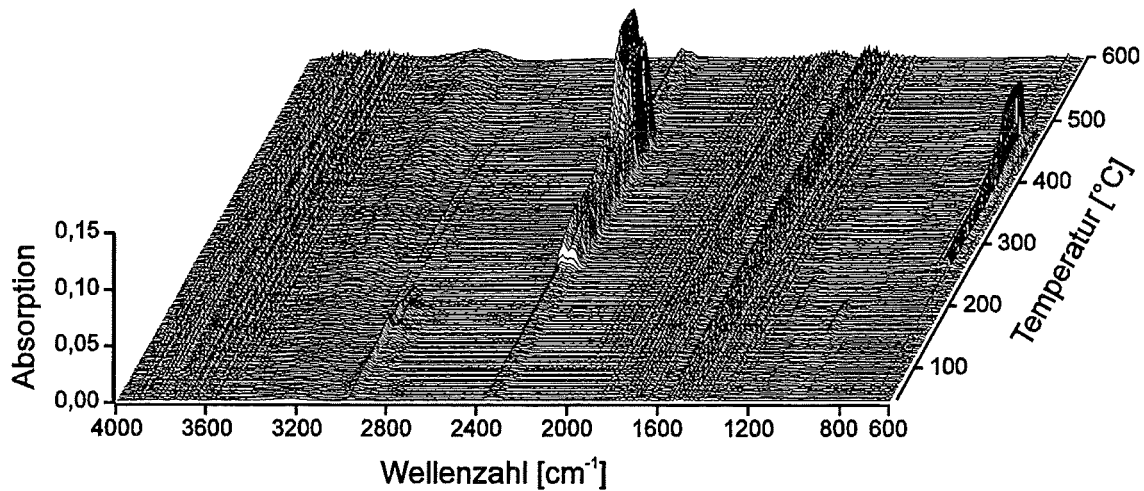


Abb. C-4. Dreidimensionale, temperaturabhängige Darstellung der FT-IR-Spektren von den bei der thermischen Zersetzung des Bariumisopropanolats entstandenen gasförmigen Reaktionsprodukten, in oxidierender Atmosphäre.

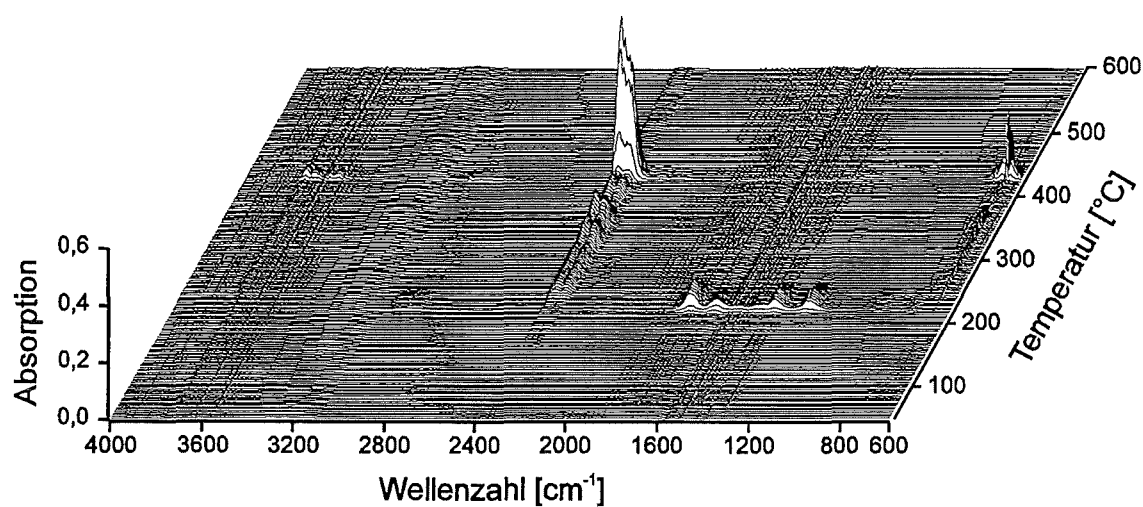


Abb. C-5. Dreidimensionale, temperaturabhängige Darstellung der FT-IR-Spektren von den bei der thermischen Zersetzung des Bariumacetylacetonats entstandenen gasförmigen Reaktionsprodukten, in oxidierender Atmosphäre.

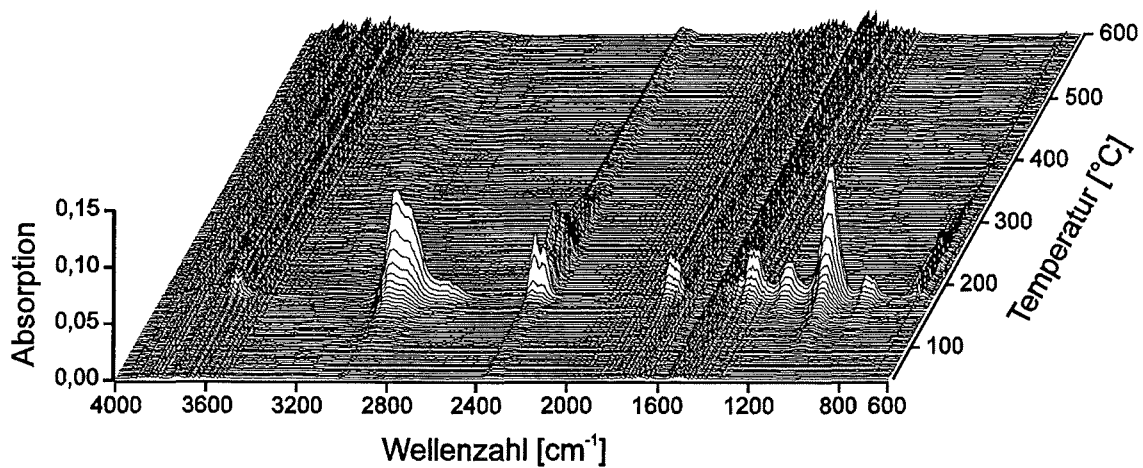


Abb. C-6. Dreidimensionale, temperaturabhängige Darstellung der FT-IR-Spektren von den bei der thermischen Zersetzung des Kupfer(II)-ethanolats entstandenen gasförmigen Reaktionsprodukten, in oxidierender Atmosphäre.

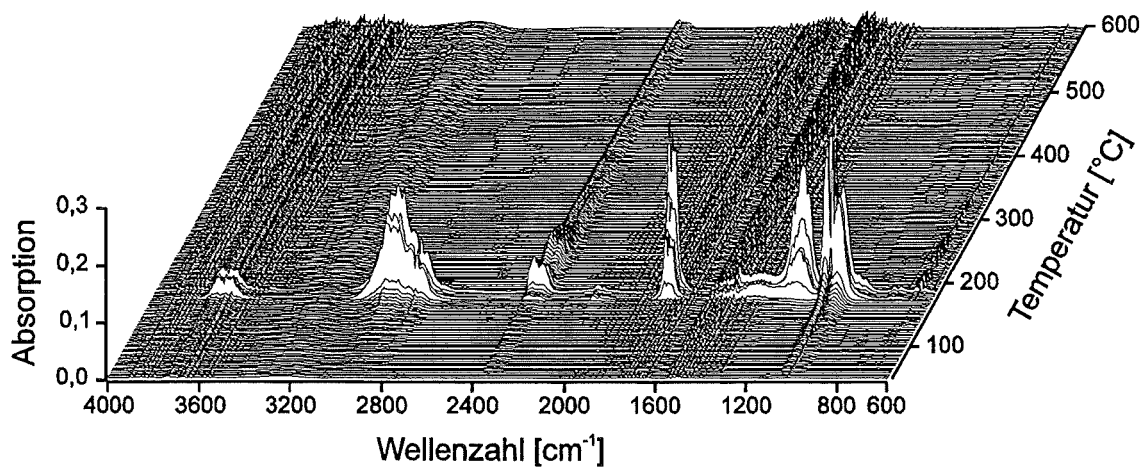


Abb. C-7. Dreidimensionale, temperaturabhängige Darstellung der FT-IR-Spektren von den bei der thermischen Zersetzung des Kupfer(II)-methanolats entstandenen gasförmigen Reaktionsprodukten, in oxidierender Atmosphäre.

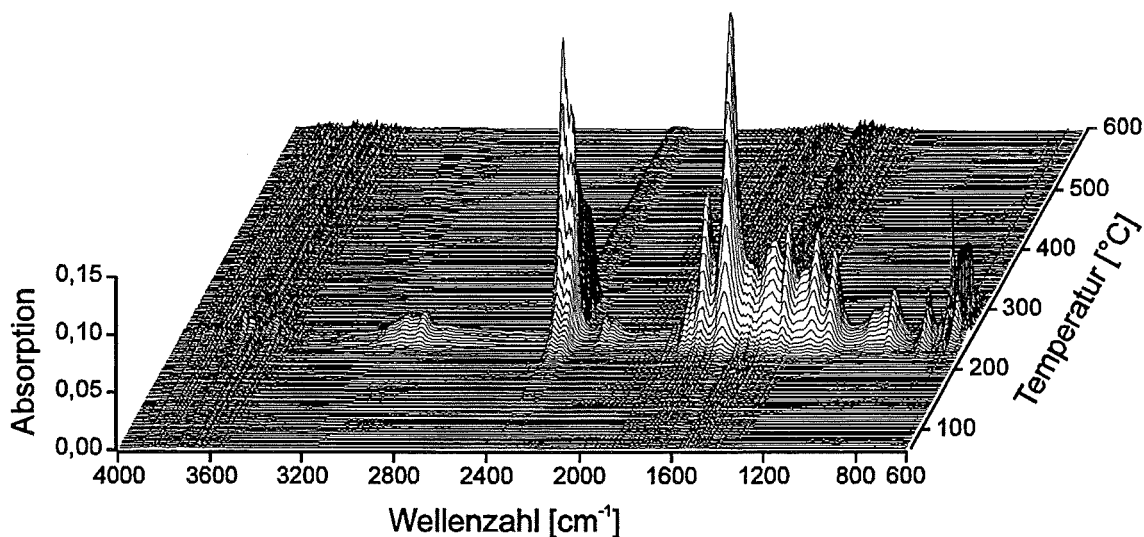


Abb. C-8. Dreidimensionale, temperaturabhängige Darstellung der FT-IR-Spektren von den bei der thermischen Zersetzung des Kupfer(II)-acetylacetonats entstandenen gasförmigen Reaktionsprodukten, in oxidierender Atmosphäre.

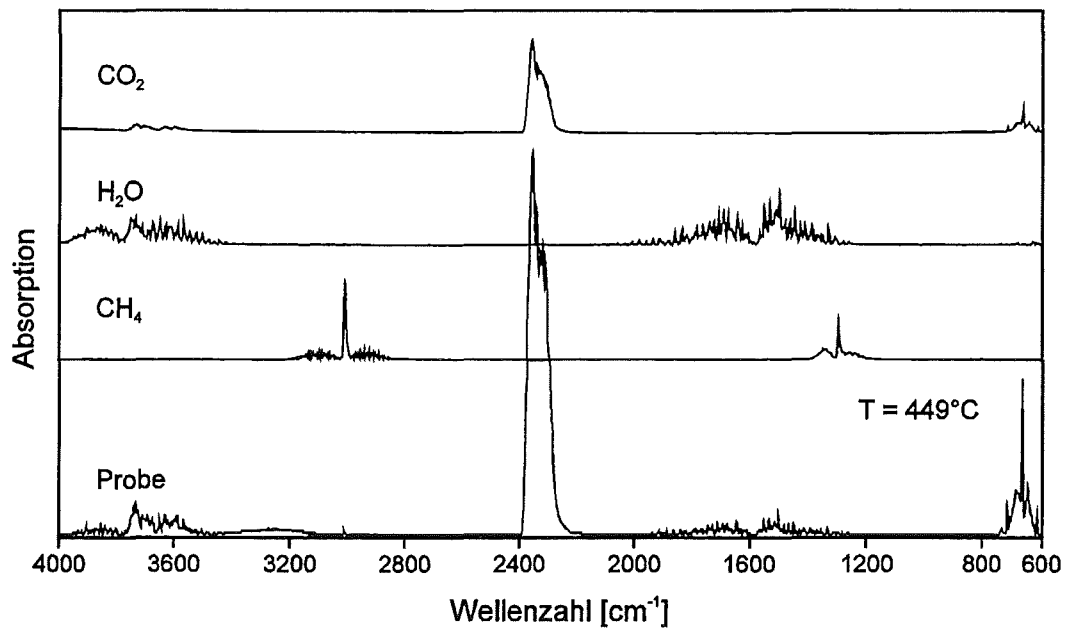


Abb. C-9. FT-IR-Spektrum der unter oxidierenden Bedingungen bei  $T = 449^\circ\text{C}$  erhaltenen Zersetzungsgase des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Precursor (4) und die Gasphasenspektren von Methan, Wasser und Kohlendioxid.

Mein Dank gilt

an erster Stelle Herrn Prof. Dr. H. Reuter für die Betreuung dieser Arbeit. Trotz der großen Distanz Karlsruhe - Osnabrück konnte ich mir seiner Unterstützung immer sicher sein.

Herrn Prof. Dr. R. Blachnik für die Übernahme des Korreferats.

den Herren Prof. Dr. J. Haußelt und Dr. H.-J. Ritzhaupt-Kleissl dafür, daß ich am Institut für Materialforschung III arbeiten konnte. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Wedemeyer für die interessante Themenstellung und seine Initiative, die die Durchführung dieser Arbeit erst ermöglichte.

weiterhin allen Mitarbeitern des Instituts für Materialforschung III, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Herrn Dipl.-Chem. M. Baumgärtner danke ich für die gute Zusammenarbeit während seiner Diplomarbeit und Herrn Dr. H. Wedemeyer, Frau Dr. R. Knitter und Herrn Dipl.-Chem. V. Hennige für ihre ständige Diskussionsbereitschaft. Namentlich erwähnen möchte ich noch Herrn C. Frey (Infrastruktur), Herrn W. Laub (REM/EDX), Frau E. Stegmaier (RFA), Frau C. Odemer und Frau B. Wagner (Keramographie).

Frau Dr. C. Adelhelm, Institut für Materialforschung I des Forschungszentrums Karlsruhe, für die Durchführung der Elementanalysen.

den Mitarbeitern des Instituts für Nukleare Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe, die die röntgenographische Charakterisierung der supraleitenden Schichten durchgeführt und die physikalischen Eigenschaften gemessen haben bzw. mich bei der Durchführung der Messungen unterstützten. Vor allem möchte ich den Herren Dr. H.-J. Bornemann, Dr. J. Geerk und Dr. G. Linker für ihre Hilfsbereitschaft danken.