Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

VIENNA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

DIPLOMARBEIT

Stromperkolation in polykristallinen MgB_2-Supraleitern

Ausgeführt am Atominstitut der Österreichischen Universitäten

unter der Anleitung von

Univ.Prof. Dr.phil. Dr.h.c. H. W. Weber

und

Univ.Ass. Dipl.-Ing. Dr.techn. M. Eisterer

durch

Johann Emhofer

Lavendelweg 15

1220 Wien

Wien, am 14. November 2008.

Danksagung

Ohne Prof. Harald Weber, der mich seit meinem ersten Tag in der Arbeitsgruppe immer bestmöglichst unterstützt hat, wäre es mir nicht möglich gewesen, mich so intensiv auf meine Diplomarbeit zu konzentrieren.

Durch die vielen Gespräche mit dem ewig optimistischen und gut gelaunten Michael Eisterer konnte ich immer wieder neue Ideen und Anregungen für meine Arbeit finden. Danke Michl, dass du dir immer soviel Zeit für mich genommen hast und mir mit fachlichem und kompetentem Rat zur Seite gestanden bist.

Die wichtige Aufgabe unsere gefundenen Ergebnisse zu bestätigen, hat Stefan Sorta übernommen. Aufgrund seiner weiterführenden Messungen meiner Proben im VSM konnte ich mich in letzter Zeit vermehrt auf den Abschluss meines Studiums konzentrieren.

Martin, Florian, Rene, Robert, Norbert, Anna, Tom, Rainer, Michal und Franz möchte ich dafür danken, dass sie sich bei jedem noch so kleinen Problem sofort Zeit für mich genommen haben, um mit mir nach einer Lösung zu suchen.

Viele technischen Arbeiten konnte ich mit Hilfe von Herbert, Barbara und vor allem Erich Tischler in kürzester Zeit erledigen.

-

Meine Freundin Christine war mir, wie auch schon in den letzten Jahren, der Rückhalt den ich im täglichen Leben brauchte. Danke, dass du mir immer wieder viele Sorgen abnimmst.

Motivation und Kraft durch das ganze Studium hindurch konnte ich aus vielen Gesprächen mit meinen guten Freunden und Kollegen Hanno, Sonja und Christian schöpfen.

Ebenso möchte ich mich an dieser Stelle bei meinen Freunden Bernhard, Georg, Markus und Artur sowie meiner Mutter und meinem Bruder bedanken, die während der Dauer der Dimplomarbeit, genauso wie während meines gesamten Studiums immer für mich da waren.

Inhaltsverzeichnis

1 Aufgabenstellung **1**

2 Zusammenfassung **3**

3 Theorie **4**

3.1 Supraleitung 4

3.1.1 Verschwindender Widerstand 4

3.1.2 Meissner-Ochsenfeld Effekt 4

3.1.3 Weitere Eigenschaften eines Supraleiters 5

3.1.4 Einteilung der Supraleiter 8

3.1.5 Modelle zur Beschreibung der Supraleitung 8

3.2 Allgemeine Eigenschaften von MgB_2 9

3.2.1 Struktur 9

3.2.2 Zweibandsupraleitung 10

3.2.3 Widerstand im normalleitenden Zustand 10

3.3 Allgemeine Eigenschaften von Magnesiumoxid 12

3.4 Perkolationstheorie 12

3.4.1 Punktperkolation 13

3.4.2 Kantenperkolation 13

3.4.3 Perkolationsschwelle 14

3.4.4 Allgemeine Stromperkolation 14

3.4.5 Stromperkolation in MgB_2/MgO - Mischproben 15

3.5 Magnetisierung 17

3.6 Vierpunktmessung 18

3.7 Der rechnerische Umgang mit Unsicherheiten 18

3.8 Definitionen 19

4 Experiment **20**

4.1 Die Probenherstellung 20

4.1.1 Optimierung des Herstellungsprozesses (1. Probenserie) 20

4.1.2 Die optimierte Herstellung (2. Probenserie) 23

4.1.3 Berechnung des Volumsanteils von MgB_2 26

4.1.4 Temperaturanzeige am Ofen 27

4.2 Magnetisierungsmessungen im SQUID 28
4.3 Widerstandsmessungen im 17T-Kryostaten 28
4.4 Magnetisierungsmessungen im Vibrationsmagnetometer (VSM) 31

5 Resultate **33**
5.1 Die Wechselfeldsuszeptibilität χ_{AC} 33
5.2 Widerstandsmessungen 35
5.2.1 Übergangstemperatur 35
5.2.2 Widerstandsverhalten 36
5.3 Die kritischen Felder 37
5.4 Berechnung der Perkolationsschwelle p_c und des Transportexponenten t . . . 37
5.4.1 Quantifizierung über Widerstandsmessungen im 17T-Kryostaten . . . 37
5.4.2 Quantifizierung durch Magnetisierungsmessungen im VSM 42

A Probendaten **46**

Kapitel 1

Aufgabenstellung

Der perkolative Stromtransport in Magnesiumdiborid hängt sowohl von der intrinsischen Anisotropie des Materials als auch vom Vorkommen von sekundären Phasen ab. Der Einfluss der sekundären Phasen soll in dieser Arbeit untersucht werden. Zu diesem Zweck sollen am Atominstitut Magnesiumdiborid (MgB_2)-Magnesiumoxid (MgO) Mischproben mit verschiedenen Volumsverhältnissen hergestellt und anschließend auf deren supraleitende und elektrische Eigenschaften charakterisiert werden. Mit den so gewonnenen Daten sollen anschließend charakteristische Parameter für eine Beschreibung der Ströme im Rahmen der Perkolationstheorie gefunden werden.

Folgende Daten sollen für jede Probe ermittelt werden:

- die Übergangstemperatur (T_c) und die magnetische Suszeptibilität (Bestimmung im SQUID)
- der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur $\rho(RT)$ (Vierpunkt-Widerstandsmessung)
- der Verlauf des spezifischen Widerstands in der Nähe der Sprungtemperatur $\rho(T)$ (Vierpunkt-Widerstandsmessung im 17T-Kryostaten)
- die kritischen Felder $B_{c2}(T)$ und $B_{\rho=0}$ (Vierpunkt-Widerstandsmessung im 17T-Kryostaten)
- die kritische Stromdichte J_c (Magnetisierungshysteresen im RSM bzw. VSM)

Aus den gewonnen Daten, sollen die Perkolationsschwelle p_c und der Transportexponent t einmal aus den Widerstandsmessungen und einmal aus den Magnetisierungsmessungen bestimmt werden. Bevor jedoch noch die Mischproben hergestellt werden, muß das Herstellungsverfahren mit einer reinen MgB_2-Probe optimiert werden. Als ausschlaggebende Parameter für die Qualität der Probe gelten

- ein niedriger spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur (ρ_{RT}),
- eine schmale Übergangsbreite (ΔT_{SQUID}) der Magnetisierungsmessungen im SQUID definiert als Temperaturdifferenz zwischen 10 % und 90 % der Übergangskurve und
- eine hohe Festigkeit der Probe, d.h.: das gepresste Pulver (Grünling) darf auf dem Transport zum Ofen nicht brechen.

Erst mit der so gefundenen Herstellungmethode sollen die diversen Mischungen zwischen der Perkolationsschwelle, der Grenze zwischen einer gerade noch elektrisch leitenden Probe und einem Isolator, und einer reinen MgB_2-Probe hergestellt werden.

Kapitel 2

Zusammenfassung

Um den Stromtransport in Magnesiumdiborid-Supraleitern im Rahmen einer Perkolationstheorie zu beschreiben, muss der Perkolationsquerschnitt bekannt sein. Dieser Querschnitt ist wiederum von charakteristischen Parametern abhängig. In dieser Arbeit wurden die Perkolationsschwelle p_c mit 0.25 und der Transportexponent t mit 5.3 bestimmt. Dazu wurden Magnesiumdiborid-Magnesiumoxid-Mischproben, mit verschiedenen Anteilen von beiden Materialien, am Atominstitut hergestellt und charakterisiert. Die Parameter für den Perkolationsquerschnitt wurden anschließend aus dem Phononenanteil des Widerstandes bestimmt. Eine Überprüfung der Ergebnisse, durch Magnetisierungsmessungen im Vibrationsmagnetometer (VSM), zeigte hervorragende Übereinstimmung. Der Wert der Perkolationsschwelle p_c von 0.25 ist durchaus realistisch für eine ungeordnete Struktur. Der Transportexponent liegt mit 5.3 deutlich über dem erwarteten Wert von etwa 2. Eine mögliche Erklärung für den hohen Transportexponenten könnten nicht berücksichtigte normalleitende Tunnelströme sein. Weiters ist das universale Verhalten des Transportexponenten nur in der Nähe der Perkolationsschwelle gültig. Bei beiden Messmethoden (Widerstandsmessung und Magnetisierungsmessung) konnten die Proben in der Nähe der Perkolationsschwelle jedoch nur mit einer hohen Ungenauigkeit charakterisiert werden. Es kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, dass der Transportexponent in der Nähe der Perkolationsschwelle kleiner ist. Insgesamt zeigen jedoch die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Experimente überwältigende Evidenz für die perkolative Natur des Stromtransports in Magnesiumdiborid.

Kapitel 3

Theorie

3.1 Supraleitung

3.1.1 Verschwindender Widerstand

Zum ersten Mal wurde das Phänomen der Supraleitung von H. K. Onnes an Quecksilber entdeckt. Beim Abkühlen unter etwa 4.2 K brach der Widerstand der Quecksilber Probe ein. Er wurde mit den damals vorhandenen Methoden, auf weniger als $10^{-5}\,\Omega$ bestimmt. Heute weiß man, dass der Widerstand in der supraleitenden Phase, auf jeden Fall kleiner als $10^{-14}\,\Omega$ ist. Supraleitung ist bei sehr vielen chemischen Elementen quer durch das Periodensystem bekannt. Beim Übergang vom normalleitenden zum supraleitenden Zustand findet eine thermodynamische Phasenänderung statt, die sich auch in anderen physikalischen Größen zeigt. Eine dieser Grössen ist die spezifische Wärme, die bei der Übergangstemperatur T_c einen Sprung aufweist und unterhalb von T_c in der supraleitenden Phase einen anderen Verlauf als in der normalleitenden Phase zeigt.

3.1.2 Meissner-Ochsenfeld Effekt

Eine weitere Besonderheit eines Supraleiters ist das Verhalten im Magnetfeld. Dieses lässt sich nämlich nicht allein durch die Maxwell-Gleichungen bei einem Widerstand $R = 0$ erklären. Wäre der Supraleiter unterhalb von T_c "nur" ein idealer Leiter so würde für einen gedachten, geschlossenen Umlauf um eine Fläche $\mathcal{F}(\mathcal{C})$ gelten:

$$iR = U_\circ = \oint_{\mathcal{C}} \vec{E} \cdot \mathrm{d}\vec{s} = \int_{\mathcal{F}} \mathrm{rot}\,\vec{E} \cdot \mathrm{d}\vec{f} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot \vec{\mathcal{F}} = 0 \tag{3.1}$$

wobei i, der Strom um die Fläche ist. $U_\circ$ bezeichnet die Spannung, die an $\mathcal{C}$ anliegt, $\vec{E}$ ist das elektrische Feld und $\vec{B}$ das magnetische Feld. D.h.: für einen idealen Leiter wäre das Magnetfeld im supraleitenden Zustand konstant. Somit würden sich verschiedene Magnetfelder im Supraleiter ergeben, je nachdem, ob das Feld vor oder nach dem Abkühlen angelegt wurde. Tatsächlich gilt aber in Supraleitern nicht nur $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$ sondern auch $B = 0$. Dieser Effekt, der eine vom verschwindenden Widerstand unabhängie Eigenschaft darstellt, heißt nach ihren Entdeckern "Meissner-Ochsenfeld-Effekt". Eine graphische Darstellung ist in Abb. 3.1 zu

sehen. Wegen dieser Eigenschaft, kann ein Supraleiter unterhalb der Sprungtemperatur als

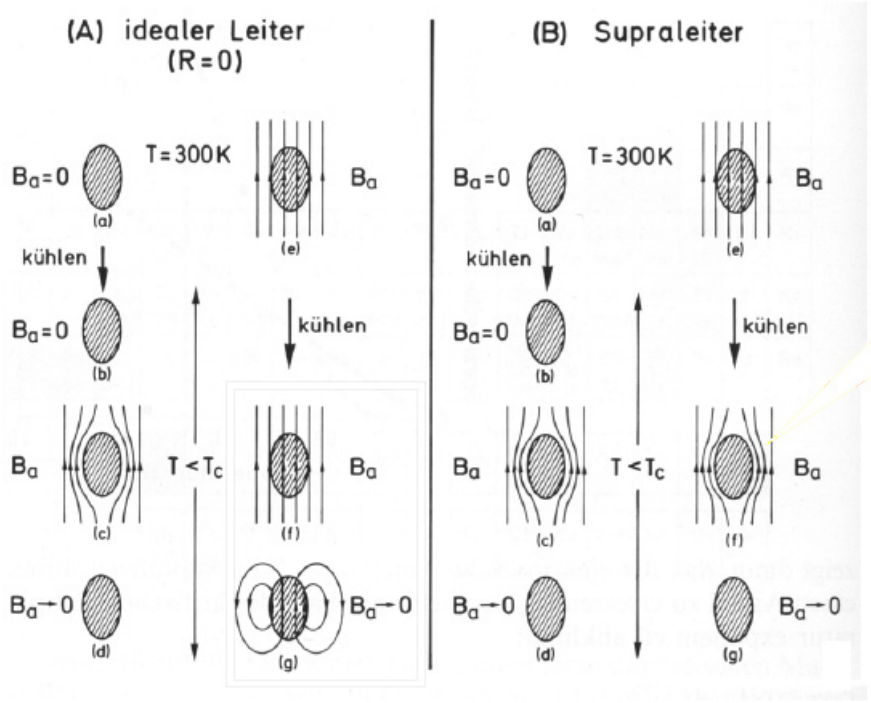
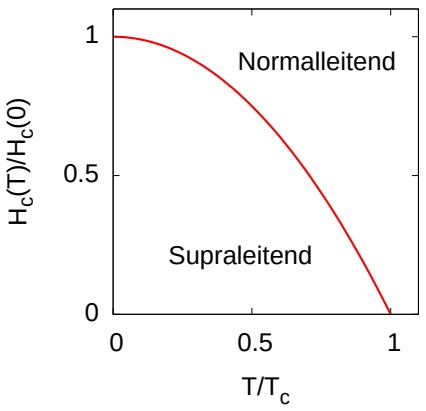


Abbildung 3.1: Meissner-Ochsenfeld-Effekt. Quelle: [1]

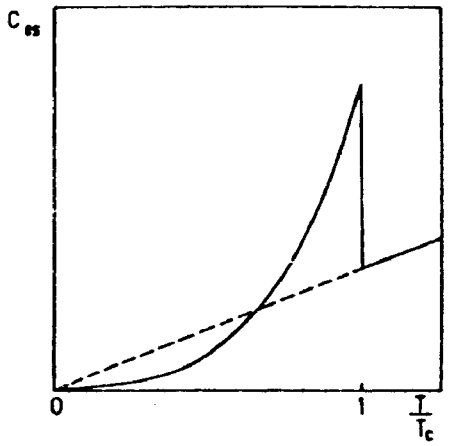
idealer Diamagnet beschrieben werden. Permanente Oberflächenströme halten dabei im Inneren die Magnetisierung ($\vec{M} = -\vec{H}_a$) aufrecht, die dem außen anliegenden Magnetfeld ($\vec{H}_a$) genau entgegengesetzt ist. Steigert man das äußere Feld H_a solange, bis es eine kritische Feldstärke H_c übersteigt, dann wird es für den Supraleiter energetisch günstiger in die normalleitende Phase überzugehen, bei der das Magnetfeld in das Material eindringen kann. Es existiert demnach ein oberes kritisches Feld H_c, ab dem der Energieaufwand für die Abschirmströme, den Energiegewinn durch eine niedrigere Grundzustandsenergie in der supraleitenden Phase übersteigt und ein Übergang in den normalleitenden Zustand stattfindet. Das kritische Feld H_c ist unter anderem stark von der Temperatur abhängig. Eine qualitative Darstellung eines Phasendiagramms mit einem typischen Verhalten $H_c(T) = H_c(0)(1 - (T/T_c)^2)$ ist in Abb. 3.2 (a) zu sehen.

3.1.3 Weitere Eigenschaften eines Supraleiters

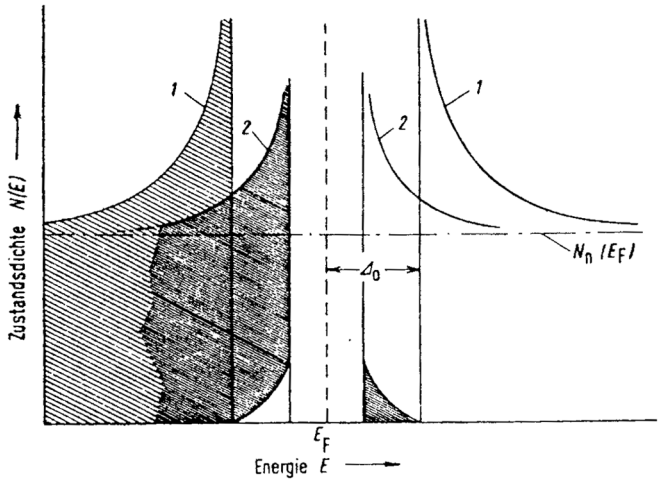
Der quantisierte Fluss Im Inneren eines supraleitenden Ringes ist der magnetische Fluss $\phi = \int \mathrm{d}^2\vec{f}\vec{B}$ ein ganzzahliges Vielfaches des magnetischen Flussquantums $\phi_0 = h/2e$, wobei h das Planksche Wirkungsquantum ist und e die Elementarladung. Aufgrund dieser Eigenschaft, kann man auf kohärente Zustände über makroskopische Distanzen schließen. D.h.: eine eindeutige Wellenfunktion geht in einem geschlossenen Kreis in sich selber über. Der Faktor von $2e$ ist ein Indiz dafür, dass der Ladungstransport durch zwei Elektronen (einem Cooper-Paar) passiert.



(a) Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes



(b) Verlauf der spezifischen Wärme der Elektronen



(c) Zustandsdichten im Supraleiter bei (1) $T = 0\,\mathrm{K}$ und (2) $0 < T < T_c$

Abbildung 3.2: (b),(c) Quelle: [2]

Spezifische Wärme Der Verlauf der spezifische Wärme ohne externes Feld zeigt einen Sprung an der Übergangstemperatur T_c. Das zeigt, dass es sich beim Übergang von der normalleitenden in die supraleitenden Phase um einen Übergang 2. Ordnung handelt. Der exponentielle Verlauf unterhalb von T_c ist weiters ein Hinweis auf eine Energielücke.

Energielücke Im supraleitenden Zustand existiert eine Energielücke Δ zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand. Durch Tunnelexperimente kann die Energielücke direkt gemessen werden. Typische Energielücken in metallischen Supraleitern sind im meV-Bereich.

Isotopeneffekt Die direkte Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Masse der Gitterionen $T_c \propto M^\alpha$ mit $\alpha \approx -0.5$ ist ein wichtiger Hinweis auf die Beteiligung der Phononen an der Supraleitung.

Freie Energie Wie schon erwähnt findet ein Phasenübergang in den normalleitenden Zustand statt, wenn ein oberes kritisches Feld H_c überschritten wird. Die am System verrichtete Arbeit pro Volumen ist beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes durch

$$\Delta A = -\mu_0 \int_0^{H_a} \mathrm{d}HM \tag{3.2}$$

gegeben. Da Metalle im normalleitenden Zustand schwache Dia- oder Paramagneten sind, kann man ΔA_{nl}=0 setzen. Im supraleitenden Zustand ergibt sich $\Delta A = \mu_0 H_a^2/2$. Für die Freie Energie:

$$\Delta F(H_a) = F(H_a) - F(0) \tag{3.3}$$

$$\Delta F_{nl}(H_a) = 0 \tag{3.4}$$

$$\Delta F_{sl}(H_a) = \frac{\mu_0 H_a^2}{2} \tag{3.5}$$

$$F_{nl}(0) = F_{nl}(H_c) = F_{sl}(H_c) = F_{sl}(0) + \mu_0 H_c^2/2 \tag{3.6}$$

Die letzte Gleichung ergibt sich aus der Tatsache, dass die freien Energien beim Übergang gleich sein müssen. Aus diesen Überlegungen folgt für den Unterschied der freien Energie zwischen normal- und supraleitendem Zustand:

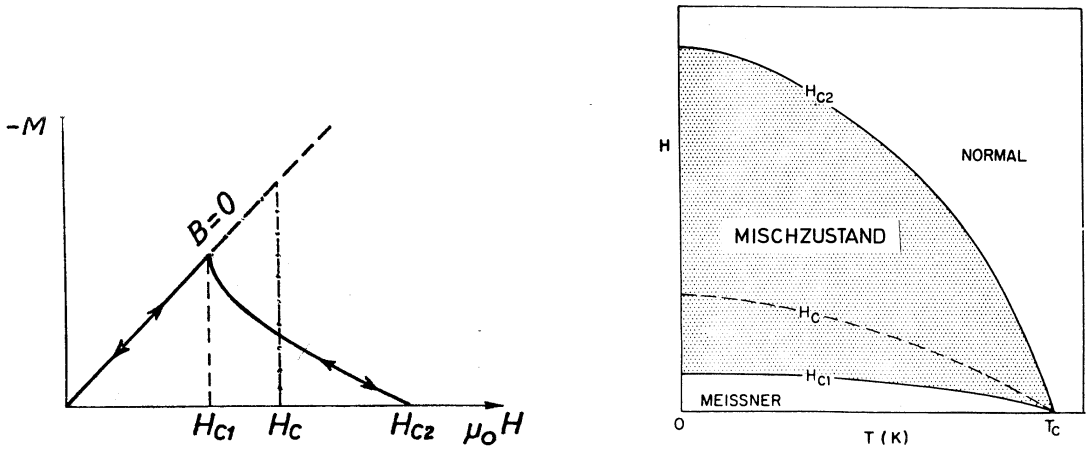
$$\Delta F = F_{sl}(0) - F_{nl}(0) = -\mu_0 H_c^2/2 \tag{3.7}$$

Die Energie in der supraleitenden Phase ist somit niedriger als in der normalleitenden Phase. Die Differenz nennt man Kondensationsenergie E_c.

Entropie Der supraleitende Zustand ist geordneter als der normalleitende Zustand.

3.1.4 Einteilung der Supraleiter

Prinzipiell werden Supraleiter in Typ I- und Typ II-Supraleiter eingeteilt. Ein Typ I-Supraleiter ist ein perfekter Diamagnet, der bis zu einem kritischen Feld H_c bzw. B_c eine Suszeptibilität von -1 hat. Bei B_c findet ein Phasenübergang 1. Ordnung in den normalleitenden Zustand statt. Ein Typ II-Supraleiter besitzt ebenfalls diese Eigenschaft bis zu einem kritischen Feld B_{c1}. Diese Phase wird als Meissner-Phase bezeichnet. Wird das Feld größer als B_{c1} dringen Flusslinien ein, die aber aufgrund von normalleitenden Defekten verankert werden können. Der Supraleiter verbleibt aber in der supraleitenden Phase. Wird das magnetische Feld weiter erhöht, dringen immer mehr Flusslinien in das Material ein. Übersteigt das Magnetfeld schlussendlich das obere kritische Feld B_{c2}, findet einen Übergang in den normalleitenden Zustand statt. Der Bereich zwischen B_{c1} und B_{c2} heißt Mischphase oder Shubnikovphase. Ein Verlauf der Magnetisierung für einen Typ II-Supraleiter ist in Abb. 3.3 zu sehen. Eine weitere Unterscheidung gibt es zwischen klassischen Supraleitern (höchstes $T_c \approx 39\,\mathrm{K}$ für MgB_2) und Hochtemperatursupraleitern (höchstes $T_c \approx 133\,\mathrm{K}$ für $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$). Während die klassischen Supraleiter mit der BCS-Theorie erklärt werden können, geben die Mechanismen in Hochtemperatursupraleitern noch einige Rätsel auf.



(a) Die Magnetisierung im Typ II-Supraleiter.

(b) Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom magnetischen Feld.

Abbildung 3.3: Magnetische Eigenschaften eines Typ-II-Supraleiters. Quelle: [2]

3.1.5 Modelle zur Beschreibung der Supraleitung

Die ersten Modelle zur Beschreibung der Supraleitung waren Zwei-Flüssigkeitenmodelle, die auf die London- bzw. die Pippardgleichungen führten. Die London-Theorie konnte das Eindringen des Magnetfeldes in den Supraleiter mit der Londonschen Eindringtiefe λ_L erklären. Als nächstes wurde die Ginzburg-Landau Theorie eingeführt, die auf einer Reihenentwicklung der freien Energiedichte aufbaute. All diese Theorien konnten makroskopische Effekte der Supraleitung erklären. 1957 stellten Bardeen, Cooper und Schrieffer die BCS-Theorie vor, die auch die davor entwickelten Modelle als Lösungen unter bestimmten Vereinfachun-

gen beinhaltete. Die BCS-Theorie beruht auf einem Hamiltonoperator, der ein attraktives Elektron-Elektron Wechselwirkungspotential einführt. Vor der BCS-Theorie konnte schon erklärt werden, dass der Ladungstransport in der supraleitenden Phase durch Cooper-Paare geschieht. Cooper Paare werden von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin und Impuls gebildet. Durch die Paarung erreichen sie eine Energieabsenkung und einen kohärenten Grundzustand. Eine Erweiterung zur BCS-Theorie ist die Eliashberg-Theorie. Während im BCS-Hamiltonoperator der Einfluss der Phononen nur durch die maximal übertragbare Energie bei einer effektiven Elektron-Elektron Anziehung berücksichtigt wird, bezieht die Eliashberg-Theorie tatsächlich Elektronen-Phononen Wechselwirkungsoperatoren sowie Coulombeffekte mit ein. Die BCS-Theorie mit den Eliashberg-Erweiterungen gilt bis heute als gültige Theorie für die klassische Supraleitung. Nicht erklären kann sie die Hochtemperatursupraleitung, die in keramischen Materialien 1986 durch Bednorz und Müller entdeckt worden ist.

3.2 Allgemeine Eigenschaften von MgB_2

Das Material Magnesiumdiborid (MgB_2) ist schon seit den 1950er Jahren bekannt. Die supraleitenden Eigenschaften wurden allerdings erst 2001 durch Jun Akimitsu von der Aoya-Gakuin-Universität in Tokyo entdeckt. Das erstaunliche an Magnesiumdiborid war, dass seine Sprungtemperatur T_c mit ca. 39 K weit über dem bis damals bekannten höchsten Wert von 23 K (Ni_3Ge) bei metallischen Supraleitern lag. Untersuchungen mit den stabilen Borisotopen ^{10}B und ^{11}B zeigten sehr schnell, dass sich T_c proportional zu $m^{-0.3}$ änderte, was ein starker Hinweis für einen klassischen BCS Supraleiter war. Ab initio Rechnungen bestätigten rasch, dass es sich bei MgB_2 um einen Zweibandsupraleiter handelte. Weitere interessante Eigenschaften von MgB_2 im Vergleich zu Hochtemperatursupraleitern sind die einfache Kristallstruktur, die geringen Grenzflächenprobleme, einfache Herstellung und ein hohes H_{c2} bei geeigneter Dotierung.

Schmelztemperatur	800 °C[3]
Dichte (ρ_{theo})	2.625 g/cm^3[3]
Farbe	schwarz / dunkelgrau
thermische Ausdehnung entlang der c-Achse	11.4 10^{-6} K^{-1}[4]
thermische Ausdehnung entlang der a- b-Achse	5.4 10^{-6} K^{-1}[4]

Tabelle 3.1: Ausgewählte Eigenschaften für Magnesiumdiborid

3.2.1 Struktur

Die Kristallstruktur von MgB_2 ist vom Typ AlB_2. Wabenförmige Bor-Ebenen sind durch Magnesiumebenen getrennt. In der Einheitszelle befindet sich Magnesium bei (0,0,0) und Bor bei (1/3,2/3,1/2). Die Gitterparameter sind $a = b = 0.380823$ nm und $c = 0.351362$ nm bei 37 K.[4]. Die thermische Ausdehnung beträgt entlang der c-Achse $\alpha \approx 11.410^{-6}$ K^{-1} und entlang der a- bzw. b-Achse $\alpha \approx 5.410^{-6}$ K^{-1}. Es existiert eine starke thermische Anisotropie,

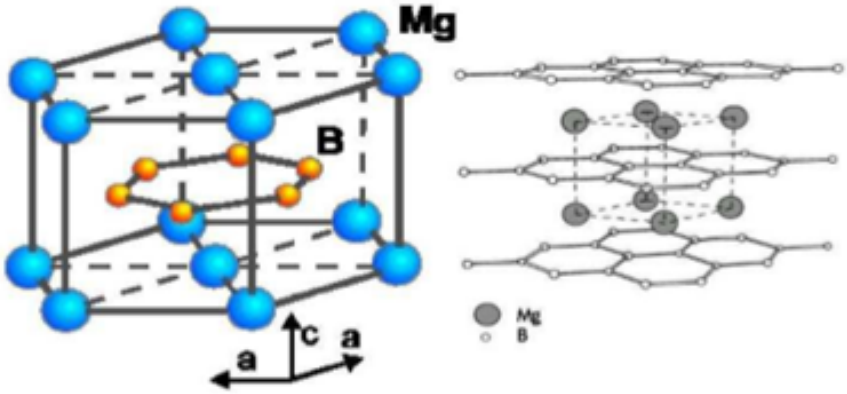


Abbildung 3.4: Einheitszelle von MgB_2. Quelle: [5].

aufgrund der starken B-B Bindungen in der ab-Ebene und der schwächeren Mg-B Bindung in der c-Richtung.[4]

3.2.2 Zweibandsupraleitung

Durch Untersuchungen der Bandstruktur in MgB_2 fand man heraus, dass vier Bänder die Fermienergie schneiden. Diese werden meistens in zwei Gruppen, dem π- und dem σ-Band zusammengefasst. Beide σ-Bänder sind lochartig. Bei den π-Bändern ist ein Band lochartig, das andere elektronenartig. Die Bor $p_x p_y$-Orbitale in der ab-Ebene bilden die stark anisotropen σ-Bänder, während die Bor p_z-Orbitale für die annähernd isotropen π-Bänder verantwortlich sind. Zu der Anisotropie der Fermifläche kommt noch eine unterschiedlich starke Elektron-Phonon Kopplung für $\pi-$ und $\sigma-$Ladungsträger. Daraus resultiert eine größere Energielücke Δ_σ von $\approx$7 meV. Die eher schwach gekoppelten Ladungsträger des π-Bandes weisen dagegen eine Energielücke von $\approx$2 meV auf. Diese Erkentnisse zeigen, dass Supraleitung bei hohen Temperaturen in MgB_2 hauptsächlich in den σ-Bändern stattfindet, welche erst Supraleitung in das π-Band induzieren. Erst die Kopplung von beiden Bändern führt zu der hohen Sptungtemperatur in MgB_2.

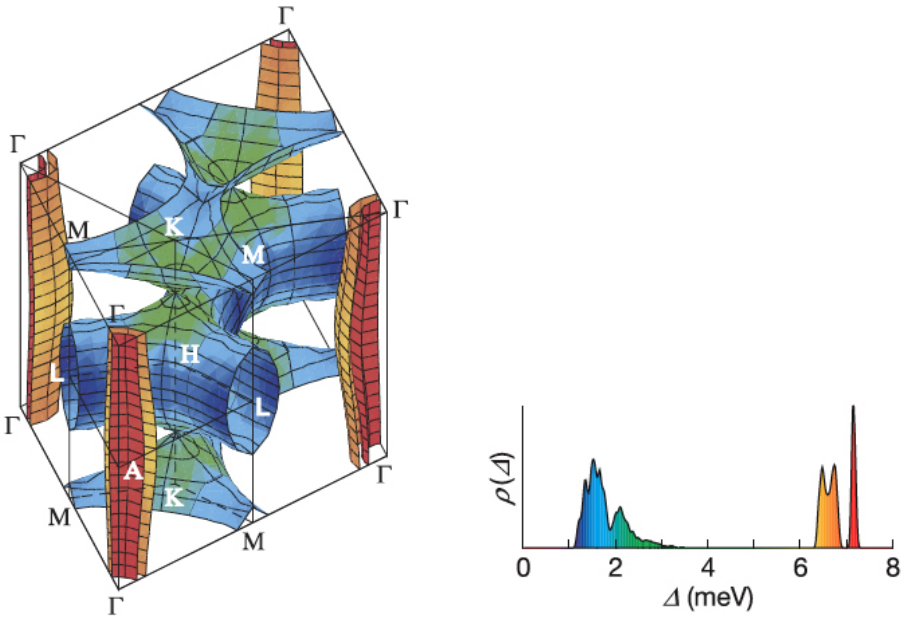
Abbildung 3.5 zeigt die lokale Energielücke auf den Fermiflächen.

Die anisotropen Eigenschaften in MgB_2 führen dazu, dass auch die kritischen Felder eine Orientierungsabhängikeit zeigen. Während für $B \parallel ab$ das obere kritische Feld bei 0 K ca. 14 T beträgt, werden für $B \parallel c$ nur rund 3 T erreicht.

3.2.3 Widerstand im normalleitenden Zustand

Den spezifische Widerstand in Metallen kann man durch die *Matthiesensche Regel* beschreiben. Sie besagt, dass der spezifische Widerstand von der temperaturabhängigen Phononenstreuung und von einem temperaturunabhängien Restwiderstand, verursacht durch Störstellen, abhängt.

$$\rho_{spez}(T) = \rho^{ph}_{spez}(T) + \rho^{0}_{spez} \tag{3.8}$$



(a) Energielücke und Fermifläche bei 4K.

(b) Verteilung der Energielücke bei 4K.

Abbildung 3.5: Fermifläche und zugehörige Energielücke in MgB_2. Quelle: [6]

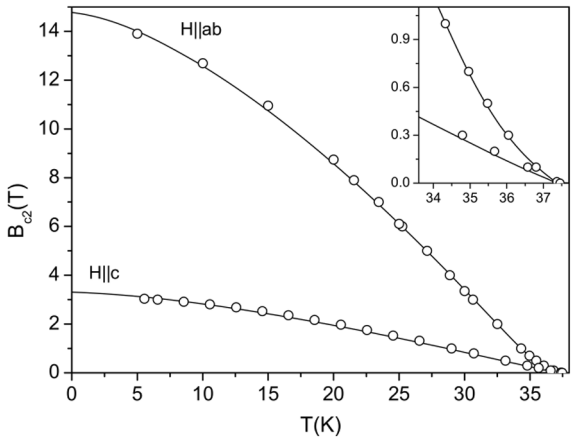


Abbildung 3.6: Das obere kritische Feld. Quelle: [7]

In MgB_2 muss sowohl für den Restwiderstand ρ^0_{spez} als auch für den temperaturabhängigen Phononenanteil des Widerstandes ρ^{ph}_{spez} der 2-Band-Charakter berücksichtigt werden. Da beide Bänder parallel zueinander leitend sind, ergibt sich für den gesamten spezifischen Widerstand:

$$\frac{1}{\rho_{spez}(T)} = \frac{1}{\rho^{\pi}_{spez}(T)} + \frac{1}{\rho^{\sigma}_{spez}} \tag{3.9}$$

Weiters kann man den spezifischen Widerstand durch die experimentell zugänglichen Größen Streuzeit (τ), Streurate ($\gamma = 1/\tau$), freie Weglänge ($l = v_F\tau$) und Diffusivität (D) beschreiben. Diese sind mit ρ_{spez} folgendermaßen verknüpft:

$$\rho_{spez} = \frac{\Gamma}{\epsilon_0\omega_p^2} = \frac{v_F}{\epsilon_0\omega_p^2 l} = \frac{1}{e^2 N_0 D} \tag{3.10}$$

wobei ϵ_0 die Permabilitätskonstante in Vakuum ist ($\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ As V^{-1} m^{-1}). Für unsere Proben ist der phononenabhängige Anteil interessant, der durch $\Delta\rho_{spez} = \rho_{spez}(300K) - \rho_{spez}(40K)$ beschrieben werden kann. Während der Restwiderstand und somit der gesamte spezifische Widerstand stark von der Streuung an Fremdphasen beinflusst wird, ist der phononenabhängige Anteil nicht stark von Störstellen abhängig[7]. D.h.: wenn sich die Störstellenstreung in der MgB_2-Probe ändert, sollte der intrinsische phononenabhängige spezifische Widerstand konstant bleiben ($\rho^0_{spez} = const.$). Somit ist der gemessene phononenabhängige Anteil $\Delta\rho_{spez}$ nur noch vom Perkolationsquerschnitt abhängig.

3.3 Allgemeine Eigenschaften von Magnesiumoxid

Magnesiumoxid zählt zu der Gruppe der Oxidkeramiken. Es wird wegen seines hohen Schmelzpunkts und seiner guten Temperaturwechselbeständigkeit vor allem für Hochtemperaturanwendungen verwendet. Weiters ist MgO ein hervorragender elektrischer Isolator.

Schmelztemperatur	2825 °C[8]
Dichte (ρ_{theo})	3.58 g/cm^3[8]
Farbe	weiß
mittlerer Längenausdehnungskoeff. bei 30-1000 °C	13.5 10^{-6} K^{-1}[9]
Wärmeleitfähigkeit 30-100°C	7-11 Wm^{-1}K^{-1}[9]
Spezifischer Widerstand bei 20°C	>10^{14} Ωm[9]

Tabelle 3.2: Ausgewählte Eigenschaften für Magnesiumoxid

3.4 Perkolationstheorie

Die Perkolationstheorie ist eine allgemeine Methode ungeordnete Systeme in Struktur und Dynamik zu modellieren. Sie wurde ursprünglich für die Beschreibung von Polymerisationsprozessen entwickelt. Heute wird sie unter anderem auch für die Beschreibung von elektrischer Leitfähigkeit von Legierungen, der Ausbreitungen von Epidemien und Waldbränden, sowie der Ausbreitung von Flüssigkeiten in porösem Gestein verwendet.

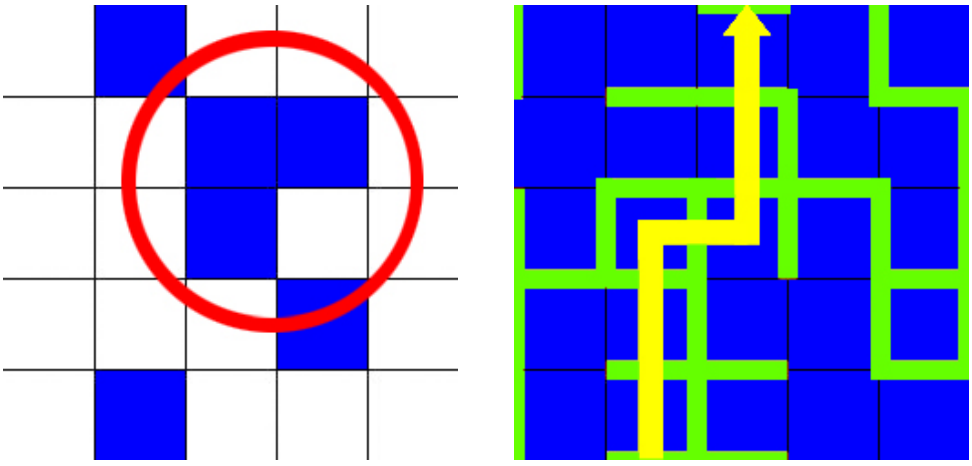
Bei der Perkolation geht es darum, eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit einer Verbindung zwischen zwei Punkten innerhalb eines Gitters zu machen.
Man unterscheidet mehrere Arten der Perkolation, wie Punktperkolation (site percolation), Kantenperkolation (bond percolation) oder gerichtete Perkolation (directed percolation).

3.4.1 Punktperkolation

Sie wird auch oft als Knoten- oder Platzperkolation bezeichnet. Im Falle eines zweidimensionalen Quadratgitters werden die einzelnen Quadrate durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung besetzt. Dadurch bilden sich Gruppen besetzter Felder in unmittelbarer Nachbarschaft, die als Cluster bezeichnet werden. Wenn p die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein Feld besetzt ist, steigt die Größe der Cluster mit p. Wird p größer als die Perkolationsschwelle p_c existiert mindestens ein Cluster, der eine durchgehende Verbindung durch das System besitzt. Man spricht davon, dass der Cluster durch das System perkoliert. Ein Beispiel für die Punktperkolation ist in Abb. 3.7 illustriert.

3.4.2 Kantenperkolation

Wenn man wieder ein Quadratgitter als Struktur des Systems annimmt, hat jedes Feld jeweils 4 Verbindungen zu einem Nachbarfeld. Bei der Kantenperkolation ist jedes Quadrat des Gitters besetzt. Wenn p die Wahrscheinlichkeit ist, dass eine Verbindung zu einem Nachbarfeld geöffnet ist, dann ist mit einer Wahrscheinlichkeit 1-p die Verbindung geschlossen. Gitterplätze, die miteinander verbunden sind, werden wieder als Cluster bezeichnet. Oberhalb der Perkolationsschwelle $p > p_c$ existiert genauso wie bei der Punktperkolation ein Cluster, der durch das gesamte System perkoliert. Für $p < p_c$ existiert so ein Cluster nicht. Ein Beispiel für eine Kantenperkolation in zwei Dimensionen ist in Abb. 3.7 gegeben. Mit großer Wahrscheinlichkeit besteht ein Pfad zwischen Bildober- und Bildunterkante.



(a) Punktperkolation (site percolation) mit $p < p_c$. Die Felder innerhalb des roten Kreises bilden einen Cluster.

(b) Beispiel einer Kantenperkolation (bond percolation) mit einem durchgängigen Pfad ($p > p_c$). Die grünen Kanten kennzeichnen durchlässige Kanten.

Abbildung 3.7: Die zwei verschiedenen Arten von Perkolation

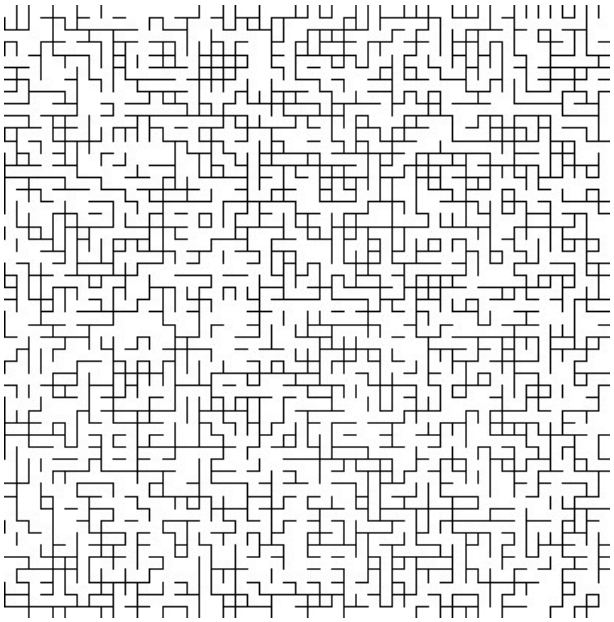


Abbildung 3.8: Darstellung einer Kantenperkolation in zwei Dimensionen mit Perkolationswahrscheinlichkeit p=0,51

3.4.3 Perkolationsschwelle

Die Perkolationsschwelle p_c hängt stark von den Verbindungsmöglichkeiten zu den nächsten Nachbarn ab. Je mehr nächste Nachbarn ein Punkt vorfindet, desto niedriger ist p_c. Während sich einfache 2-dimensionale Gitter noch analytisch lösen lassen, sind 3-dimensionale Anordnungen im Allgemeinen nur noch numerisch lösbar. Einige Lösungen[10] für p_c sind in Tabelle 3.4.3 aufgelistet.

Gittertyp	Punktperkolation	Kantenperkolation
Wabengitter	0.6962	0.65271
Quadratgitter	0.592746	0.5
Dreiecksgitter	0.5	0.34729
Diamantgitter	0.43	0.388
einfach kubisches Gitter	0.3116	0.2488
BCC	0.246	0.1803
FCC	0.198	0.119

Tabelle 3.3: Perkolationsschwellen p_c für verschiedene Gittertypen

3.4.4 Allgemeine Stromperkolation

Wenn man sich ein System aus leitenden und isolierenden Kanten vorstellt, könnte man meinen, dass sich der elektrische Widerstand und somit der Stromfluss proportional zur Perkolationswahrscheinlichkeit P verhält. Die Perkolationswahrscheinlichkeit P ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein beliebiger Punkt im System ein Punkt des durchgehenden Clusters ist. Dass

sich der Stromfluss nicht wie P verhält, zeigten 1971 Last und Thouless. Sie verwendeten bei ihrem Versuch Graphit-Blätter, in die Löcher gestanzt wurden. Das Ergebnis des Versuchs ist schematisch in Abb. 3.9 zu sehen. Grund dafür ist, dass es "tote Enden" gibt, d.h.: es gibt lei-

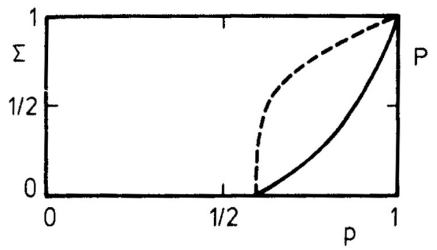


Abbildung 3.9: Leitfähigkeit Σ mit einem Transportexponenten $t > 1$. Die strichlierte Linie zeigt die Perkolationswahrscheinlichkeit ohne Berücksichtigung der "toten Enden" $t < 1$. Quelle: [10]

tende Pfade, die keinen Strom führen, weil letztendlich ein oder beide Enden kein definiertes Potential sehen. In Abb. 3.7(b) wären die Pfade links oder rechts vom durchgehenden Pfad so ein "totes Ende". Entfernt man alle "toten Enden", spricht man vom "Backbone" des Systems, über der der gesamte Strom fließt. Es stimmt zwar die Perkolationsschwelle mit dem Ende der Leitfähigkeit überein, aber der Verlauf zwischen perfekter Leitfähigkeit und Isolator ist ein ganz anderer. Es zeigt sich für die Leitfähigkeit σ folgendes Verhalten:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t \tag{3.11}$$

3.4.5 Stromperkolation in MgB_2/MgO - Mischproben

Für Magnesiumdiborid in der normalleitenden Phase, mit einer Dichte, die kleiner ist als die theoretische Dichte, kann der Stromfluss mit einem Konnektivitätskoeffizienten A_{con} beschrieben werden. Für die Leitfähigkeit durch die Probe gilt dann

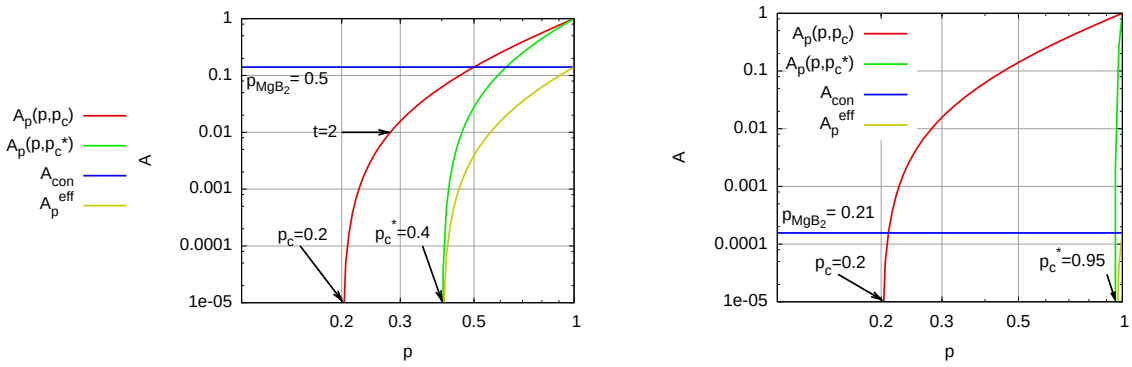
$$\sigma = A_{con}\sigma_0 \tag{3.12}$$

wobei σ_0 die Leitfähigkeit einer reinen Probe bei 100 % der theoretischen Dichte ist. A_{con} ist somit von der Anzahl der stromleitenden Pfade abhängig, die durch die Probe führen. Im Rahmen der Perkolationstheorie wird der Konnektivitätskoeffizient A_{con} durch die Perkolationsschwelle p_c und dem Transportexponenten t folgendermaßen beschrieben[7]:

$$A_{con}(p_{MgB_2}, p_c) = \left(\frac{p_{MgB_2} - p_c}{1 - p_c}\right)^t \tag{3.13}$$

wobei p_{MgB_2} der Anteil von MgB_2 am Volumen ist.

Ist Magnesiumdiborid jedoch (teilweise) in der supraleitenden Phase, wird die Wahrscheinlichkeit p unter anderem auch abhängig vom magnetischen Feld $\vec{B}$, der Stromdichte $\vec{j}$ und der Temperatur T. Für eine Probe mit einer theoretischen Dichte von 100 % kann der supra-



(a) Die Perkolationsquerschnitte für willkürliche Werte von p_c und t

(b) Für $p_{MgB_2} \to p_c$ geht $p_c^* \to 1$

Abbildung 3.10: Illustration von Gleichung 3.15

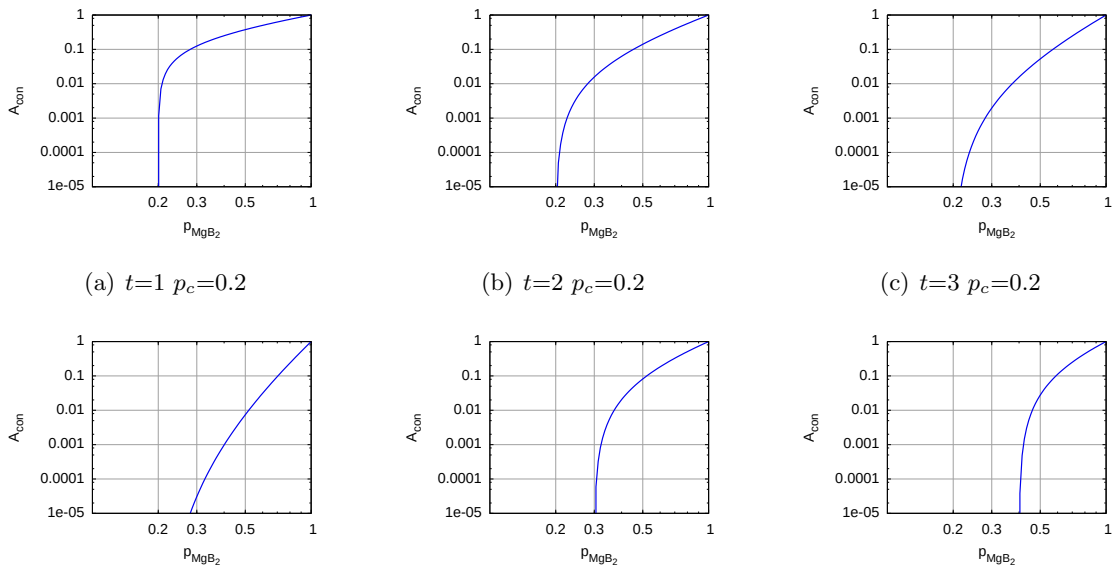
leitende Koeffizient A_p folgende Form annehmen[11]:

$$A_p(p, p_c) = \left(\frac{p - p_c}{1 - p_c}\right)^t \tag{3.14}$$

Berrücksichtigt man jetzt, dass unsere Proben nicht eine theoretische Dichte von 100 % besitzen ($p \to p_{MgB_2}p$), kann man bei gleicher Morphologie der MgO und MgB_2 Körner folgenden Übergang machen:

$$\begin{aligned}
A_p^{eff}(p_{MgB_2}p, p_c) &= \left(\frac{p_{MgB_2}p - p_c}{1 - p_c}\right)^t \\
&= \left(\frac{p_{MgB_2}(p - p_c/p_{MgB_2}}{1 - p_c}\right)^t \\
&= \left(\frac{p_{MgB_2}(p - p_c^*)}{1 - p_c^*} \cdot \frac{1 - p_c^*}{1 - p_c}\right)^t \\
&= \left(\frac{p - p_c^*}{1 - p_c^*} \cdot \frac{p_{MgB_2}(1 - p_c^*)}{1 - p_c}\right)^t \\
&= \left(\frac{p - p_c^*}{1 - p_c^*}\right)^t \left(\frac{p_{MgB_2} - p_c}{1 - p_c}\right)^t \\
&= A_p(p, p_c^*) A_{con}
\end{aligned} \tag{3.15}$$

wobei p_{MgB_2} jetzt auch vom Volumsverhältnis zwischen MgB_2 und MgO, $k_{MgB_2} = V_{MgB_2}/(V_{MgB_2} + V_{MgO})$, abhängt. Die Perkolationsgrenze im modifizierten supraleitenden Querschnitt A_p steigt auf $p_c^* = p_c/p_{MgB_2}$. Das bewirkt eine Reduktion des "Zero-Resistivity"-Feldes $B_{\rho=0}$, und erhöht die Feldabhängigkeit des kritischen Stromes[12]. Die Erhöhung der Perkolationsschwelle auf p_c^* ändert nicht die Charakteristik der Funktion A_p, sie verschiebt nur die Perkolationsschwelle aufgrund der Reduktion von p durch p_{MgB_2} wie man auch in Abb. 3.10 sehen kann. Weiters führt die reale Volumsdichte von MgB_2 zu einer Reduzierung von A_p^{eff} aufgrund von A_{con}. Das Verhalten des Querschnitts ist anhand von A_{con} in Abb. 3.11 zu sehen.



(a) t=1 p_c=0.2 (b) t=2 p_c=0.2 (c) t=3 p_c=0.2

(d) t=5 p_c=0.3 (e) t=2 p_c=0.3 (f) t=2 p_c=0.4

Abbildung 3.11: Das Verhalten des Konnektivitätskoeffizienten A_{con}. Der Transportexponent t beschreibt wie "schnell" sich der Konnektivitätskoeffizient der Perkolationsschwelle p_c nähert.

Wäre die Größe der MgB_2- und MgO-Körner unterschiedlich, wäre eine Beschreibung des Systems weitaus schwieriger. Für kleinere MgO-Körner, d.h.: dünnere isolierende Schichten im Vergleich zur MgB_2-Korngröße, wäre die Perkolationsschwelle höher. Eine Anordnung mit dünnen isolierenden Schichten würde außerdem eher einem Kantenperkolationsproblem entsprechen, und der Volumsanteil von Magnesiumdiborid wäre in diesem Fall nicht der optimale Parameter für die Besetzungswahrscheinlichkeit. Weiters müssten dann normalleitende Tunnelkontakte berücksichtigt werden. Im Prinzip erwartet man aber bei Punkt- und Kantenperkolation ein ähnliches Verhalten für A_{con}, mit verschiedenen Perkolationsschwellen.

3.5 Magnetisierung

Bei Magnetisierungsmessungen im SQUID wird das magnetische Moment m(emu) aufgenommen. Die Umrechnung von emu (electromagnetic unit) aus dem CGS-System in das SI-System lautet

$$1\,\mathrm{emu} = 10^{-3}\,\mathrm{A\,m}^2 \tag{3.16}$$

Der Zusammenhang zwischen magnetischen Moment und Magnetisierung lautet:

$$m = \int_V M \mathrm{d}V \tag{3.17}$$

Aufgrund der Magnetisierung entsteht in der Nähe der Oberfläche ein effektive Feld das durch [13]

$$\mu_0 \vec{H}_{eff} = \mu_0 \left(\vec{H}_a - D\vec{M} \right) \tag{3.18}$$

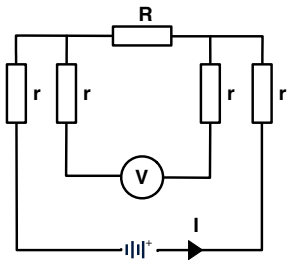


Abbildung 3.12: Prinzip einer Vierpunkt-Widerstandsmessung mit einer Stromquelle. R... Probenwiderstand, r... Leitungswiderstand

gegeben ist, wobei D, der geometrieabhängige Entmagnetisierungsfaktor ist. Für einfache Geometrien kann D analytisch berechnet werden. Für komplexere Geometrien erfolgt die Berechnung numerisch. Ein Supraleiter in der Meissner-Phase ist ein perfekter Diamagnet mit der magnetischen Suszeptibilität $\chi_m = -1$. Es gilt

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H}_{eff} = -\vec{H}_{eff} \tag{3.19}$$

Setzt man Gleichung 3.19 in Gleichung 3.18 ein, so bekommt man für einen Supraleiter in der Meissner Phase

$$\mu_0 \vec{H}_a = \mu_0 \vec{M} \left(D - 1\right) = \mu_0 \frac{\vec{m}}{V} \left(D - 1\right) \tag{3.20}$$

Für die rechte Seite der Gleichung wurde angenommen, dass das magnetische Moment über die gesamte Probe konstant ist.

3.6 Vierpunktmessung

In Abb. 3.12 sieht man das Prinzip einer Vierpunkt-Widerstandsmessung. Wenn der Innenwiderstand des Voltmeters groß ist gegenüber den Widerständen der Zuleitungen und der Probe, dann fällt an den Zuleitungen zum Voltmeter praktisch keine Spannung ab, weil der gesamte Strom über die Probe fließt. Es ist leicht zu sehen, dass dann die Spannung am Voltmeter auch tatsächlich der Spannung an der Probe entspricht.

3.7 Der rechnerische Umgang mit Unsicherheiten

Das allgemeine Fehlerfortpflanzungsgesetz für innere Unsicherheiten lautet:

$$(\Delta F)^2 = (\partial F/\partial x)^2 (\Delta x)^2 + (\partial F/\partial y)^2 (\Delta y)^2 + 2 \cdot (\partial F/\partial x) \cdot \Delta x \cdot (\partial F/\partial y) \cdot \Delta y \cdot k \tag{3.21}$$

wobei k den Korellationsgrad zwischen den beiden Größen angibt. Für den Fall unkorrelierter Unsicherheiten (k=0), bei denen kein Zusammenhang zwischen den verschiedenen Messgrößen besteht, gilt für eine Funktion $F(x, y)$:

$$(\Delta F)^2 = (\partial F/\partial x)^2 (\Delta x)^2 + (\partial F/\partial y)^2 (\Delta y)^2 \tag{3.22}$$

Dabei dürfen Unsicherheiten, die mindestens dreimal kleiner sind, als die größte vorkommende Unsicherheit vernachlässigt werden[14]. Für das Volumen eines Quaders $V = a.b.c$ ergibt sich mit 3.22 nach Division durch V^2

$$\frac{\Delta V}{V} = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2} \tag{3.23}$$

3.8 Definitionen

- MgB_2-Anteil: Wenn im folgenden von MgB_2 oder MgO-Anteilen die Rede ist, so ist das Volumenverhältnis zwischen beiden bei einer Dichte von 100 % der theoretischen Dichte gemeint. Für die Ergebnisse in Kapitel 5 werden dann erst die für die Perkolationstheorie wichtigen Volumsverhältnisse zwischen MgB_2 und "Nicht-MgB_2" (MgO + Hohlräume) berechnet.

- Proben in der Nähe der Perkolationsschwelle: Damit sind die Proben mit einem MgB_2/MgO - Verhältniss ≤ 1 gemeint. D.h.: mit einem MgB_2-Anteil von ≤ 50 %.

Kapitel 4

Experiment

4.1 Die Probenherstellung

Insgesamt wurden zwei Probenserien gefertigt. Die erste diente zur Optimierung des Sinter- und Herstellungsprozesses, und die zweite Serie für die eigentliche Messungen. Verwendete Mittel:

- Ausgangsmaterialien: MgB_2-Pulver der Firma Alfa Aesar (98 % -325 Mesh[1]) und MgO-Pulver ebenfalls von Alfa Aesar (99.95 % -325 Mesh[1])
- Oberflächenglättung: Eigenbau
- Presse: uniaxiale hydraulische Presse der Firma Graseby Specac vom Typ T-40
- Stempel/Matrize: Graseby Specac mit Durchmesser von exakt 13 mm
- Ofen: Heraeus Röhrenofen Typ RO-7/50
- Weiters: Diamantsäge, Digitalwaage (Sartorius LC3200D), 200 μm Sieb, Achatschale und Mörser, Pinsel

4.1.1 Optimierung des Herstellungsprozesses (1. Probenserie)

Aufbauend auf den Arbeiten von Neslihan Bercin[15] versuchten wir eine optimale reine MgB_2 Probe, mit den am Atominstitut vorhandenen Mitteln, herzustellen.

Zuerst wurde die Abhängigkeit des Pressdrucks von der Dichte bei einem reinen MgB_2 Grünling[2] untersucht. Wie nicht anders zu erwarten, wurde die beste Verdichtung bei maximalem Druck von 10 t (739 MPa) erreicht. Der Dichteunterschied zwischen den letzten beiden Stufen, 9 t (665 MPa) und 10 t (739 MPa), betrug lediglich $24 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3. Das entspricht 1.3 % der maximal erreichten Dichte bei 10 t. Um eine noch bessere Verdichtung der Körner zu erreichen, wurde eine Vakuumpumpe an die Matrize angeschlossen, die schon vor dem Pressvorgang den Probenraum auf einen Druck von weniger als 10^{-3} bar evakuierte. Weiters

[1] entspricht einer Korngröße von maximal 44 μm

[2] Unter Grünling versteht man die gepresste, aber noch nicht gesinterte Probe.

wurde die Probe mit 6 t (443 MPa) vorverdichtet. Es ergaben sich folgende Parameter für den Pressvorgang:

3 min	vorpressen bei 6 t (443 MPa)
10 min	pressen bei 10 t (739 MPa)

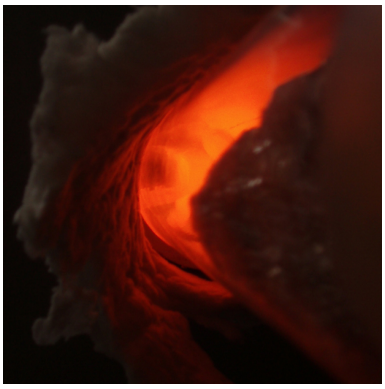
Die so gepressten Grünlinge wurden dann gewogen, und bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten gesintert. Aus anderen Arbeiten[16][17] wussten wir, dass gute Proben bei Temperaturen zwischen 950 °C und 1030 °C erzielt wurden. Allgemein sieht man an den Phasendiagrammen von MgB_2[17], dass MgB_2 bei Atmosphärendruck zwischen 650 °C und 1100 °C einen flüssigen Phasenanteil besitzt, der zum Sintern benötigt wird. Weiters war schon bekannt[18], dass erstens die Temperaturregelung des Röhrenofens eine zu hohe Temperatur anzeigt und zweitens die optimale Sintertemperatur über 1040 °C[3] liegen muss[15]. Deshalb wurde bei Temperaturen zwischen 1060 °C und 1150 °C und Zeiten zwischen 1.5 h und 20 h gesintert. Um das Ausgasen von Magnesium zu verhindern, wurde der Grünling in einem Eisenkasten dicht eingeschlossen, und unter Argon bei Atmospährendruck gesintert. Die Anfahrtsrampe, um die Sintertemperatur zu erreichen, betrug bei allen Proben 600 °C/h. Bei Probe s5 (5 h auf 1100 °C) beobachteten wir, dass die Probe mit dem Eisen reagierte und sich eine dünne silberfarbene Abscheidung an der Probenunterseite bildete (siehe Abb. 4.1). Bei Probe s6 (5 h auf 1150 °C) war die Reaktion noch deutlicher, und die Probe musste aus dem Eisenkasten herausgebrochen werden. Da die silbernen Abscheidungen stark magnetisch waren, schlossen wir daraus, dass es sich um Eisen handelte. Um weitere Reaktionen unserer Proben mit dem Eisenkasten zu verhindern, wurde etwas Glaswolle zwischen Probenunterseite und Eisenkasten sowie zwischen Probenoberseite und Deckel gelegt. Den steilsten Übergang bei den Magnetisierungsmessungen im 1 T SQUID hatten Probe s9 (10 h auf 1100 °C) mit ΔT_{SQUID}=0.44 K und Probe s5 (5 h auf 1150 °C) mit ΔT_{SQUID}=0.45 K. Den besten spezifischen Widerstand ρ_{RT} erreichte Probe s9 (10 h auf 1100 °C) mit 40 $\mu\Omega$cm. Daraus ergaben sich für den Sintervorgang folgende Einstellungs-Parameter.

Anfahrtsrampe:	600 °C/h
Eingestellte Sintertemperatur:	1100 °C
Sinterdauer:	10 h

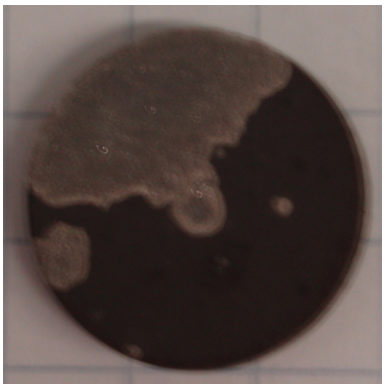
Als nächstes wurde probiert eine reine MgO-Probe zu pressen. Bei unseren ersten Versuchen zerbrach die MgO-Probe nach dem Pressen mit 10 t immer. Ein Grund für dieses Verhalten war, dass sich das Magnesiumoxid-Pulver hygroskopisch verhielt. Beim Einfüllen in die Matrize bildete es Klumpen und somit konnte der Stempel erstens nicht auf eine ebene Oberfläche drücken, und zweitens war die MgO-Verteilung im Matrizenvolumen inhomogen. Die inhomogene Verteilung des Pulvers konnte erfolgreich durch Sieben des Materials durch ein 200 μm-Sieb verbessert werden. Aufgrund der Geometrie der Matrize (abfallende Kanten zum Nenndurchmesser) und der vorgegebenen zu erreichenden Höhe der Probentablette[4], war

[3] Im folgenden bezieht sich der Ausdruck Temperatur auf die eingestellte Temperatur am Röhrenofen. Die tatsächliche Temperatur bei der Probe wurde nur für das optimierte Verfahren gemessen. Die Problematik mit der Temperaturanzeige wird in Abschnitt 4.1.4 behandelt.

[4] Das MgB_2-MgO-Gemisch nimmt für verschiedene Mischungen verschiedene Volumina in der Matrize ein. Um immer das gleiche Endvolumen zu bekommen, müssen die Ausgangsvolumina variieren.



(a) Eisenkasten im Röhrenofen bei Sintertemperatur



(b) Probe s5 mit Eisenabscheidung an der Unterseite

Abbildung 4.1: Bilder von der ersten Probenserie

es jedoch nicht möglich, die Oberfläche mit den vorhandenen Mitteln glatt zu streifen. Deshalb wurde eine einfache Vorrichtung gebaut, mit der man eine glatte Oberfläche innerhalb der Matrize erreichen konnte (siehe Abb. 4.2).

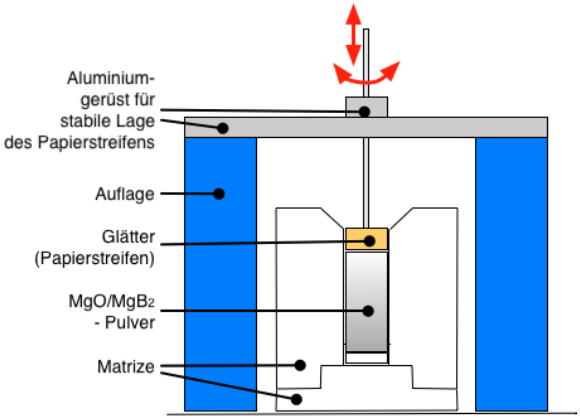


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Vorrichtung zur Oberflächen glättung

Dabei wird ein Papierstreifen, dessen Unterkante parallel zur Stempelunterseite ist, in drehenden Bewegungen immer näher an die Oberfläche des MgB_2-MgO-Gemisches herangebracht. Damit nicht unabsichtlich Druck auf das Gemisch ausgeführt wird, und somit wieder ein inhomogenes Gefüge entsteht, muss die Achse, die den Papierstreifen trägt stabil gelagert sein. Der Streifen wird solange langsam abgesenkt, bis eine glatte Oberfläche entsteht. Durch die eben erwähnten Maßnahmen, konnten MgO-Proben erzeugt werden, die ohne zu brechen aus der Matrize genommen wurden, und auch kurze Belastungen aushielten. Eine weitere Strategie, die vorerst verfolgt wurde, war die Höhe der Probe zu reduzieren, um die nicht vermeidbaren Dichtegradienten (siehe Abb.4.3), die beim uniaxialen Pressen entstehen, zu umgehen.

Um zu prüfen ob dünne Proben gleiche elektrische Eigenschaften wie dickere Proben ha-

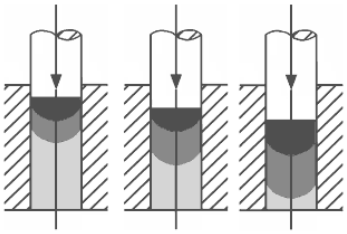


Abbildung 4.3: Dichtegradient beim uniaxialen Pressen. Quelle: Verband der Keramischen Industrie[9]

Probe	T (°C)	Zeit t(h)	ρ_{real}/ρ_{theo}	ρ_{RT} ($\mu\Omega$cm)	ΔT_{SQUID} (K)	Bemerkung
s4	1100	1.5	0.711	229.4	1.81	
s5	1100	5	0.720	51.5	0.54	Abscheidung auf Probenunters.
s6	1150	5		61.6	0.45	Probe hat sich am Boden des Eisenkastens festgesetzt
s7	1060	5		193.9		Quarzglasrohr gebrochen
s8	1060	5		89.5	0.73	
s9	1100	10	0.724	40	0.44	ab s9 Glaswolle auf Probenunters.
s10	1100	20		44.9	1.16	
s11	1100	10	0.478		0.94	Probe mit geringer Dicke 0.9mm sichtbare Bruchlinie in Probe kein Argon nachgelaufen
s12	1100	10	0.665	64.3	0.65	

Tabelle 4.1: Proben des Optimierungsprozesses (1. Probenserie)

ben, wurden die Proben s11 und s12 hergestellt, die eine Dicke von 0.9 mm hatten. Probe s11 zeigte äußerlich Bruchlinien, einen deutlich breiteren Übergang bei der Magnetisierungsmessung und einen deutlich höheren spezifischen Widerstand. Da bei dieser Probe mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit mechanische Fehler verantwortlich für die schlechteren Eigenschaften waren, wurde noch eine zweite dünne Probe hergestellt. Diese zeigte aber ebenfalls etwas schlechtere Eigenschaften als die 2.7 mm dicken Proben. Aus diesen Gründen wurde weiter mit den dicken Proben gearbeitet.

Zu erreichende Probendicke: 2.7 mm

Eine Auflistung aller Proben aus der ersten Probenserie ist in Tabelle 4.1 zu sehen.

4.1.2 Die optimierte Herstellung (2. Probenserie)

Das MgB_2- und MgO-Pulver wurde mit einer Digitalwaage eingewogen und in einer Achatschale mit einem Achatmörser 30 Minuten lang gemörsert. Das vermischte Pulver wurde durch ein 200 μm Sieb in die Pressmatrize gesiebt. Mit den schon in Abschnitt 4.1.1 erwähnten Hilfsmitteln wurde danach die Oberfäche in der Matrize geglättet. Anschließend wurde eine Vakuumpumpe an die Matrize angeschlossen, die den Druck im Probenraum auf weniger als 10^{-3} bar erniedrigte. Das Pulver wurde dann 3 Minuten mit ca. 6 t (443 MPa) und

anschließend 10 Minuten mit ca. 10 t (739 MPa) gepresst. Die gepresste Tablette hatte einen Durchmesser von 13 mm und eine Höhe von 2.7±1 mm. Der Grünling wurde daraufhin zügig zum Röhrenofen gebracht, und nachdem er mit Argon gespült wurde, in den Eisenkasten zwischen zwei Lagen Glaswolle eingeschlossen. Vor jedem neuen Sintervorgang wurden die Kontaktflächen des Eisenkastens mit 800 er,1000 er und 2000 er Schleifpapier abgeschliffen, bis wieder eine glatte Oberfläche entstand. Bei einer eingestellten Temperatur von 1100 °C[5] wurde die Probe gesintert. Die Tablette wurde vor und nach dem Sintern gewogen, um einen

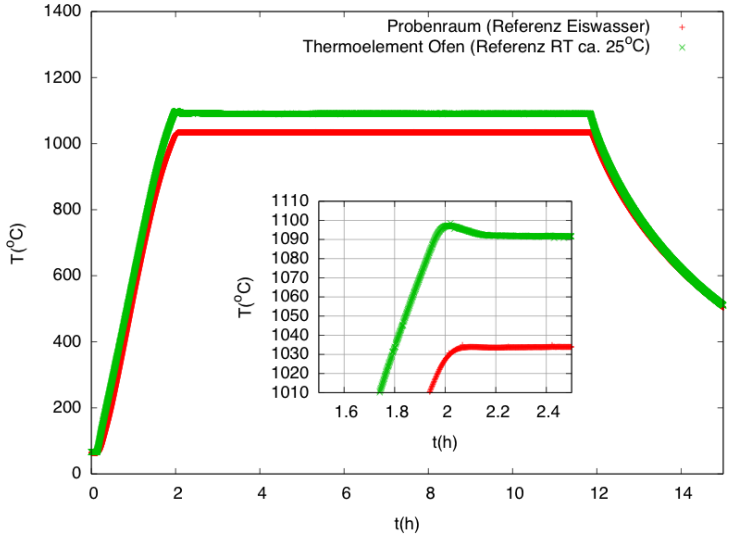


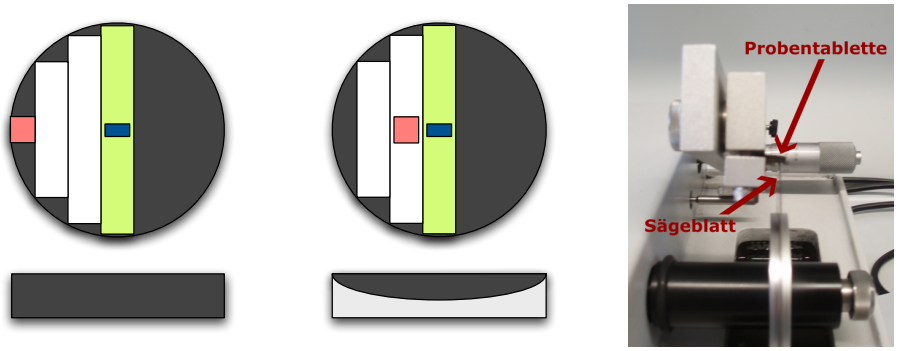
Abbildung 4.4: Heizkurve des Sintervorgangs. Details der Messung in Abschnitt 4.1.4.

unerwarteten Magnesiumverlust zu erkennen. Für die weiteren Messungen wurde die Probe mit der Diamantsäge in ca. 1.6 mm breite Streifen zerschnitten. Der Streifen, der dem Mittelpunkt am nächsten war, wurde weiter für die Widerstandsmessungen im 17T-Kryostaten und für die Magnetisierungsmessungen im VSM verwendet. Die VSM-Probe wurde allerdings erst nach einer erfolgreichen Widerstandsmessung aus dem Probenstreifen herausgeschnitten. Für die SQUID-Messungen wurde vorerst ein Stück aus der Randregion verwendet. Da die Proben jedoch in der Nähe der Perkolationschwelle oft entlang eines Dichtegradienten gerissen waren, wurde in diesen Fällen immer ein Stück aus einem Nachbarstreifen verwendet. Bei diesen Proben wurde immer die konvexe Kappe verwendet. Eine Skizze ist in Abb. 4.9 zu sehen.

Bei den Magnetisierungsmessungen im VSM wurde später eine starke Abhängigkeit der Magnetisierung bzw. des Stromes von der Einbaurichtung entdeckt. Bei Einbau der Probe mit $\vec{B} \parallel \vec{F}_{press}$ ist die berechnete kritische Stromdichte im Selbstfeld um ca. 75 % größer als bei einem Einbau mit $\vec{B} \perp \vec{F}_{press}$. Diese starke Abhängigkeit wäre durch mikroskopische Brüche ähnlich denen in Abb. 4.6 zu erklären. Tatsächlich wurden ähnliche kleine Bruchstellen in den Proben gefunden. Diese Teile wurden aber nie für Messungen verwendet.

Wenn es möglich war, wurden die Proben ohne Schneidöl mit der Diamantsäge geschnit-

[5] Wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben wird und in Abb. 4.4 zu sehen ist, entspricht das 1035 °C an der Oberfläche des Eisenkastens.

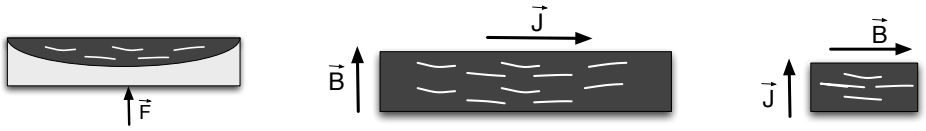


(a) Tablette Probe S13-S19,S31

(b) Tablette Probe S20-S30

(c) Schneiden der Tablette mit der Diamantsäge

Abbildung 4.5: Skizze der Einzelproben im Vergleich mit der ganzen Tablette. Rot: Probe für Magnetisierungsmessungen im 1T - SQUID; Grün: Probe für die Widerstandsmessung; Blau: Probe für Magnetisierungsmessungen im VSM



(a) Verwendeter Teil der Probentablette

(b) Einbaurichtung bei den Widerstandsmessungen

(c) Einbaurichtung bei den Magnetisierungsmessungen

Abbildung 4.6: Mögliche mikroskopische Bruchstellen in den Proben.

ten. Die härteren Proben, mit einem MgB_2-Anteil von mehr als 50 %, wurden alle mit Schneidöl geschnitten. Die Ölreste wurden mit Aceton entfernt. Da jedoch immer auch etwas Öl in die feinen Poren der Probe eindrang, wurden die obersten Schichten der Proben solange abgeschliffen, bis sich eine deutliche Farbänderung zeigte, was ein Indiz für eine "trockene" Probe war. Die VSM-Proben wurden auf eine Unterlage geklebt und mit einer Schleifscheibe auf ca. 0.4 mm Dicke abgeschliffen. Durchschnittliche Abmessungen waren 2 x 2 x 1.5 mm^3 für die SQUID-Proben, 2.7 x 1.5 x 3.7 mm^3 für die 17 T-Proben über 50 % MgB_2-Anteil, 1.5 x 1.2 x 4 mm^3 für die 17 T Proben unter 50 % MgB_2-Anteil und 2 x 1.5 x 0.4 mm^3 für die VSM-Proben. Genauere Daten zu den einzelnen Proben sind in den Tabellen im Anhang zu sehen.

4.1.3 Berechnung des Volumsanteils von MgB_2

Die Proben wurden bei ihrer Herstellung nach dem Volumsanteil von MgB_2 bei der maximalen theoretischen Dichte gemischt. Das Mischverhältnis ist somit gegeben als:

$$k_{MgB_2} = \left.\frac{V_{MgB_2}}{V_{ges}}\right|_{\rho=\rho^{theo}} \tag{4.1}$$

wobei $V_{ges} = V_{MgO} + V_{MgB_2}$ ist.

Der reale Volumsanteil von MgB_2 muss aus der Abweichung der realen Probe von der theoretischen Dichte berechnet werden. Es gilt:

$$\left.\frac{V_{MgB_2}}{V_{ges}}\right|_{\rho=\rho^{real}} = \frac{\frac{m_{MgB_2}}{\rho^{theo}_{MgB_2}}}{\frac{m_{ges}}{\rho^{real}_{ges}}} = \frac{m_{MgB_2}}{m_{ges}}\frac{\rho^{real}_{ges}}{\rho^{theo}_{MgB_2}} = \frac{m_{MgB_2}}{m_{ges}}\left(\frac{\rho^{real}_{ges}}{\rho^{theo}_{ges}}\right)\frac{\rho^{theo}_{ges}}{\rho^{theo}_{MgB_2}} \tag{4.2}$$

$$m_{MgB_2} = \rho^{theo}_{MgB_2} V^{theo}_{ges} k_{MgB_2} \tag{4.3}$$

$$m_{MgO} = \rho^{theo}_{MgO} V^{theo}_{ges} \left(1 - k_{MgB_2}\right) \tag{4.4}$$

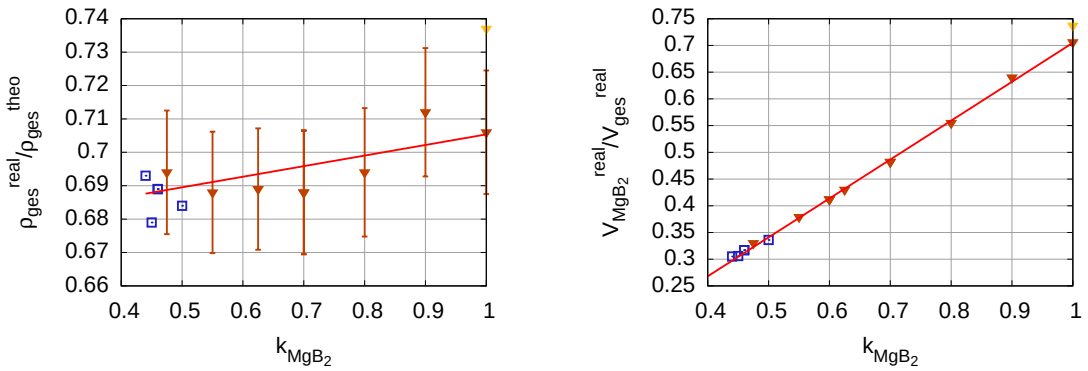
$$m_{ges} = m_{MgB_2} + m_{MgO} \tag{4.5}$$

Setzt man Gleichung 4.3, 4.4 und 4.5 in Gleichung 4.2 ein, so bekommt man nach kurzer Rechnung für den Volumsanteil bei realer Dichte:

$$\left.\frac{V_{MgB_2}}{V_{ges}}\right|_{\rho=\rho^{real}} = \left(\frac{\rho^{real}_{ges}}{\rho^{theo}_{ges}}\right) k_{MgB_2} \tag{4.6}$$

Die reale Dichte in Abhängikeit von der theoretischen Dichte und Gleichung 4.6 sind für die verschiedenen Proben in Abb. 4.7 zu sehen. Für die Fehlerabschätzung wurde diesmal nur der Fehler aus der Höhenmessung der Tablette (± 0.05 mm) berücksichtigt, da die Grundfläche nur von der Pressmatrize abhängt, die für alle Proben die gleiche war. Der Fehler der

Waage konnte vernachlässigt werden. Die Dichte von Probe s9 (k_{MgB_2}=1) konnte nicht exakt bestimmt werden, da die Tablette nach dem Sintern Eisenabscheidungen auf der Unterseite hatte, und somit nicht genau gewogen werden konnte. Wie bei den meisten Fits wurden auch hier nur die Proben mit Zero-Resistivity gefittet. Wie man sehen kann, hat die 50 %-Probe eine deutlich geringere Dichte als die 47.5 %-Probe. Dies könnte eine Erklärung sein, warum die Probe mit weniger MgB_2 noch Zero-Resistivity erreichte, während die andere schon einen deutlichen Offset zeigte.



(a) Dichte der verschiedenen Proben.

(b) Der reale Volumsanteil von MgB_2 nach Gleichung 4.6.

Abbildung 4.7: Dichte und realer Volumsanteil. Die Gerade wurde durch die Punkte mit Zero-Resistivity gefittet. □...Proben mit resistivem Offset, ▽...Proben mit Zero-Resistivity

4.1.4 Temperaturanzeige am Ofen

Unsere optimale Sintertemperatur weicht um ca. 100 °C von anderen veröffentlichten Arbeiten ab. Aus vorangegangen Arbeiten [18] wussten wir schon, dass die Temperatur im Probenraum des Röhrenofens signifikant von der gemessenen Temperatur des eingebauten Thermoelements des Ofens abweichen kann. Deshalb wurde während eines Sintervorgangs die Temperatur an der Probe mitgeschrieben. Dafür wurde ein Programm in C geschrieben, das über 20 h Stunden zwei Nanovoltmeter (Keithley) auslas. An dem einen Nanovoltmeter wurde die Thermospannung des im Ofen eingebauten Thermoelements abgelesen. Dieses Thermoelement steuerte auch die Regelung des Ofens. Dass andere Voltmeter wurde mit einem Thermoelement verbunden, dessen Spitze am Eisenkasten und dessen Ausgleichsleitungen in einem Behälter mit Eiswasser waren. Das Eiswasser diente dem Zweck, die Referenztemperatur auf ca. 0 °C zu halten. Der Messaufbau ist ins Abb. 4.8 dargestellt.

Zur Temperaturbestimmung im Röhrenofen verwendeten wir ein NiCr-Ni - Thermoelement vom Typ K. Dieses Thermoelement zeigt einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen Thermospannung und Temperatur. Zur Bestimmung der Temperatur wurden Daten aus einer Tabelle des Herstellers verwendet, und durch eine Gerade

$$U(\mu V) = a_0 + a_1 * T(^\circ C) \tag{4.7}$$

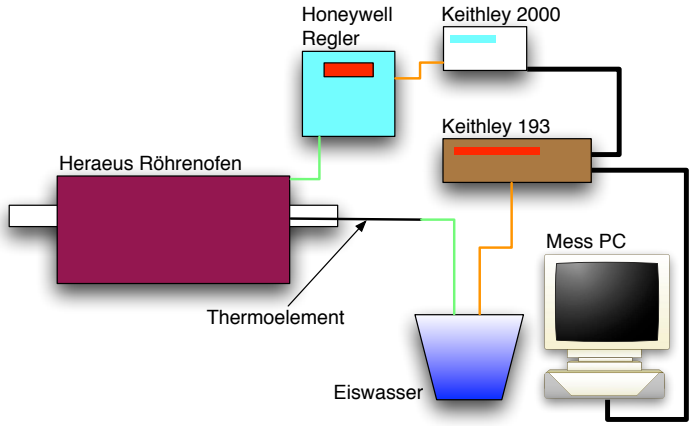


Abbildung 4.8: Messaufbau zur Temperaturbestimmung des Sintervorgangs. Die grünen Verbindungen sind die Ausgleichsleitungen der Thermoelemente. Die orangenen Verbindungen bezeichnen normale Cu-Kabel. Die schwarzen Verbindungen stellen IEEE-Busverbindungen dar.

mit $a_0 = 5.06\,\mu V$ und $a_1 = 41.23\,\mu V/°C$ gefittet. Wie man in Abb. 4.4 in Kapitel 4.1.2 sehen kann, fanden wir eine Abweichung der angezeigten Regeltemperatur von 65 °C±5°C bei 1035 °C an der Probe.

4.2 Magnetisierungsmessungen im SQUID

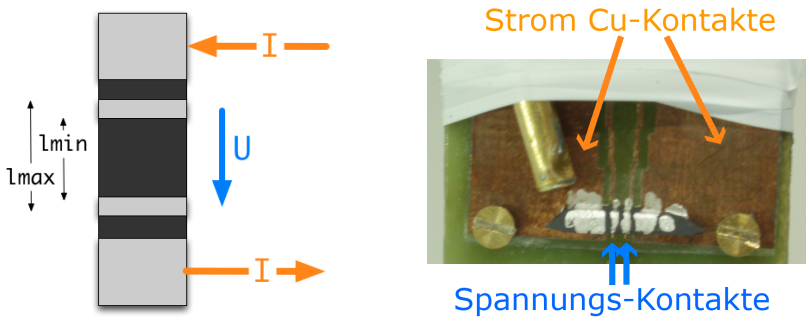
Gemessen wurde in einem 1 T-SQUID (Quantum Design) bei einer Wechselfeldamplitude von 30 μT. Die Datenaufnahme erfolgte von niedrigen zu hohen Temperaturen (5 K - 40 K). Von 5 K bis 30 K wurde die Magnetisierung in 1 K Schritten gemessen, von 30 K bis 40 K in 0.1 K Schritten. Die Proben wurden immer mit der kürzesten Kante parallel zur vertikalen Achse eingebaut. Der Entmagnetisierungsfaktor D wurde numerisch, mit einem von Martin Zehetmayer geschriebenen C-Programm[6], berechnet. Die Magnetisierung wurde nach Gleichung 3.20 berechnet. Es wurden alle hergestellten Proben (1. und 2. Probenserie) im SQUID vermessen. Die Messungen verliefen ohne nennenswerte Probleme.

4.3 Widerstandsmessungen im 17T-Kryostaten

Der Widerstand der Proben wurde mit einer Vierpunktmessung bei Raumtemperatur und bei fixen Feldern zwischen 0 T und 15 T in einem Temperaturbereich von 5 K-40 K gemessen. Zu diesem Zweck wurden sie mit Leitsilber auf eine Leiterplatte, die wiederum am Probenstab des 17 T-Kryostaten befestigt war, geklebt und kontaktiert.

Das elektrische Feld zwischen den Spannungskontakten wurde bei Raumtemperatur in jeder Probe mit einer Präzisionsstromquelle (Knick bzw. Lakeshore) auf ca. 15 μV/cm (mind. 5μV/cm und max. 25 μV/cm) eingestellt. Für einen Leiter gilt allgemein der Zusammenhang

[6] dmag.exe



(a) Skizze der Vierpunktmessung

(b) Versuch eine schwer zu kontaktierende Probe im Bereich der größten Dichte zu kontaktieren. $l << l_{durchschnitt}$

Abbildung 4.9: Vierpunkt-Widerstandsmessung im 17T-Kryostaten.

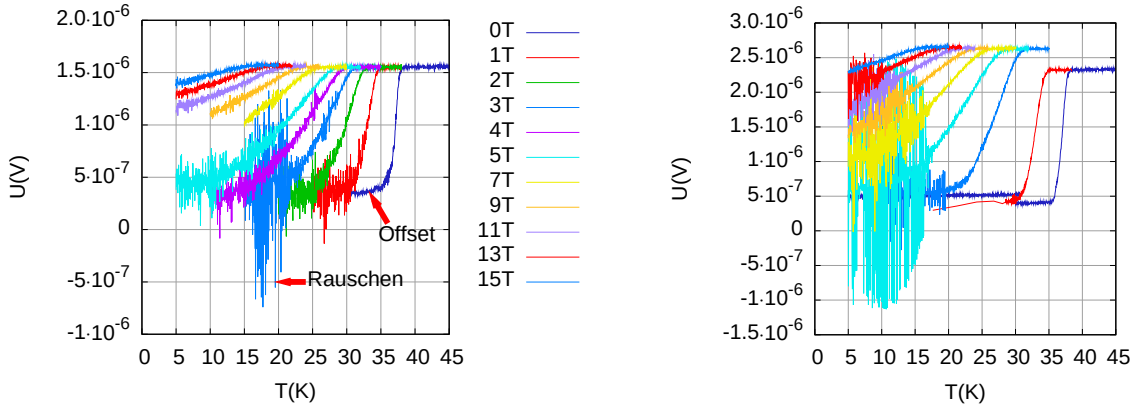
$\vec{j} = \sigma\vec{E} = \vec{E}/\rho_{spez}$. Unter der Annahme, dass sich der spezifische Widerstand von MgB_2 in unseren Proben nicht ändert, d.h.: $\rho_{spez}^{MgB_2} = const.$, bleibt der lokale Strom durch die Körner bei konstantem E-Feld in allen Proben gleich. Der Gesamtwiderstand und daher auch der Gesamtstrom, der über die Probe floss, war nur noch vom Perkolationsquerschnitt, und somit von der Anzahl der möglichen Strompfade abhängig. Die verwendeten Ströme lagen in einem Bereich von 100 nA (s26) - 10 mA (s9/s18/s19). Die Temperatur wurde bei konstantem Magnetfeld mit 10 K/h abgesenkt. Abhängig vom magnetischen Feld wurde in Bereichen zwischen 5 K und 40 K gemessen. Die für die Berechnung des spezifischen Widerstands notwendigen Dimensionen ($\rho_{spez} = RA/l$ mit Querschnittsfläche A und Abstand der Spannungskontakte l) wurden mit einer Schiebelehre abgemessen. Für den Abstand zwischen den Spannungsabgriffen musste aufgrund der endlichen Ausdehnung der Leitsilberkontakte ein Mittelwert genommen werden ($(l_{max} - l_{min})/2$). Für die Proben in der Nähe der Perkolationsschwelle mussten die Abstände der Spannungskontakte z.T. erheblich verkürzt werden (von $l \approx 3.7$ mm auf $l \approx 2$ mm), da aufgrund von Dichteunterschieden die inneren Bereiche der Probe noch gerade leitend waren, während die äußeren es nicht mehr waren. Für die Berechnung des spezifischen Widerstandes wurden folgende Fehlerabschätzungen angenommen:

- Kanten der Querschnittsfläche: $\Delta x = \Delta y = 0.05\,mm$
- Abstand der Spannungsabgriffe: $\Delta l = 0.1\,mm$
- Spannungs- und Strommessung: aufgrund der zu erwartenden großen Fehler aus der Längenmessung vernachlässigt. [14]

Daraus folgt für die Fehlerabschätzung des spezifischen Widerstandes nach Gleichung 3.22

$$\frac{\Delta\rho_{spez}}{\rho_{spez}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2 + \left(\frac{\Delta x}{x}\right)^2 + \left(\frac{\Delta y}{y}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0.1\cdot 10^{-3}m}{l}\right)^2 + \left(\frac{0.05\cdot 10^{-3}m}{x}\right)^2 + \left(\frac{0.05\cdot 10^{-3}m}{y}\right)^2} \tag{4.8}$$

Der relative Fehler war ca. 8 % für den spezifischen Widerstand bei Proben mit über 50 % MgB_2. Bei Proben in der Nähe der Perkolationsschwelle konnte der relative Fehler bis zu 13 % betragen. Für die Auswertung des kritischen Feldes B_{c2} wurden die Übergänge und der Widerstand in der normalleitenden Phase linear gefittet. Der Schnittpunkt von beiden Geraden ergab die Übergangstemperatur $T_c(B)$. Schwieriger war die Evaluierung des Verhaltens für $\rho_{spez} \rightarrow 0\,(B_{\rho=0})$. Bei Proben mit weniger als 55 % MgB_2-Anteil traten weitere Probleme auf. Mit Ausnahme der 47.5 %-Probe beobachteten wir, bei den Proben weniger als 55 %



(a) Probe s20 mit 50 % MgB_2. Hier sind die Probleme mit einem endlichen Widerstand und dem Rauschen deutlich zu sehen.

(b) Probe s26 mit 44 % MgB_2. Nachdem die Spannungsmessung nach 1T abgebrochen wurde zeigt sich bei einer erneuten Messung am nächsten Tag, dass sich der Offset deutlich erhöht hat.

Abbildung 4.10: Endlicher Widerstand und Rauschen bei Proben in der Nähe der Perkolationsschwelle

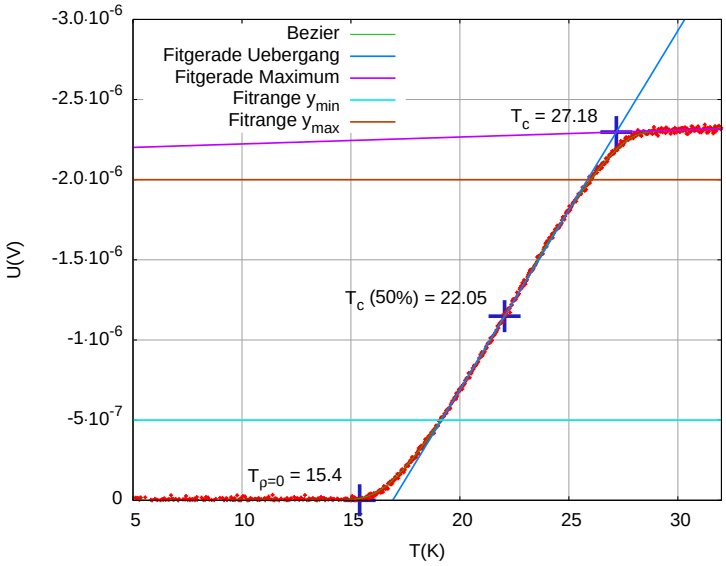
MgB_2-Anteil, einen endlichen Widerstand unterhalb des Übergangs. Dieser Offset wurde mit zunehmenden Aufwärm- und Abkühlvorgängen größer. Gründe für einen endlichen Restwiderstand könnten normalleitende Phasen sein, die beim Sintervorgang entstanden sind. Weiters könnten auch normalleitende Tunnelströme einen endlichen Restwiderstand erklären. Die Abhängigkeit von den Abkühlvorgängen wäre durch mikroskopische Brüche aufgrund von leicht unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von MgO[7] und MgB_2[8] zu erklären. Ein weiteres Problem bei den Proben in der Nähe der Perkolationsschwelle war ein Rauschen in magnetischen Feldern. Dieses Rauschen hatte bei allen Proben ein Maximum zwischen 3 T und 5 T und zwischen 10 K und 20 K. Ein mögliches Szenario für das Auftreten dieses Rauschens könnte sein, dass Körner mit ihrer c-Achse parallel zum magnetischen Feld in den normalleitenden Zustand übergingen und so immer wieder unterschiedliche Strompfade durch die Probe geschaltet wurden.

Bei reinen Proben und niedrigen Feldern könnte man mit einer gefitteten Übergangsgerade, welche die x-Achse schneidet, die für die Auswertung von $B_{\rho=0}$ benötigte Temperatur $T_{\rho=0}$ bestimmen. Bei Proben nahe der Perkolationsschwelle würde diese Methode jedoch wegen den vorher erwähnten Probleme versagen. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Bezier-

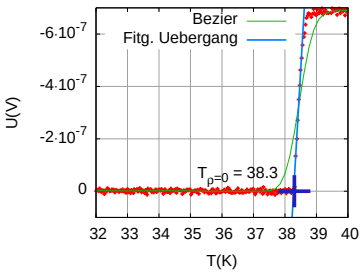
[7] $\approx 13.510^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$

[8] $\approx 11.4\,10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ in c-Richtung und $\approx 5.410^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ entlang der a-b-Achsen

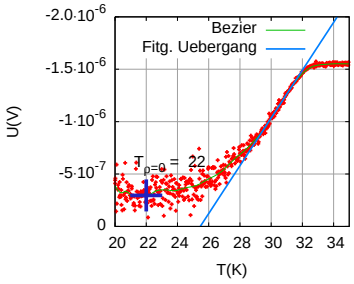
Kurve in die Daten zu fitten und $T_{\rho=0}$ als jene Temperatur zu definieren, wo die Bezier-Kurve zum ersten mal die x-Achse bzw. eine Gerade durch den mittleren Offsetwert schneidet. Diese Methode wäre wiederum nur für die Proben nahe der Perkolationsschwelle brauchbar, wie in Abb. 4.11(b) zu sehen ist. Schlussendlich beschlossen wir für $T_{\rho=0}$ die Kurven einzeln auszuwerten. $T_{\rho=0}$ war die Temperatur, bei der die Daten zum ersten mal mehr oder weniger symmetrisch um die x-Achse ($\rho_{spez} = 0\,\Omega$), bzw. eine Achse durch den mittleren Offsetwert, schwankten. Nur als optische Hilfe wurden die Daten sowohl mit einer Geraden, als auch mit einer Bezier-Kurve gefittet. Das 50 %-Kriterium für T_c wurde bei 0 T ebenfalls ausgewertet.



(a) Bestimmung von T_c, $T_c(50\,\%)$ und $T_{\rho=0}$ bei Probe s31/$B = 5$ T. Die Onset-Temperatur liegt am Schnittpunkt der gefitteten Übergangsgerade mit dem gefitteten Verlauf ohne Übergang.



(b) Bestimmung von $T_{\rho=0}$ bei Probe s9/$B = 0$ T. $T_{\rho=0}$ erreicht $0\,\Omega$ eher am Schnittpunkt der gefitteten Übergangsgerade mit der x-Achse.



(c) Bestimmung von $T_{\rho=0}$ bei Probe s26/$B = 2$ T. $T_{\rho=0}$ erreicht den resistiven Offsetwert eher in der Nähe der Bezier-Kurve.

Abbildung 4.11: Auswertekriterien bei der Widerstandsmessung

4.4 Magnetisierungsmessungen im Vibrationsmagnetometer (VSM)

Die Magnetisierungsmessungen der Proben aus der zweiten Probenserie wurden von Stephan Sorta im Rahmen seiner Projektarbeit[19] durchgeführt. Dafür wurden aus den zuvor im

17 T-System eingebauten Streifen kleine Proben herausgeschnitten (siehe auch Abb. 4.9). Die Magnetisierungshysteresen wurden bei 5 K und 2 0K ermittelt. Das Feld wurde mit 0.25 T/min von -2 T auf 5 T und wieder zurück auf 0 T gefahren. Die kritische Stromdichte wurde mit einem C-Programm von Martin Zehetmayer[9] aus der irreversiblen Magnetisierung mit Hilfe des Bean-Models und einer Selbstfeld-Korrektur errechnet[20]. Das äußere magnetische Feld wurde senkrecht zur Pressrichtung (siehe Abb.: 4.6) angelegt. Da die starke Abhängigkeit zwischen Orientierung der Probe und äußerem magnetischen Feld erst nach den meisten Messungen entdeckt wurde, wurde die anfangs gewählte Einbaurichtung mit $\vec{B} \perp \vec{F}_{press}$ beibehalten um eine Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten.

[9] jc_v0k3.exe

Kapitel 5

Resultate

5.1 Die Wechselfeldsuszeptibilität χ_{AC}

Die Wechselfeldsuszeptibilität der Proben ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die magnetische Suezeptibilität χ_m ist in der Meissnerphase durch:

$$\chi_m = \frac{\vec{M}(1-D)}{H_a} \tag{5.1}$$

gegeben, wobei in einem perfekten Diamagneten $\chi_m = -1$ gilt. Wertet man die Suszeptibilität durch ein Wechselfeld aus, so wird sie als χ_{AC} bezeichnet. Die Amplitunde des Wechselfeldes $B_{AC} = 3 \cdot 10^{-5}$ T entspricht dem äußere Feld $\mu_0 H_a$.

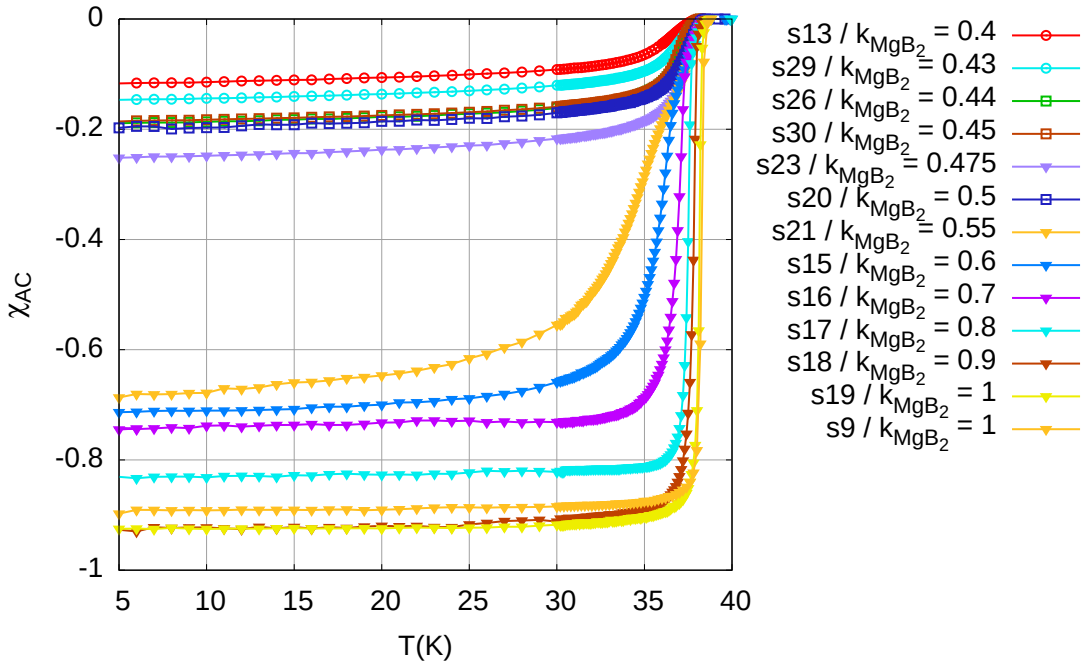


Abbildung 5.1: Suszeptibilitätsmessung im SQUID. ◯...isolierende Proben, □...Proben mit resistivem Offset, ▽...Proben mit Zero-Resistivity

Die relativen Fehler der Suszeptibilität liegen in einem Bereich von ±5 % bis ±10 %. Die hohe Ungenauigkeit entsteht aus der Abweichung der Form von einem perfekten Quader sowie aus der Unsicherheit der Längenmessung. Die Proben mit 100 % und 90 % MgB_2 erreichen beinahe den idealen Wert von $\chi_{AC} = -1$. Danach wird für sinkenden MgB_2-Anteil die Suszeptibilität kleiner bis zu einem MgB_2-Gehalt von 55 %. Diese Probe ist die erste, bei der man eine deutliche Verbreiterung des Übergangs sieht. Ein annähernd konstantes Verhalten für χ_{AC} wird, wenn überhaupt erst unter 10 K erreicht. Bei Proben mit weniger als 55 % MgB_2 sieht man eine deutliche Abnahme der Suszeptibilität. Die Probe mit dem geringsten Anteil an MgB_2 und Zero-Resisitvity (47.5 %) verhält sich von 40 K bis ca. 37 K gleich wie die 55 %-Probe, hat schlussendlich aber bei 5 K einen um den Faktor 2.7 niedrigeren Wert. Die Übergangstemperatur T_c am Onset des Übergangs verschiebt sich von 38.8 K für die 100 % -Probe auf 38.3 K für die 40 % Probe. Ein deutlich stärkeres Absinken der Sprungtemperatur wird bei den Widerstandsmessungen beobachtet. Die Änderung von T_c zeigt, dass sich die intrinsischen Eigenschaften des MgB_2-Pulvers in den Proben geändert haben. D.h.: durch den Herstellungsprozess wurde nicht nur der geometrische Querschnitt von MgB_2 in der Probe verändert (gewollter Effekt), sondern auch die Eigenschaften des Pulvers selbst, was einen unerwünschter Nebeneffekt darstellt. Aus diesem Grund wurde für die Auswertung nur der phononenabhängige spezifische Widerstand $\Delta\rho_{spez}$ verwendet, der nicht von der Sörstellenstreung abhängt.

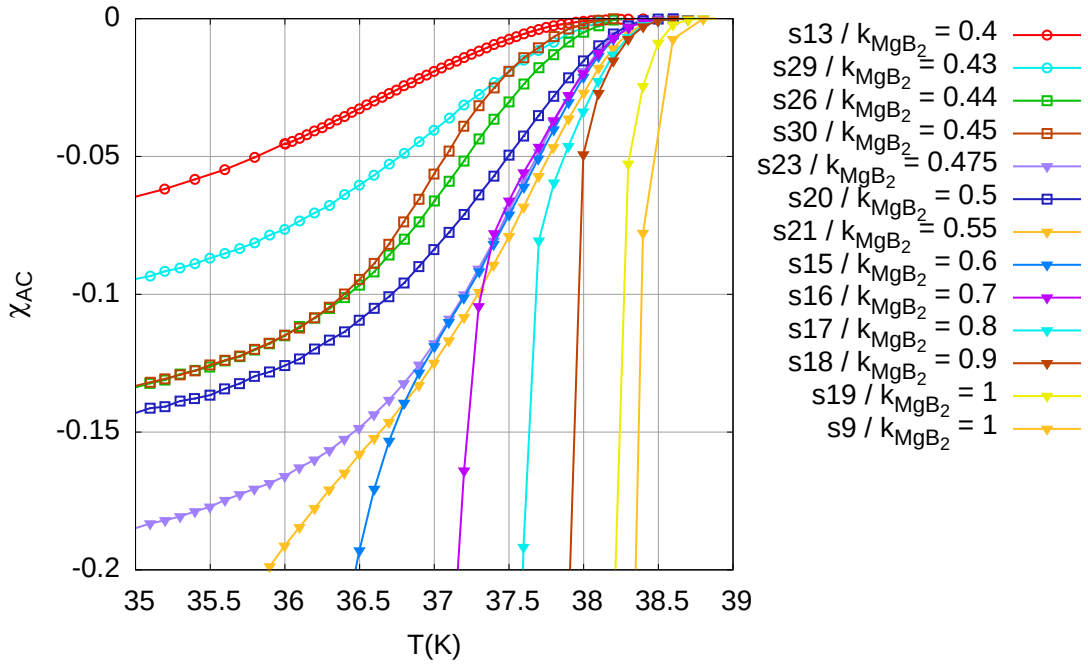


Abbildung 5.2: Suszeptibilitätsmessung im SQUID. ◯...isolierende Proben, □...Proben mit resistivem Offset, ▽...Proben mit Zero-Resistivity

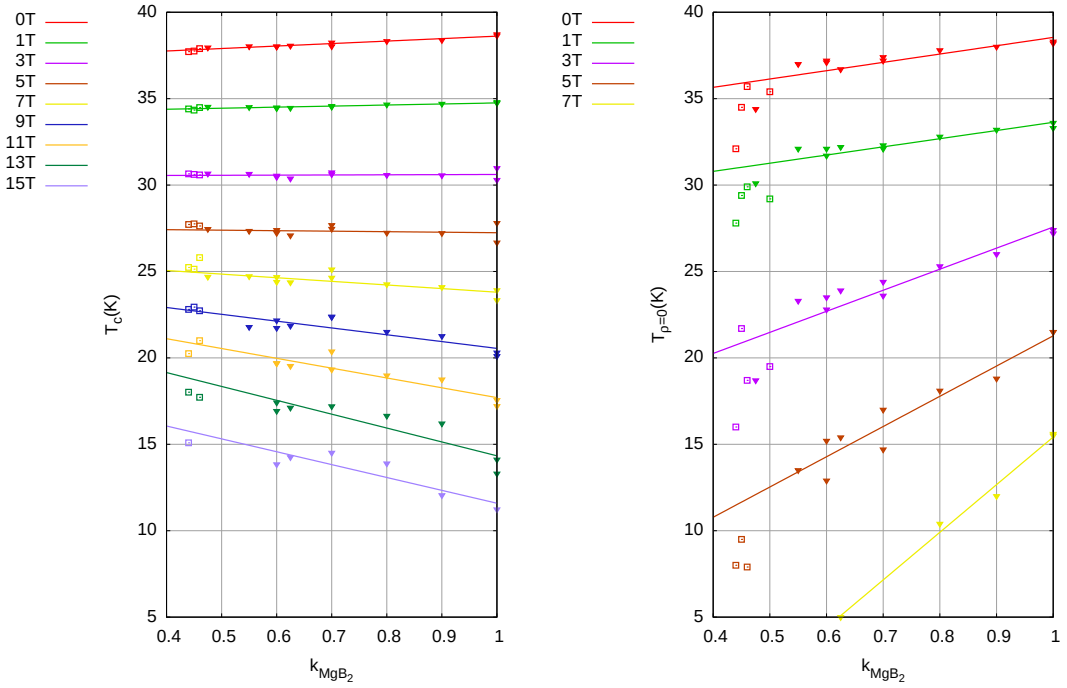
Ein Grund für die starke Abnahme der Suszeptibilität könnte sein, dass in der 47.5 %-Probe hauptsächlich mikroskopische Ströme über untereinander nichtverbundene Cluster fließen. Das Gleiche ist auch der Fall bei den isolierenden Proben, die in einem ähnlichen Bereich

der Suszeptibilität liegen. In der 55 %-Probe sind noch makroskopische Ströme dominant, die aufgrund der größeren eingeschlossenen Flächen auch einen höheren Beitrag zur Magnetisierung leisten.

5.2 Widerstandsmessungen

5.2.1 Übergangstemperatur

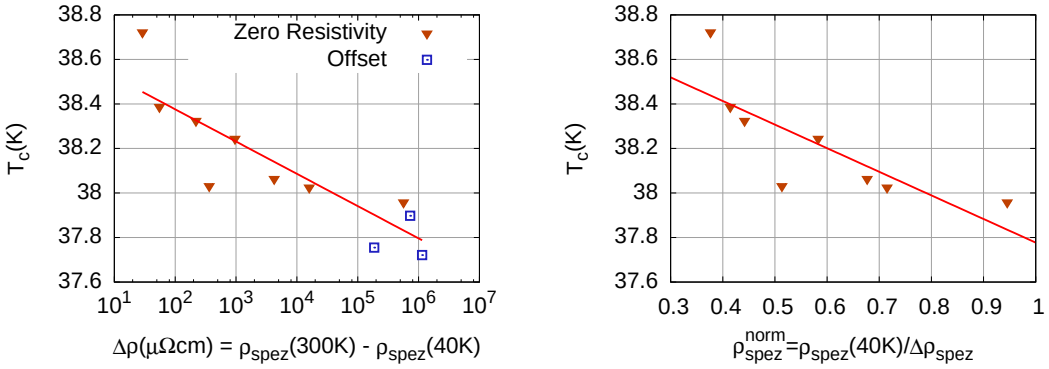
Wie man in Abb. 5.3 sehen kann, ändert sich das Verhalten von $T_c(B)$ bei ca. 5 T. Während ohne externes Feld die Übergangstemperatur mit sinkendem MgB_2-Gehalt von 38.7 K (100 %) auf 38 K (47.5 %) fällt, steigt die Übergangstemperatur bei 15 T von 11.2 K auf 15.1 K mit sinkendem MgB_2-Gehalt.



(a) T_c (b) $T_{\rho=0}$

Abbildung 5.3: Sprungtemperaturen ◯...isolierende Proben, □...Proben mit resistivem Offset, ▽...Proben mit Zero-Resistivity

Ein etwas anderes Verhalten zeigt die "Offset"-Temperatur. Ohne angelegtes Feld sinkt die Temperatur von 38.3K (100 %) auf 34.4K (47.5 %) mit sinkendem MgB_2-Gehalt. Deutlich stärker ist die Änderung schon bei 3T, wo die Temperatur von 27.4K (100 %) auf 18.7K (47.5 %) sinkt. Ab 5T erreicht die Probe mit der niedrigsten MgB_2-Konzentration (47.5 %) nicht mehr 0Ω bei 5K. Bei den Proben, die auch nach dem Übergang einen endlichen Widerstand zeigen, wird $T_{\rho=0}$ bei erstmaligem Erreichen von diesem endlichen Widerstand bestimmt. Für die meisten Betrachtungen werden diese Proben nicht verwendet, sie sind jedoch der Vollständigkeit halber immer mit quadratischen Symbolen in den Graphiken dargestellt.



(a) Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Phononenanteils des Widerstandes $\Delta\rho_{spez}$.

(b) Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom auf den Phononenanteils normierten Restwiderstandes ρ_{spez}^{norm}.

Abbildung 5.4: Abhängigkeit der Übergangstemperatur von den Probeneigenschaften

In Abb. 5.4 sieht man den Verlauf von T_c in Abhängigkeit von dem auf den Phononenanteil normierten Restwiderstand ρ_{spez}^{norm} bzw. in Abhängigkeit vom Phononenanteil des Widerstandes $\Delta\rho_{spez}$. Wären die intrinsischen Eigenschaften des MgB_2-Pulvers in allen Proben gleich, würde T_c für $\Delta\rho_{spez}$ konstant sein. Wie auch schon in den Magnetisierungsmessungen zu sehen war, sinkt aber T_c mit sinkendem MgB_2-Anteil. Das ist ein starker Hinweis für eine Änderung der intrinsischen Eigenschaften des MgB_2-Pulvers aufgrund des Herstellungsprozesses. Weiters besteht ein direkter Zusammenhang zwischen normalleitendem Widerstand und Übergangstemperatur T_c, wie das üblicherweise beobachtet wird [7].

5.2.2 Widerstandsverhalten

Der Widerstandsverlauf aller gemessener Proben ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Die reine Probe hatte einen Widerstand von 39.9 $\mu\Omega$cm bei 300 K und 10.9 $\mu\Omega$cm bei 40 K. Die Probe mit dem niedrigsten MgB_2-Anteil und ohne Offset-Verhalten (47.5 %) hatte einen Widerstand von $1.1 \cdot 10^6$ $\mu\Omega$cm bei 300 K und $535 \cdot 10^3$ $\mu\Omega$cm bei 40 K. $\Delta\rho_{spez} := \rho_{spez}(300\,\mathrm{K}) - \rho_{spez}(40\,\mathrm{K})$ repräsentiert den Phononenanteil des Widerstandes. Dieser steigt von 30 $\mu\Omega$cm auf ca. 10^6 $\mu\Omega$cm stark an. Der Konnektivitätskoeffizient A_{con} ist indirekt proportional zum elektrischen Widerstand, verursacht durch die Phononen. D.h.:

$$A_{con} = \frac{\sigma}{\sigma_0} \approx \frac{\Delta\rho_{spez}^0}{\Delta\rho_{spez}} \tag{5.2}$$

mit dem intrinsischen Phononenanteil des Widerstandes $\Delta\rho_{spez}^0$ und dem aus dem Experiment ermittelten Phononenanteil des Widerstandes $\Delta\rho_{spez} = 1/\sigma$. Der theoretische Phononenanteil beträgt[7] $\approx 9\,\mu\Omega$cm. Das Verhältnis von $\rho_{spez}(300\,\mathrm{K})/\rho_{spez}(40\,\mathrm{K})$, auch bekannt als RRR (Residual Resistivity Ratio) sinkt von 3.7 bei der reinen Probe auf 2.1 bei der 47.5 % Probe. Der normierte spezifische Widerstand $\rho_{spez}^{norm} := \rho_{spez}(40\,\mathrm{K})/\Delta\rho_{spez}$ steigt von 0.3 in der reinen Probe auf 0.9 in der 47.5 % Probe, d.h.: um den Faktor 3. ρ_{spez}^{norm} bzw. RRR spiegelt

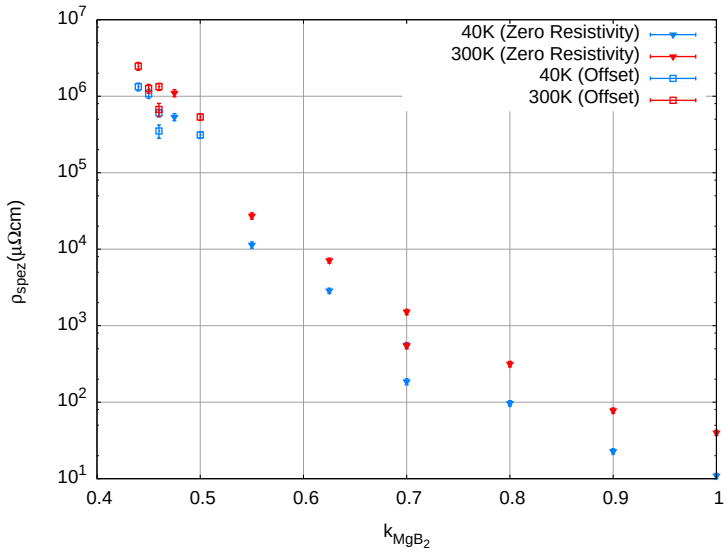


Abbildung 5.5: Widerstandsmessung bei Raumtemperatur und bei 40 K. □...Proben mit resistivem Offset, ▽...Proben mit Zero-Resistivity

das Verhalten des Restwiderstandes ρ_0 wieder.

5.3 Die kritischen Felder

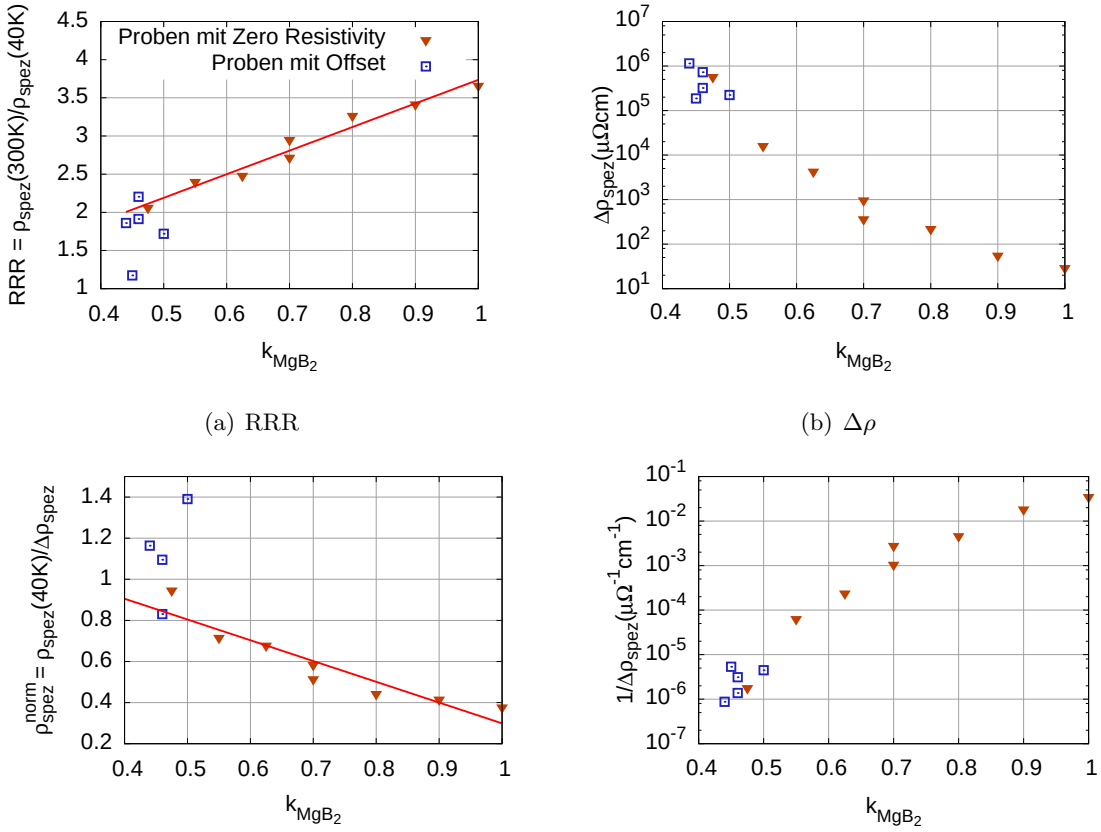
Wie man in Abb. 5.7 sehen kann, verhalten sich die kritischen Felder zwischen 10 K und 25 K annähernd linear. Für die Berechnung der Anisotropie γ wurden deshalb die Werte bei 15 K für B_{c2} und $B_{\rho=0}$ verwendet. Vergleicht man die 47.5 %- und die 100 %-Probe, sieht man, dass das obere kritische Feld B_{c2} um ≈2.5 T höher ist mit geringerem MgB_2-Anteil bei 15 K. $B_{\rho=0}$ hingegen ist mit niedrigem MgB_2-Anteil um ≈3.75 T höher als in der reinen Probe.

B_{c2} sollte für alle Proben, mit gleichen intrinsischen Eigenschaften des MgB_2-Pulvers, den gleichen Verlauf zeigen. Dass diese Eigenschaften (Streuzentren) aufgrund des Herstellungsprozesses jedoch verändert wurden, ist auch hier deutlich zu sehen. Die reduzierte supraleitende Perkolationsschwelle $p_c^* = p_c/p_{MgB_2}$ (siehe auch Gleichung 5.4) bewirkt für Proben mit einem geringeren MgB_2-Anteil eine Reduktion des "Zero-Resistivity"-Feldes $B_{\rho=0}$ [12], was in Abb. 5.7(a) zu sehen ist.

5.4 Berechnung der Perkolationsschwelle p_c und des Transportexponenten t

5.4.1 Quantifizierung über Widerstandsmessungen im 17T-Kryostaten

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Widerstandsmessung in der Nähe der Perkolationsschwelle wurde p_c über die kritischen Felder bzw. die Anisotropie bestimmt. Zuerst wurde die



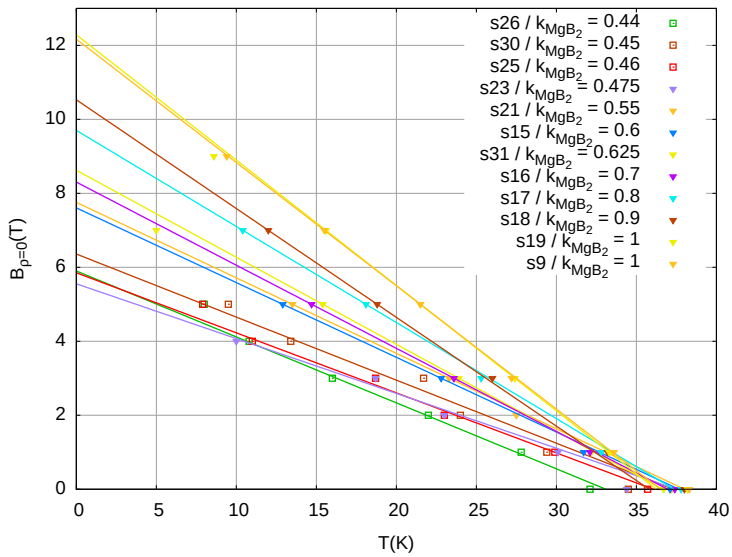
(a) RRR

(b) $\Delta\rho$

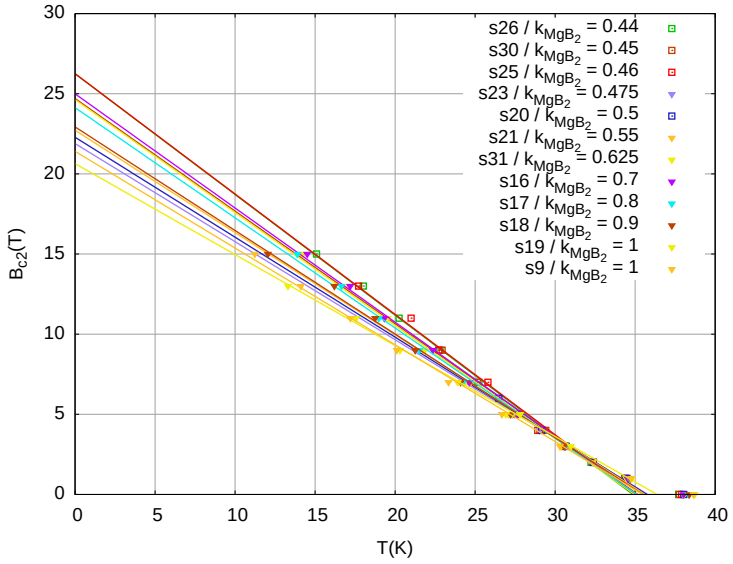
(c) ρ_{spez}^{norm}

(d) $1/\Delta\rho_{spez}$

Abbildung 5.6: Aus den Widerstandsmessungen abgeleitete Daten in Abhängigkeit von den Mischverhältnissen k_{MgB_2}.



(a) $B_{\rho=0}$



(b) B_{c2}

Abbildung 5.7: Kritische Felder

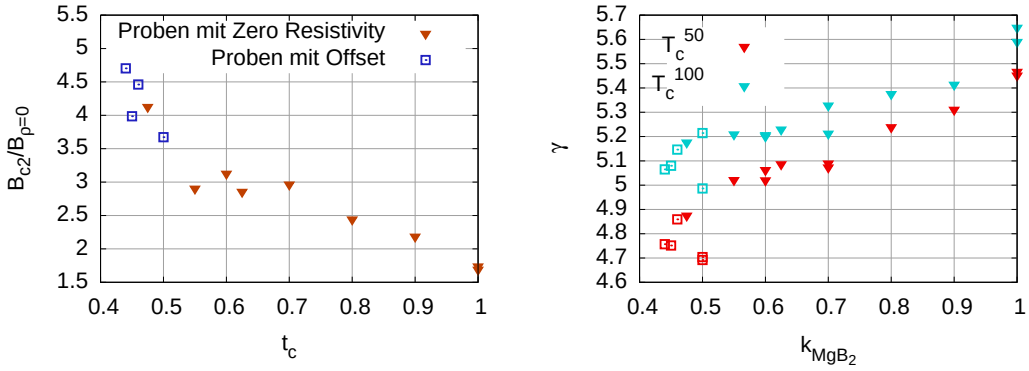
Anisotropie γ aus [7]

$$\gamma(T_c) = \frac{t_c^2 + 16.7t_c(1-t_c)}{3.88 - 3.724t_c} \tag{5.3}$$

mit $t_c := T_c/T_{c0}$ und $T_{c0} = 39.43K$ ermittelt. Für die Bestimmung von T_c wurde das 50 %-Kriterium T_c^{50} für alle Proben ausgewertet. Die reduzierte Perkolationsschwelle p_c^* kann durch [12]

$$p_c^* = \sqrt{\frac{\frac{B_{c2}^2}{B_{\rho=0}^2} - 1}{\gamma^2 - 1}} \tag{5.4}$$

bestimmt werden. In Gleichung 5.4 liegt auch die Rechtfertigung für die Verwendung des 50 %-Kriteriums begründet. Für Proben in der Nähe der Perkolationsschwelle ($p_{MgB_2} \rightarrow p_c$) wird p_c^*=1 (siehe auch Gleichung 3.15 und Abb. 3.10). Deshalb muss nach Gleichung 5.4 $B_{c2}/B_{\rho=0}$ gleich der Anisotropie γ werden. Das ist am besten für das 50 %-Kriterium erfüllt, wie man in Abb. 5.8 sehen kann.



(a) $B_{c_2}/B_{\rho=0}$ (b) Anisotropie γ

Abbildung 5.8: Anisotropie ausgewertet nach Gleichung 5.3. Für das Midpoint-Kriterium erreichen γ und $B_{c2}/B_{\rho=0}$ annähernd den Gleichen Wert von 4.75 in der Nähe der Perkolationsschwelle.

Die kritischen Felder B_{c2} und $B_{\rho=0}$ wurden, wie schon erwähnt, bei einer Temperatur von 15 K ausgewertet, da dort deren Verlauf annähernd linear ist (siehe auch Abb. 5.7). In dem aus Gleichung 5.4 gefundenen Verlauf der reduzierten Perkolationsschwelle p_c^* konnte dann eine Kurve mit $p_c* = p_c/p_{MgB_2}$ gefittet werden. Über diesen Fit wurde die Perkolationsschwelle p_c bestimmt. Für die Besetzungswahrscheinlichkeit p_{MgB_2} muss hier der reale Volumsanteil zwischen MgB_2 und "Nicht-MgB_2" aus Gleichung 4.6 verwendet werden. Die Ausführung ist in Abb. 5.9 zu sehen. Dabei wurden einmal nur die Daten der Proben berücksichtigt, die "Zero-Resistivity" erreichten ($\rightarrow p_c = 0.245$) und einmal wurden alle Daten verwendet ($\rightarrow p_c = 0.258$).

Für die Perkolationsschwelle p_c ergibt sich somit ein Wert von ca. 0.25. Dieser entspricht in einem Modell mit Punktperkolation einem BCC-Gitter mit einer Koordinationszahl von 8, was wiederum nicht unrealistisch für ein ungeordnetes System ist.

$$\boxed{\text{Perkolationsschwelle } p_c: \quad \approx 0.25}$$

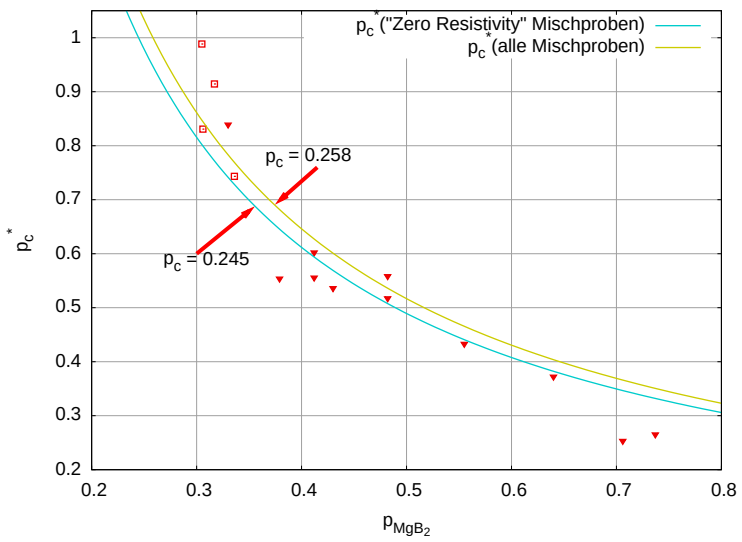


Abbildung 5.9: Fit der reduzierten Perkolationsschwelle zur Auswertung von p_c.

Als nächstes wurde der Transportexponent t, über den Zusammenhang des Konnektivitätskoeffizienten A_{con} mit dem Phononenanteil des Widerstandes $\Delta\rho_{spez}$, bestimmt. Es gilt $A_{con} \propto 1/\Delta\rho_{spez}$. In Abb. 5.10 wurde $1/\Delta\rho_{spez}$ der einzelnen Proben mit einer Funktion proportional zu $A_{con}(p_{MgB_2}, p_c) = ((p_{MgB_2} - p_c)/(1 - p_c))^t$ gefittet. Für p_c wurde der zuvor gefundene Wert von 0.25 verwendet.

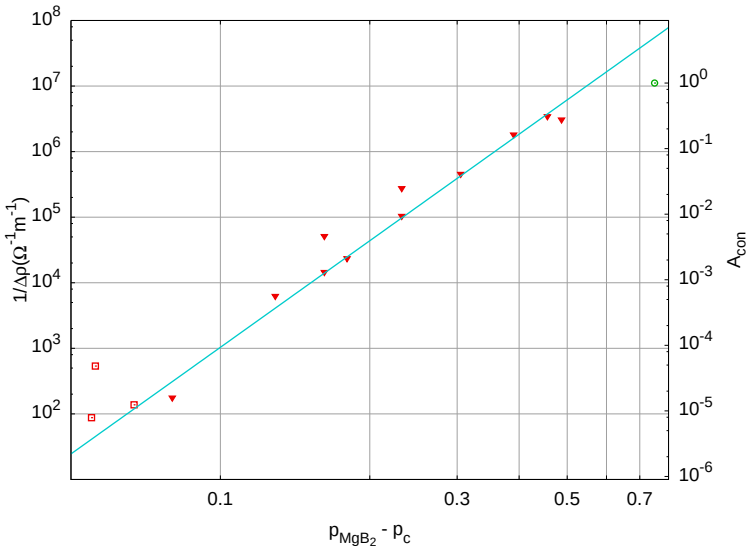


Abbildung 5.10: Auswertung des Transportexponenten über die Leitfähigkeit. Fitgerade mit p_c=0.25 und t=5.33

Es ergibt sich für den Transportexponenten t ein Wert von 5.33. Das ist ein unerwartet hoher Wert, da in verschiedenen theoretischen Modellen ein Exponenten von ≈ 2 errechnet wurde[10]. Es wurden jedoch schon früher in realen Systemen hohe Transportexponen-

ten [21][22][23] gefunden. Weiters gilt das universelle Verhalten der Perkolationstheorie nur in der Nähe von p_c, einem Bereich, der wie schon in Abschnitt 4.3 gezeigt wurde, bei unseren Proben nur schwer zu quantifizieren war. Eine andere Erklärung für den hohen Transportexponenten könnten normalleitende Tunnelströme sein, die ebenfalls den Transportexponeneten erhöhen [24]. Ob ein Fehler in der Auswertemethode vorlag, sollte durch Mangnetisierungsmessungen ausgeschlossen werden.

$$\boxed{\text{Transportexponent } t: \quad \approx 5.3}$$

5.4.2 Quantifizierung durch Magnetisierungsmessungen im VSM

Über die Magnetisierungsmessungen im VSM wurden die kritischen Ströme für die Proben der 2. Probenserie bestimmt. Abbildung 5.11 zeigt die berechneten kritischen Stromdichten. Für dichte Proben weit oberhalb von p_c und bei niedrigen Feldern fließen in der Probe vor allem makroskopische Ströme J_c^{macro}, die wie im Bean-Modell als konstant angenommen werden können. Das Bean-Modell versagt jedoch bei Proben in der Nähe der Perkolationsschwelle, d.h.: bei hohen Magnetfeldern oder niedrigem MgB_2-Volumsanteil. In diesem Fall dominieren mikroskopische Ströme J_c^{micro}, und unsere Berechnungen entsprechen nicht der Realität. Die mikroskopischen Ströme verlaufen dann in voneinander getrennten Clustern über viel kürzere Distanzen, die nicht bekannt sind. In Abb. 5.11 ist deutlich zu sehen, dass bei ca. 2-2.5 T J_c bei Proben mit hohem MgB_2-Anteil stark einbricht. Dies könnte ein Indiz für der Übergang von makroskopischen auf mirkroskopische Ströme sein. Eine Erklärung, warum dieser Übergang genau bei 2-2.5 T stattfindet, wäre, dass Körner mit der c-Ebene $\parallel \vec{B}$ in die normalleitende Phase übergehen. Dadurch wird der stromführende Querschnitt stark verkleinert. Die Probe mit 43 % ist isolierend und besitzt keinen durchgehenden Pfad, d.h.: es existieren in dieser Probe nur mikroskopische Ströme. Ein mögliches Szenario für Proben in der Nähe von p_c ist in Abb. 5.13 zu sehen.

Für die Auswertungen wurden nur Proben mit "Zero-Resistivity" verwendet sowie die erste isolierende Probe (43 %) unterhalb von p_c.

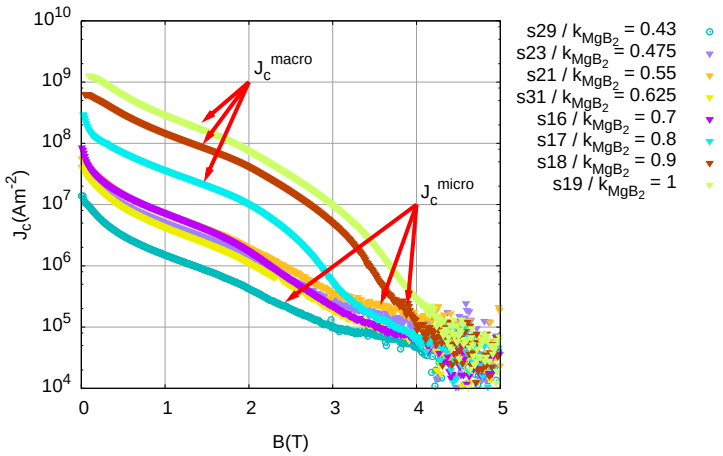


Abbildung 5.11: Berechnete Stromdichte durch Magnetisierungsmessungen im VSM bei 20 K.

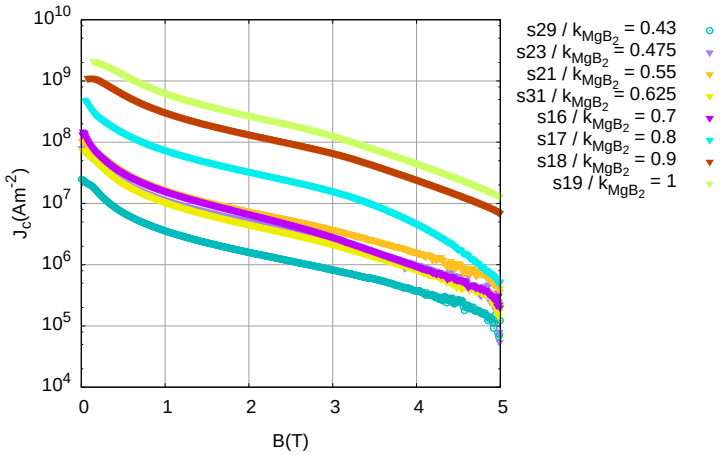
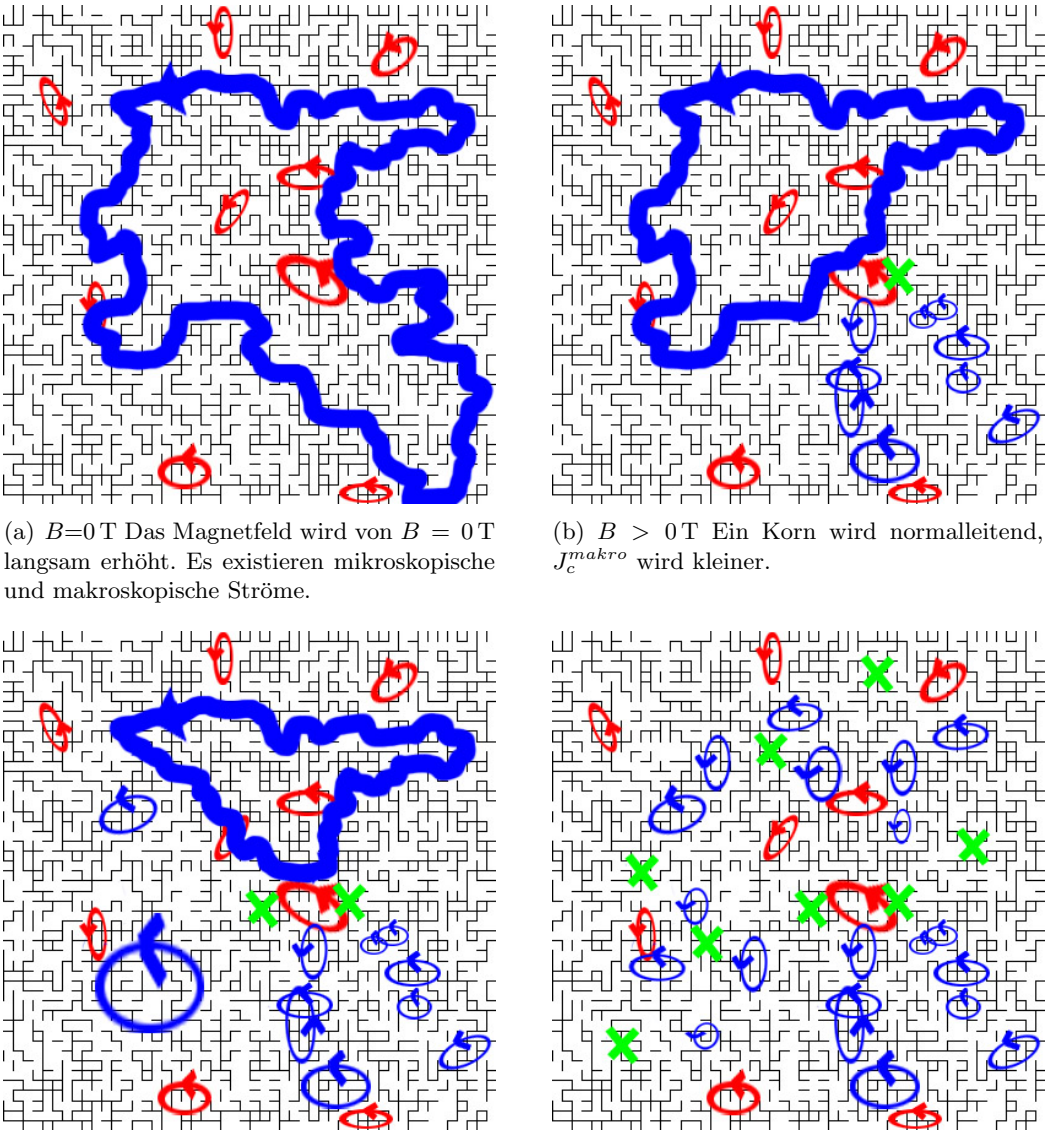


Abbildung 5.12: Berechnete Stromdichte durch Magnetisierungsmessungen im VSM bei 5 K.

Sowohl bei 5 K als auch bei 20 K ist zu sehen, dass schon eine Beimischung von 10 % MgO eine Verringerung der kritischen Stromdichte um den Faktor 2 bewirkt. Um die Stromdichten der Proben vergleichen zu können, kann nur ein Bereich verwendet werden, in dem der makroskopische Strom durch die Probe dominiert. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass bei $B \rightarrow 0\,\mathrm{T}$ Selbstfeldeffekte auftreten können. Aus diesem Grund wurden die kritischen Stromdichten bei 0.5 T ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abb. 5.14 zu sehen. Genauso, wie bei der Berrechnung des Transportkoeffizienten aus den Widerstandsmessungen, wurde ein Fit nach Gleichung 3.13 durch die Proben mit hohem MgB_2-Anteil durchgeführt. Die Perkolationsschwelle p_c wurde mit 0.25 vorgegeben. Daraus ergibt sich für den Transportexponenten t ein Wert von 5.40. Ein Vergleich mit dem Transportexponenten aus der Widerstandsmessung (t=5.33) zeigt, dass die Auswertung über den Phononenanteil des Widerstandes zu richtigen Ergebnissen für das Verhalten der kritischen Ströme in MgB_2-Mischproben führt.



(a) B=0 T Das Magnetfeld wird von $B = 0\,\mathrm{T}$ langsam erhöht. Es existieren mikroskopische und makroskopische Ströme.

(b) $B > 0\,\mathrm{T}$ Ein Korn wird normalleitend, J_c^{makro} wird kleiner.

(c) $B > 0\,\mathrm{T}$ Ein weiteres Korn wird normalleitend. J_c^{makro} kommt in die Größenordnung von J_c^{mikro}.

(d) $B >> 0\,\mathrm{T}$ Mehrere Körner sind normalleitend, der makroskopische Strom bricht zusammen.

Abbildung 5.13: Ein mögliches Szenario für die VSM-Messung

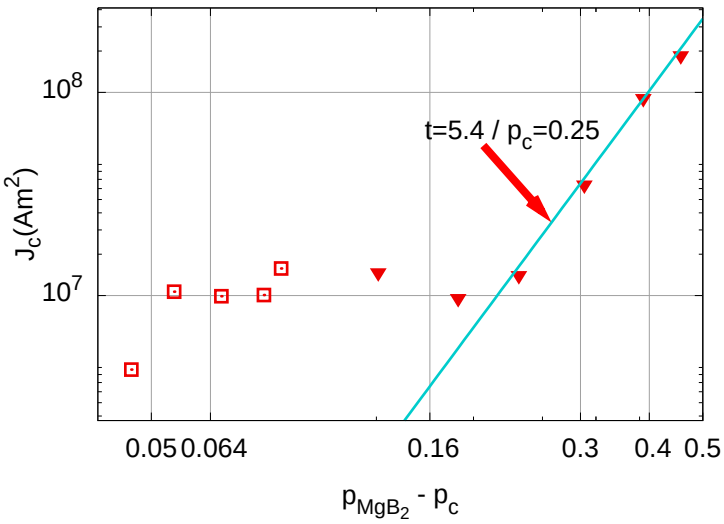


Abbildung 5.14: Verlauf der kritischen Stromdichte J_c aus den Magnetisierungsmessungen im VSM. Fitgerade mit p_c=0.25 und t=5.4

Anhang A

Probendaten

In diesem Kapitel sind die einzelnen Daten der Proben in tabellarischer Form angegeben.

Probe	k_{MgB_2}	m_{NP}(kg)	m_{NS}(kg)	Dicke (m)	ρ_{real}/ρ_{theo}	V_{MgB_2}/V_{ges}
s13	0.4	798e-6	783e-6	*	0.683	0.273
s29	0.43	788e-6	781e-6	2.7e-3	0.687	0.296
s20	0.5	780e-6	760e-6	*	0.684	0.336
s25	0.46	793e-6	775e-6	2.7e-3	0.689	0.317
s25v2	0.46	793e-6	775e-6	2.7e-3	0.689	0.317
s26	0.44	810e-6	799e-6	*	0.693	0.305
s30	0.45	793e-6	781e-6	*	0.679	0.306
s15	0.6	771e-6	753e-6	*	0.699	0.412
s15v2	0.6	771e-6	753e-6	*	0.699	0.412
s16	0.7	738e-6	718e-6	2.7e-3	0.688	0.482
s16v2	0.7	738e-6	718e-6	2.7e-3	0.688	0.482
s17	0.8	698e-6	674e-6	2.6e-3	0.694	0.555
s18	0.9	688e-6	668e-6	2.6e-3	0.712	0.640
s19	1	686e-6	664e-6	2.7e-3	0.706	0.706
s21	0.55	781e-6	768e-6	2.75e-3	0.688	0.379
s23	0.475	775e-6	778e-6	2.7e-3	0.694	0.330
s31	0.625	763e-6	750e-6	2.75e-3	0.689	0.430
s9	1	702e-6	707e-6	2.75e-3	0.737	0.737

Tabelle A.1: Probendaten

Probe	k_{MgB_2}	a(m)	b(m)	c(m)	m(5K)(emu)	m(30K)(emu)	χ_{AC}(5K)	χ_{AC}(5K)	D-Faktor
s13	0.4	1.55e-3	2.20e-3	0.9e-3	-2.026e-5	-1.588e-5	-0.11697	-0.09168	0.577
s29	0.43	2.5e-3	1e-3	0.7e-3	-1.462e-5	-1.199e-5	-0.146626	-0.12021	0.581
s20	0.5	2.8e-3	2.55e-3	0.9e-3	-8.756e-5	-7.550e-5	-0.197483	-0.17028	0.654
s25	0.46	1.6e-3	1.8e-3	1e-3	-2.791e-5	-2.374e-5	0	0	0.540
s25v2	0.46	0	0	0	0	0	0	0	
s26	0.44	1.7e-3	1.15e-3	0.75e-3	-1.494e-5	-1.274e-5	-0.189075	-0.16123	0.557
s30	0.45	1.65e-3	1.35e-3	0.85e-3	-1.855e-5	-1.591e-5	-0.185906	-0.15943	0.547
s15	0.6	2.2e-3	2.7e-3	1.5e-3	-3.228e-4	-2.982e-4	-0.71325	-0.6589	0.53
s15v2	0.6	0	0	0	0	0	-0.71325	-0.6589	*Dicke
s16	0.7	2.6e-3	2.6e-3	1.55e-3	-4.033e-4	-3.96e-4	-0.74487	-0.7314	0.538
s16v2	0.7	0	0	0	0	0	-0.74487	-0.7314	
s17	0.8	2.4e-3	2.5e-3	1.35e-3	-3.601e-4	-3.563e-4	-0.83054	-0.821778	0.554
s18	0.9	1.5e-3	2.6e-3	3.6e-3	-2.453e-4	-7.209e-4	-0.3103	-0.9119	0.576
s19	1	1.5e-3	2.62e-3	3.0e-3	-5.917e-4	-5.870e-4	-0.92497	-0.91763	0.56
s21	0.55	3.3e-3	2.7e-3	1.5e-3	-5.132e-4	-4.148e-4	-0.6868	-0.55512	0.573
s23	0.475	1.5e-3	1.7e-3	1.45e-3	-4.034e-5	-3.477e-5	-0.251807	-0.217038	0.449
s31	0.625	0	0	0	0	0	0	0	0
s9	1	2.80e-3	2.8e-3	1.75e-3	-6.227e-4	-6.137e-4	-0.89734	-0.88437	0.528

Tabelle A.2: Daten der Magnetisierungsmessungen im SQUID

Probe	k_{MgB_2}	x(m)	y(m)	l(m)	U(40K)(V)	U(300K)(V)	I(A)	ρ_{spez}(40K)($\mu\Omega$cm)	ρ_{spez}(300K)($\mu\Omega$cm)	Offset(V)
s13	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
s29	0.43	0	0	0	0	0	0	0	0	0
s20	0.5	1.60e-3	1.40e-3	3.60e-3	-2.5e-6	-4.298e-6	5e-7	311e3	535e3	4e-7
s25	0.46	1.50e-3	1.25e-3	3.05e-3	2.95e-6	6.502e-6	3e-7	615e3	1.35e6	2e-7
s25v2	0.46	1.45e-3	1.20e-3	0.60e-3	-3.03e-6	5.797e-6	2.5e-6	351e3	672e3	0
s26	0.44	1.55e-3	1.15e-3	2.10e-3	-1.565e-6	-2.91e-6	1e-7	1.32e6	2.47e6	4e-7
s30	0.45	2.10e-3	0.925e-3	1.7e-3	-2.8231e-6	-3.313e-6	300e-9	1.08e6	1.26e6	5e-7
s15	0.6	2.65e-3	1.3e-3	3.00e-3	-2.251e-6	3.943e-6	10e-6	2.59e3	4.53e3	0
s15v2	0.6	2.80e-3	1.60e-3	3.15e-3	3.1709e-6	-8.0032e-6	100e-6	4.51e3	11.4e3	0
s16	0.7	2.6e-3	1.3e-3	3.50e-3	5.775e-7	-1.7025e-6	0.3e-3	186	548	0
s16v2	0.7	2.70e-3	1.60e-3	3.1e-3	2.0061e-6	5.448e-6	500e-6	559	1.52e3	0
s17	0.8	2.50e-3	1.5e-3	3.60e-3	9.294e-7	3.033e-6	1e-3	96.8	316	0
s18	0.9	2.45e-3	1.60e-3	3.6e-3	2.095e-6	-7.151e-6	10e-3	22.8	77.9	0
s19	1	2.60e-3	1.50e-3	3.7e-3	-1.035e-6	3.785e-6	10e-3	10.9	39.9	0
s21	0.55	2.70e-3	1.20e-3	3.70e-3	2.21e-6	-5.301e-6	17e-6	11.4e3	27.3e3	0
s23	0.475	1.50e-3	1.25e-3	3.70e-3	-3.168e-6	6.519e-6	3e-7	535e3	1.10e6	0
s31	0.625	2.70e-3	1.60e-3	3.5e-3	-2.327e-6	-5.7647e-6	100e-6	2.87e3	7.12e3	0
s9	1	2.75e-3	1.60e-3	3.5e-3	-6.870e-7	3.272e-6	10e-3	8.63	41.13	0

Tabelle A.3: Daten aus der Widerstandsmessung im 17T-Kryostaten.

Probe	MgB2 %	x	y	z	V	$J_c(5K, 0.5T)$	$J_c(5K, 1T)$	$J_c(20K, 0.5T)$
s19zxy	70,6	2,70	1,60	0,35	1,51200E-09	1,39246E+09	6,94012E+08	6,77806E+08
s18zxy	64	2,45	1,65	0,35	1,41488E-09	6,59807E+08	3,36217E+08	3,29966E+08
s17zxy	55,5	2,55	1,55	0,45	1,77863E-09	1,55175E+08	8,12648E+07	7,76218E+07
s16zxy	48,2	2,70	1,65	0,50	2,22750E-09	3,40504E+07	1,73492E+07	1,59785E+07
s31zxy	43	2,35	1,55	0,45	1,63913E-09	2,31830E+07	1,15171E+07	9,97326E+06
s21zxy	37,9	1,60	1,50	0,35	8,40000E-10	3,57123E+07	1,81195E+07	1,61771E+07
s20zxy	33,6	1,25	1,00	0,25	3,12500E-10	3,82780E+07	1,94359E+07	1,71026E+07
s23zxy	33	1,50	1,30	0,50	9,75000E-10	2,45303E+07	1,24689E+07	1,13127E+07
s25zxy	31,7	1,50	1,25	0,30	5,62500E-10	2,40292E+07	1,22239E+07	1,07728E+07
s30zxy	30,6	2,00	0,95	0,40	7,60000E-10	2,94688E+07	1,48437E+07	1,31499E+07
s26zxy	30,5	1,35	1,08	0,50	7,29000E-10	2,59457E+07	1,30728E+07	1,14265E+07
s29zxy	29,6	2,70	1,65	0,55	2,45025E-09	7,73880E+06	3,91517E+06	3,38353E+06
s19zyx	70,6	2,70	1,60	0,35	1,51200E-09	1,35288E+09	6,77142E+08	6,53965E+08
s19xzy	70,6	2,70	1,60	0,35	1,51200E-09	2,15544E+09	1,02316E+09	9,96437E+08
s19yzx	70,6	2,70	1,60	0,35	1,51200E-09	1,64007E+09	7,87335E+08	7,64665E+08

Probe	DM(5K, 0.5T)	DM(5K, 1T)	DM(20K, 0.5T)	Mn(5K, 0.5T)	Mn(5K, 1T)	Mn(20K, 0.5T)
s19zxy	8,90138E+05	4,46515E+05	4,30141E+05	6,30409E+05	3,16229E+05	3,04632E+05
s18zxy	4,16671E+05	2,13576E+05	2,11753E+05	3,25524E+05	1,66856E+05	1,65432E+05
s17zxy	9,59727E+04	5,02804E+04	4,77720E+04	8,64619E+04	4,52977E+04	4,30379E+04
s16zxy	2,24290E+04	1,13987E+04	1,04440E+04	2,32666E+04	1,18244E+04	1,08340E+04
s31zxy	1,39554E+04	6,96540E+03	6,05725E+03	1,62272E+04	8,09930E+03	7,04331E+03
s21zxy	1,84897E+04	9,34533E+03	8,27734E+03	2,43927E+04	1,23289E+04	1,09200E+04
s20zxy	1,41027E+04	7,08753E+03	6,26731E+03	2,09861E+04	1,05469E+04	9,32635E+03
s23zxy	1,13159E+04	5,75466E+03	5,18941E+03	1,71452E+04	8,71918E+03	7,86274E+03
s25zxy	1,08475E+04	5,50052E+03	4,88589E+03	1,71097E+04	8,67590E+03	7,70645E+03
s30zxy	1,18774E+04	5,94237E+03	5,23366E+03	1,94076E+04	9,70976E+03	8,55174E+03
s26zxy	1,02479E+04	5,19118E+03	4,51275E+03	1,67998E+04	8,51012E+03	7,39795E+03
s29zxy	5,04967E+03	2,57055E+03	2,22508E+03	8,52985E+03	4,34214E+03	3,75859E+03
s19zyx	8,62358E+05	4,34805E+05	4,19387E+05	6,10735E+05	3,07936E+05	2,97016E+05
s19xzy	3,84254E+05	1,67826E+05	1,67087E+05	2,72135E+05	1,18857E+05	1,18333E+05
s19yzx	2,92703E+05	1,32265E+05	1,30274E+05	2,07297E+05	9,36719E+04	9,22620E+04

Tabelle A.4: Daten aus der VSM-Messung

Literaturverzeichnis

[1] H. Ibach and H. Lüth, *Festkörperphysik* (Springer Verlag, 2001).

[2] H. W. Weber, Vorlesungsunterlagen VO Supraleitung.

[3] Alfa Aesar, Sicherheitsdatenblatt Magnesium boride, 2008.

[4] J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, and S. Short, Phys. Rev. B **63**, 224522 (2001).

[5] C. Buzea and T. Yamashita, Superconductor Science and Technology **14**, R115 (2001).

[6] H. J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M. L. Cohen, and S. G. Loule, Nature **418**, 758 (2002).

[7] M. Eisterer, Superconductor Science and Technology **20**, R47 (2007).

[8] Alfa Aesar, Sicherheitsdatenblatt Magnesium oxide, 2008.

[9] Brevier Technische Keramik, 2008.

[10] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (CRC Press LLC, 2000).

[11] M. Eisterer, K. R. Schöppl, H. W. Weber, M. D. Sumption, and M. Bhatia, IEEE Trans. Appl. Supercond. **17**, 2814 (2007).

[12] M. Eisterer, C. Krutzler, and H. Weber, J. Appl. Phys. **98**, 033906 (2005).

[13] H. Weber and O. Hittmair, *Supraleitung* (Verlag Karl Thiemig - München, 1979).

[14] M. Drosg, *Der Umgang mit Unsicherheiten - Ein Leitfaden zur Fehleranalyse* (Springer Verlag, 2006).

[15] N. Bercin, Projektarbeit Hochtemperatursupraleiter, 2008.

[16] R. G. Anjana Asthana, Chandra Shekar and O. N. Srivastava, Journal of Physics D: Applied Physics **36**, 2165 (2003).

[17] X. X. Xi *et al.*, Superconductor Science and Technology **15**, 451 (2002).

[18] K. Langer-Hansel, Projektarbeit Experimentelle Tieftemperaturphysik, 2008.

[19] S. Sorta, Magnetisierungsmessungen an MgB2 - MgO Mischproben, Projektarbeit, 2008.

[20] M. Zehetmayer, *Anisotropic magnetic properties of superconducting MgB_2 and $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ single crystals*, PhD thesis, TU Wien, 2003.

[21] V. Grinenko, E. P. Krasnoperov, V. A. Stoliarov, A. A. Bush, and B. P. Mikhajlov, Solid State Comm. **138**, 461 (2006).

[22] S.-I. Lee, S. Yi, T. W. Noh, X.-D. Chen, and J. R. Gaines, Phys. Rev. B **34**, 6719 (1986).

[23] S. Vionnet-Menot, C. Grimaldi, T. Maeder, S. Strässler, and P. Ryser, Phys. Rev. B **71**, 064201 (2005).

[24] N. Johner, C. Grimaldi, I. Balberg, and P. Ryser, Phys. Rev. B **77**, 174204 (2008).

Abbildungsverzeichnis

3.1 Meissner-Ochsenfeld-Effekt. Quelle: [1] 5
3.2 (b),(c) Quelle: [2] 6
3.3 Magnetische Eigenschaften eines Typ-II-Supraleiters. Quelle: [2] 8
3.4 Einheitszelle von MgB_2. Quelle: [5]. 10
3.5 Fermifläche und zugehörige Energielücke in MgB_2. Quelle: [6] 11
3.6 Das obere kritische Feld. Quelle: [7] 11
3.7 Die zwei verschiedenen Arten von Perkolation 13
3.8 Darstellung einer Kantenperkolation in zwei Dimensionen mit Perkolationswahrscheinlichkeit p=0,51 14
3.9 Leitfähigkeit Σ mit einem Transportexponenten $t > 1$. Die strichlierte Linie zeigt die Perkolationswahrscheinlichkeit ohne Berücksichtigung der "toten Enden" $t < 1$. Quelle: [10] 15
3.10 Illustration von Gleichung 3.15 16
3.11 Das Verhalten des Konnektivitätskoeffizienten A_{con}. Der Transportexponent t beschreibt wie "schnell" sich der Konnektivitätskoeffizient der Perkolationsschwelle p_c nähert. 17
3.12 Prinzip einer Vierpunkt-Widerstandsmessung mit einer Stromquelle. R... Probenwiderstand, r... Leitungswiderstand 18

4.1 Bilder von der ersten Probenserie 22
4.2 Schematische Darstellung der Vorrichtung zur Oberflächen glättung 22
4.3 Dichtegradient beim uniaxialen Pressen. Quelle: Verband der Keramischen Industrie[9] 23
4.4 Heizkurve des Sintervorgangs. Details der Messung in Abschnitt 4.1.4. 24
4.5 Skizze der Einzelproben im Vergleich mit der ganzen Tablette. Rot: Probe für Magnetisierungsmessungen im 1T - SQUID; Grün: Probe für die Widerstandsmessung; Blau: Probe für Magnetisierungsmessungen im VSM 25
4.6 Mögliche mikroskopische Bruchstellen in den Proben. 25
4.7 Dichte und realer Volumsanteil. Die Gerade wurde durch die Punkte mit Zero-Resistivity gefittet. □...Proben mit resistivem Offset, ▽...Proben mit Zero-Resistivity 27

4.8 Messaufbau zur Temperaturbestimmung des Sintervorgangs. Die grünen Verbindungen sind die Ausgleichsleitungen der Thermoelemente. Die orangenen Verbindungen bezeichnen normale Cu-Kabel. Die schwarzen Verbindungen stellen IEEE-Busverbindungen dar. 28
4.9 Vierpunkt-Widerstandsmessung im 17T-Kryostaten. 29
4.10 Endlicher Widerstand und Rauschen bei Proben in der Nähe der Perkolationsschwelle 30
4.11 Auswertekriterien bei der Widerstandsmessung 31

5.1 Suszeptibilitätsmessung im SQUID. ◯...isolierende Proben, □...Proben mit resistivem Offset, ▽...Proben mit Zero-Resistivity 33
5.2 Suszeptibilitätsmessung im SQUID. ◯...isolierende Proben, □...Proben mit resistivem Offset, ▽...Proben mit Zero-Resistivity 34
5.3 Sprungtemperaturen ◯...isolierende Proben, □...Proben mit resistivem Offset, ▽...Proben mit Zero-Resistivity 35
5.4 Abhängigkeit der Übergangstemperatur von den Probeneigenschaften 36
5.5 Widerstandsmessung bei Raumtemperatur und bei 40 K. □...Proben mit resistivem Offset, ▽...Proben mit Zero-Resistivity 37
5.6 Aus den Widerstandsmessungen abgeleitete Daten in Abhängigkeit von den Mischverhältnissen k_{MgB_2}. 38
5.7 Kritische Felder 39
5.8 Anisotropie ausgewertet nach Gleichung 5.3. Für das Midpoint-Kriterium erreichen γ und $B_{c2}/B_{\rho=0}$ annähernd den Gleichen Wert von 4.75 in der Nähe der Perkolationsschwelle. 40
5.9 Fit der reduzierten Perkolationsschwelle zur Auswertung von p_c. 41
5.10 Auswertung des Transportexponenten über die Leitfähigkeit. Fitgerade mit p_c=0.25 und t=5.33 41
5.11 Berechnete Stromdichte durch Magnetisierungsmessungen im VSM bei 20 K. . 42
5.12 Berechnete Stromdichte durch Magnetisierungsmessungen im VSM bei 5 K. . 43
5.13 Ein mögliches Szenario für die VSM-Messung 44
5.14 Verlauf der kritischen Stromdichte J_c aus den Magnetisierungsmessungen im VSM. Fitgerade mit p_c=0.25 und t=5.4 45

Tabellenverzeichnis

3.1 Ausgewählte Eigenschaften für Magnesiumdiborid 9
3.2 Ausgewählte Eigenschaften für Magnesiumoxid 12
3.3 Perkolationsschwellen p_c für verschiedene Gittertypen 14

4.1 Proben des Optimierungsprozesses (1. Probenserie) 23

A.1 Probendaten 47
A.2 Daten der Magnetisierungsmessungen im SQUID 48
A.3 Daten aus der Widerstandsmessung im 17T-Kryostaten. 49
A.4 Daten aus der VSM-Messung 50