Marko Herrmann

Einfluss von Präparation und Dotierung auf die supraleitenden Eigenschaften in mechanisch legiertem Magnesiumdiborid

Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Einfluss von Präparation und Dotierung auf die supraleitenden Eigenschaften in mechanisch legiertem Magnesiumdiborid

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Marko Herrmann
geboren am 22.04.1979 in Dresden

an der
der Fakultät Maschinenwesen
der Technischen Universität Dresden
2009

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar.
1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2009
Zugl.: (TU) Dresden, Univ., Diss., 2009

978-3-86955-010-7

Eingereicht am: 2. Dezember 2008

Tag der Verteidigung: 17. April 2009

1. Gutachter: Prof. L. Schultz
2. Gutachter: Prof. J. Eckert
3. Gutachter: Dr. W. Goldacker

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2009
Gedruckt auf saürefreiem Papier

978-3-86955-010-7

Inhaltsverzeichnis

1 MgB_2 – bekanntes Material, neuer Supraleiter 1

2 Eigenschaften von Magnesiumdiborid und Grundlagen der Supraleitung 5
2.1 Das Stoffsystem Mg-B . . . 6
2.2 Kristallographische Eigenschaften . . . 7
2.3 Bandstruktur und Zweiband-Supraleiter . . . 7
2.4 Grundlagen der Supraleitung . . . 8
2.4.1 Phasendiagramm der Typ-II Supraleitung . . . 8
2.4.2 Die Shubnikov-Phase . . . 9
2.4.3 Phasengrenzenergie . . . 10
2.4.4 Flussschlauchverankerung . . . 11

3 Probenpräparation und Charakterisierungsverfahren 17
3.1 Mechanisches Legieren . . . 18
3.1.1 Grundlagen . . . 18
3.1.2 Verwendete Mahlparameter . . . 21
3.1.3 Eigenschaften von mechanisch legiertem MgB_2-Pulver . . . 21
3.2 Phasenbildung und -zusammensetzung . . . 24
3.2.1 Pulverkompaktierung . . . 24
3.2.2 Thermische Analyse mittels Kalorimetrie . . . 25
3.2.3 Charakterisierung mittels Röntgenstrahlung . . . 26
3.2.4 Chemische Analyse . . . 28
3.3 Untersuchung der Mikrostruktur . . . 29
3.3.1 Lichtmikroskopie . . . 29
3.3.2 Elektronenmikroskopie . . . 29
3.4 Elektrische Transporteigenschaften . . . 31
3.4.1 Transportmessungen am PPMS . . . 31
3.4.2 Testardi–Korrelation und Rowell–Analyse . . . 32
3.4.3 Transportmessungen an Bandproben . . . 33
3.5 Magnetisierungsmessung an Massivproben . . . 34

4 Einfluss der Präparation 37
4.1 Variation der Ausgangszusammensetzung . . . 38
4.1.1 Strukturelle Charakterisierung der mechanisch legierten Pulver . . . 38
4.1.2 Strukturelle Charakterisierung der Massivproben . . . 42
4.1.3 Elektrische Transporteigenschaften . . . 46
4.1.4 Magnetische Eigenschaften und kritische Stromdichte . . . 50
4.1.5 Zusammenfassung . . . 51

4.2 Qualität der Borpulver 52
4.2.1 Charakterisierung der Borpulver 52
4.2.2 Mechanisch legierte Precursoren 55
4.2.3 Heißgepresste Massivproben 58
4.2.4 Zusammenfassung 65

5 Dotierung mit Kohlenstoff 67
5.1 Charakteristika der Kohlenstoffzusätze 71
5.2 Phasenbildung und Mikrostruktur 72
5.3 Tatsächlicher Kohlenstoffgehalt: Addition oder Substitution? 81
5.4 Elektrische Transporteigenschaften 85
5.4.1 Spezifischer Widerstand 85
5.4.2 Kritische Temperatur 88
5.4.3 Irreversibilitätsfeld und oberes kritisches Feld 91
5.5 Kritische Stromdichte 95
5.6 Wirkmechanismus: gesteigertes Pinning oder erhöhtes H_{c2}? 98
5.7 Zusammenfassung 100

6 MgB_2-Einkernleiter mit nanostrukturiertem Kohlenstoff 103
6.1 Das Pulver-im-Rohr Verfahren (PIT) 104
6.2 Leiterpräparation 107
6.3 Phasenbildung 108
6.4 Mikrostruktur 109
6.5 Elektrische Transporteigenschaften 111
6.6 Zusammenfassung 116

7 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick 119

Literaturverzeichnis 125

Veröffentlichungen und Patente 140

Danksagung 143

Kapitel 1

MgB_2 – bekanntes Material, neuer Supraleiter

„Auch wenn MgB_2 nicht der heilige Gral der angewandten Supraleitung ist, so hat dieses Material zum jetzigen Zeitpunkt das Potential wichtige Anwendungen zu realisieren.“

P. Komarek

Die Entdeckung der Supraleitung in Magnesiumdiborid durch Nagamatsu *et al.* [Nag01] im Jahr 2001 überraschte die wissenschaftliche Gemeinschaft nachhaltig. Diese intermetallische Phase mit vergleichsweise simpler, hexagonaler Struktur zeigt mit 39 K die bislang höchste Sprungtemperatur für binäre Systeme.

Viel erstaunlicher ist jedoch die Tatsache, dass es sich bei MgB_2 keineswegs um eine bis dato unbekannte Verbindung handelte. Schon 1953 entdeckten Russell *et al.* [Rus53] die Existenz von MgB_2 im Rahmen einer röntgenographischen Untersuchung am Magnesium-Bor-System.

Es dauerte weitere 50 Jahre bis die Entdeckung der Supraleitung in Magnesiumdiborid einen erneuten Ansturm des Interesses auf dem Gebiet der Tieftemperatursupraleitung entfachte, in dessen Folge eine Vielzahl von Verbindungen mit ähnlicher Struktur untersucht wurde, die allerdings hinter den Eigenschaften von MgB_2 zurückblieben [Buz01].

Zeitnah wurde der Einsatz von MgB_2-Bandleitern für technische Anwendungen diskutiert und erste Möglichkeiten der Herstellung demonstriert [Jin01, Buz01, Glo01, Gol01, Gra01]. Gegenüber der Präparation von dünnen Schichten [Eom01, Kom02] und alternativen Ansätzen zur Herstellung von MgB_2-Filamenten über eine Mg-Diffusion in Bordrähten [Can01, Wil05] hat sich die Pulver-im-Rohr-Technologie als Standardmethode für die Leiterherstellung etabliert [Buz01, Flü03]. Dieses bereits von der Herstellung anderer Supraleiter, wie z. B. BSCCO oder Nb_3Sn, bekannte Verfahren befindet sich derzeit auf einem technologisch sehr ausgereiften Stand, so dass für die Produktion von MgB_2-Leitermaterialien im km-Maßstab keine grundlegenden Probleme bestehen [Lar01a].

Es stellt sich also die Frage, ob MgB_2 auf dem wachsenden Markt der angewandten Supraleitung eine zentrale Rolle einnehmen kann, oder nur ein Nischenprodukt darstellt [Iwa06]. Momentan werden MgB_2-Leitermaterialien sowohl in kleineren Anwendungen, z.B. als Stromzuführung am Röntgenspektrometer des japanischen Suzaku-Satelliten oder Füllstandssensoren für Tanks mit flüssigem Wasserstoff [Sch06b], als auch im größeren Maßstab als Spulenmaterial in Magnetresonanztomographen [Mod08] eingesetzt. Um erfolgreich zu sein, müssen MgB_2-Leiter in erster Linie das Potential aufweisen, die derzeit angewandten Tieftemperatursupraleiter auf Nb-Basis ersetzen und darüber hinaus mit den Hochtemperatursupraleitern, z. B. BSCCO und YBCO konkurrieren zu können. Dies kann auf der Basis von anwendungsspezifischen Eigenschaften und/oder unter ökonomischen Aspekten geschehen [Xu08].

Erste Vorteile von MgB_2 gegenüber anderen Supraleitern liegen in den geringen Materialkosten und der technologisch einfachen Herstellung. Die daraus erwachsende ökonomische Attraktivität wiegt gleichzeitig den geringen Mehraufwand der erhöhten Kühlkosten gegenüber den Hochtemperaturmaterialien auf. Darüber hinaus können Anwendungen mit MgB_2-Bandleitern im Temperaturbereich zwischen 15 und 25 K betrieben werden. Der damit

verbundene Einsatz von Kältemaschinen stellt einen weiteren Vorteil gegenüber den bislang angewandten Supraleitern auf Nb-Basis dar und verringert den Verbrauch von kryogenen Flüssigkeiten [Gur04, Xu08]. Die vergleichsweise große Kohärenzlänge macht MgB_2 weitestgehend unempfindlich für das in einigen Hochtemperatursupraleitern, z. B. YBCO, auftretende *weak-link* Verhalten an Korngrenzen [Lar01b, Flü03].

Nachteilig wirkt sich die in MgB_2 aufgrund des schichtartigen Aufbaus auftretende Anisotropie der kritischen Felder aus ($H_{c2}^{\parallel}$ / $H_{c2}^{\perp} \approx 5$ – 6). Zwar ist diese im Vergleich zu einigen Hoch-T_c-Materialien ($H_{c2}^{\parallel}$ / $H_{c2}^{\perp} > 20$) deutlich geringer, dennoch kann reines MgB_2 ($H_{c2}^{\perp} \approx 3{,}5$ T, $H_{c2}^{\parallel} \approx 18$ T) nicht als Konkurrenz zu den existierenden isotropen Hochfeld-Supraleitern NbTi ($T_c = 10$ K, $H_{c2}(4{,}2\text{ K}) = 10$ T) und Nb_3Sn ($T_c = 18$ K, $H_{c2}(4{,}2\text{ K}) = 28$ T) angesehen werden [Gur04].

Um das supraleitende Material MgB_2 in einen für Anwendungen nutzbaren technischen Leiter zu überführen, ist es notwendig, neben den kritischen Feldern auch die Stromtragfähigkeit des Materials zu verbessern. Durch das gezielte Einbringen von Streuzentren besteht die Möglichkeit, die supraleitenden Eigenschaften von MgB_2 deutlich zu steigern [Gur04]. Existierende Prototypen, u. a. in Form von Spulen, Strombegrenzern und allen voran der erste Magnetresonanztomograph in offener Bauweise, belegen das große Potential dieses Werkstoffes, aus dem gleichzeitig die Motivation der durchgeführten Untersuchungen erwächst. „Auch wenn MgB_2 nicht der heilige Gral der angewandten Supraleitung ist, so hat dieses Material zum jetzigen Zeitpunkt das Potential wichtige Anwendungen zu realisieren“ [Kom08].

Die vorliegende Arbeit, die im Rahmen des von der Europäischen Union geförderten HIPERMAG-Projektes zur Entwicklung und Verbesserung von MgB_2-Bandleitern entstanden ist, untersucht sowohl den Einfluss der Präparation, als auch eine mögliche Steigerung der supraleitenden Eigenschaften durch kohlenstoffhaltige Dotierungen. Ziel ist es, die auftretenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen genauer aufzuklären und dieses Wissen für eine weitere Verbesserung der Eigenschaften nutzbar zu machen.

Ausgehend von einer kurzen Vorstellung des Mg-B-Stoffsystems, sowie der Kristallographie und Bandstruktur von MgB_2 werden in Kapitel 2 grundlegende Aspekte der Typ-II Supraleitung dargelegt. Kapitel 3 ist der Probenpräparation und den verwendeten Charakterisierungsverfahren gewidmet, wobei genauer auf die Grundlagen des Mechanischen Legierens eingegangen wird und generelle Eigenschaften der damit hergestellten Pulver vorgestellt werden. Resultate zum Einfluss der Präparation auf die Eigenschaften von MgB_2 werden in Kapitel 4 untersucht, wobei die Schwerpunkte auf der Stöchiometrie der Einwaage und der Qualität der verwendeten Bor-Pulver liegen. Die Auswirkungen der Zugabe von Kohlenstoff zur Ausgangszusammensetzung sind Gegenstand von Kapitel 5. Die Übertragung dieser Ei-

genschaften auf die Präparation von C-dotierten MgB_2-Bandleitern schließt sich in Kapitel 6 an. Kapitel 7 fasst die erhaltenen Untersuchungsergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf aktuelle Fragestellungen.

Kapitel 2

Eigenschaften von Magnesiumdiborid und Grundlagen der Supraleitung

---

In diesem Kapitel werden zuerst die grundlegenden Eigenschaften von Magnesiumdiborid bezüglich der Kristall- und Elektronenstruktur vorgestellt. Anschließend wird ein kurzer Einblick in spezielle Aspekte der Grundlagen des supraleitenden Zustandes gegeben. Diese beschäftigen sich hauptsächlich mit der bei Supraleitern II. Art auftretenden Shubnikov-Phase und der für die Anwendung von MgB_2 besonders wichtigen Verankerung von Flussschläuchen.

2.1 Das Stoffsystem Mg-B

Wie aus dem Gleichgewichtsphasendiagramm hervorgeht, handelt es sich bei Magnesiumdiborid um eine sogenannte Strichphase, also eine intermetallische Phase mit extrem schmalem Existenzbereich hinsichtlich einer Variation der Stöchiometrie (Abb. 2.1). Bisherige Untersuchungen der MgB_2-Phase an Ein- und Polykristallen [Hin02, Mor02, Ser01] ergaben eine mögliche Toleranz von bis zu 5% Mg-Leerstellen gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung von 33,3 At.-% Magnesium und 66,7 At.-% Bor. Aufgrund der starken Bindungszustände innerhalb der Borschichten ist ein Bordefizit nicht zu erwarten [Mor02].

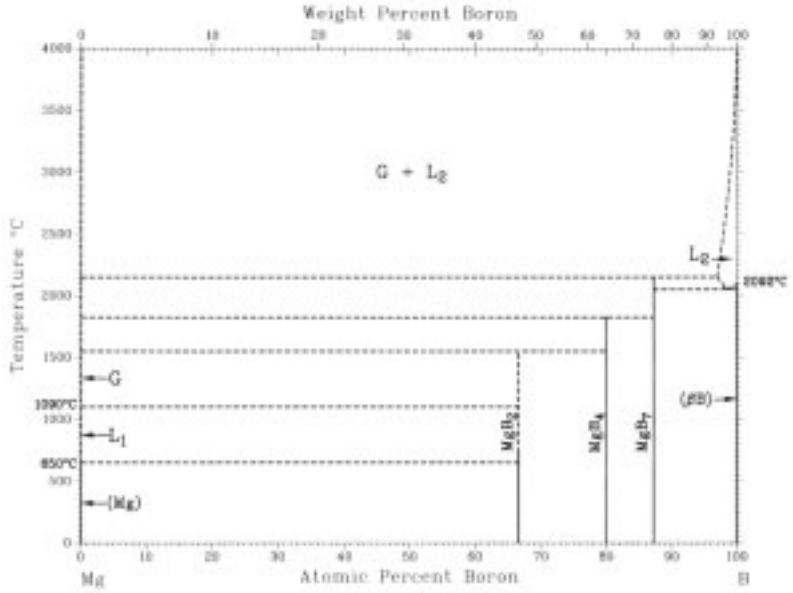


Abb. 2.1: Gleichgewichtsphasendiagramm des Stoffsystems Mg–B [Mas90].

Auf Abweichungen der Zusammensetzung von der exakten Stöchiometrie reagiert das Mg-B-System mit der Bildung von Sekundärphasen [Hin02, Liu01]. Im Falle von Mg-Überschuss liegt reines Magnesium als Nebenphase vor. Unterhalb von 1545°C (p = 101,3 kPa) steht die MgB_2-Phase mit festem (T < 650°C), flüssigem (650°C < T < 1090°C) und gasförmigem Magnesium (1090°C < T) im Gleichgewicht [Mas90, Liu01]. Bei Temperaturen oberhalb von 1545°C zerfällt es in höhere Boride und Magnesiumdampf.

Bei einem überstöchiometrischen Angebot an Bor wird die Bildung einer Vielzahl höherer Boride beobachtet (Abb. 2.1). Neben den verzeichneten borreichen Phasen MgB_4 und MgB_7 wurde ebenfalls über die Entdeckung weiterer Boride wie z. B. MgB_6, MgB_9 oder MgB_{12} berichtet [Mar55]. Während die ersten Beiden bis heute nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnten, ist die Existenz von MgB_{12} und MgB_{20} mehrfach belegt [Bru02b, Sch06c, Pri07].

2.2 Kristallographische Eigenschaften

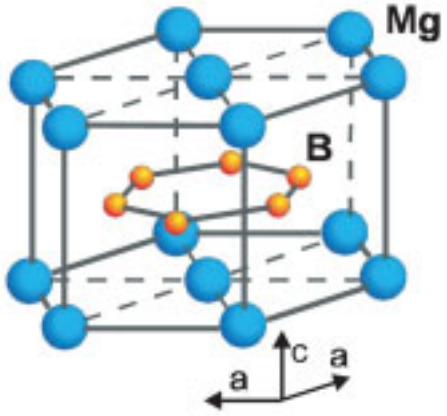


Abb. 2.2: Hexagonale AlB_2-Struktur von MgB_2 [Buz01].

Magnesiumdiborid kristallisiert in der hexagonalen AlB_2-Struktur in der Raumgruppe P6/mmm mit den Gitterparameter a = b = 0,3085 nm und c = 0,3523 nm [Vil91, Buz01]. Es weist eine entlang der c-Achse abwechselnde Schichtfolge der Atomsorten auf (Abb. 2.2). Dabei bilden die B-Atome in der ab-Ebene eine Bienenwabenstruktur aus planaren kantenverknüpften Sechsringen, ähnlich der C-Atome des Graphits. Unter- und oberhalb der benzolartigen Ringzentren sind die Mg-Atome angeordnet.

2.3 Bandstruktur und Zweiband-Supraleiter

Obwohl die Bor-Ebenen des MgB_2 isoelektronisch zu den C-Schichten des Graphit aufgebaut sind, also über ein ausgedehntes π-Elektronensystem mit sp^2-Hybridorbitalen verfügen, ergeben sich aus der kristallographischen Anordnung und den auftretenden Bindungsverhältnissen im MgB_2 völlig unterschiedliche elektrische Eigenschaften [Köh01].

Magnesiumdiborid weist gegenüber dem nicht-supraleitenden Graphit eine deutlich stärker ausgeprägte dreidimensionale Bandstruktur auf [Sou03]. Aus der Schichtstruktur ergibt sich eine deutliche elektronische Anisotropie [Flü03]. Innerhalb der Bor-Ebenen kommt es aufgrund der Ausbildung von p_{xy}-Orbitalen zu sehr starken σ-Bindungen. Dieses σ-Band weist eine Energielücke von etwa 6,8 meV bei 4 K auf und ist mit starker Elektron-Phonon-Kopplung gleichzeitig Hauptträger der Supraleitung [Sou03]. Die sich dazu senkrecht befindenden p_z-Orbitale des Bors werden von den Mg^{2+}-Ionen stabilisiert und bilden ein schwächeres π-Bindungssystem aus. Die Energielücke im π-Band beträgt etwa 1,8 meV bei 4 K [Cho02, Sou03]. Aufgrund dieser beiden auftretenden Energielücken am Ferminiveau wird

MgB_2 auch als Zweiband-Supraleiter, beziehungsweise allgemeiner als unkonventioneller Supraleiter bezeichnet.

Auf Grundlage von Analysen der Bandstruktur im MgB_2-System vermuten Choi *et al.* [Cho02], dass analog zu MgB_2 schichtartig aufgebaute Materialien auf Basis von B, C und N mit teilgefüllten planaren Orbitalen vergleichbare oder sogar höhere Sprungtemperaturen aufweisen könnten, ohne dass dies bisher zu verifizieren war.

2.4 Grundlagen der Supraleitung

Zu Beginn der Supraleitungsforschung glaubte man, dass der unmessbar kleine spezifische Widerstand ($\rho < 10^{-25}\mu\Omega$cm) unterhalb der Sprungtemperatur T_c für die Beschreibung des supraleitenden Zustandes ausreichend sei. Für dessen thermodynamische Behandlung zeigte sich aber schnell, dass allein die Bedingung R = 0, je nach Versuchsführung, zu verschiedenen Zuständen führt und somit zur eindeutigen Beschreibung nicht ausreichend ist [Buc94].

Erst mit der Entdeckung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes (1933) konnte der supraleitende Zustand genauer beschrieben werden. Demnach ist bei supraleitenden Materialien unterhalb der kritischen Temperatur T_c eine vollständige Verdrängung des magnetischen Flusses aus dem Inneren des Leiters zu verzeichnen [Mei33]. Somit zeigt ein Supraleiter, in nicht zu starken magnetischen Feldern ($B < B_c$), ein ideal diamagnetisches Verhalten (Suszeptibilität χ = -1). Oberhalb von T_c durchdringen die Magnetfeldlinien den Supraleiter vollständig.

2.4.1 Phasendiagramm der Typ-II Supraleitung

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen Supraleitern I. und II. Art. Die Elementsupraleiter gehören fast ausschließlich zu den Typ-I Supraleitern[1]. Diese Gruppe ist dadurch gekennzeichnet, dass sich bei einem äußerem Magnetfeld mit der Flussdichte B_a eine negative Magnetisierung M im Material einstellt, sodass die innere Magnetflussdichte $B_i = 0$ ist (Meissner-Ochsenfeld-Effekt). Dieser feldfreie Zustand kann bis zum thermodynamisch kritischen Feld B_{cth} aufrecht erhalten werden. Bei Feldern $B_a > B_{cth}$ dringt das äußere Magnetfeld in den Supraleiter ein und die supraleitende Phase geht in den normalleitenden Zustand über.

Es ist allerdings zu beachten, dass eine komplette Feldverdrängung aus dem Supraleiter aufgrund einer damit verbundenen Unstetigkeit an der Probenoberfläche nicht möglich ist[2]. Es kommt vielmehr zu einem exponentiellen Abfall des Feldes in einer schmalen Randschicht des

[1] Nur die Elemente Tc und Nb sind Supraleiter 2. Art

[2] Die Änderung des Magnetfeldes (dB/dx) an der Oberfläche des Supraleiters wäre somit unendlich. Der unstetige Abfall $B_a \rightarrow 0$ würde eine unendliche Stromdichte an der Oberfläche erfordern.

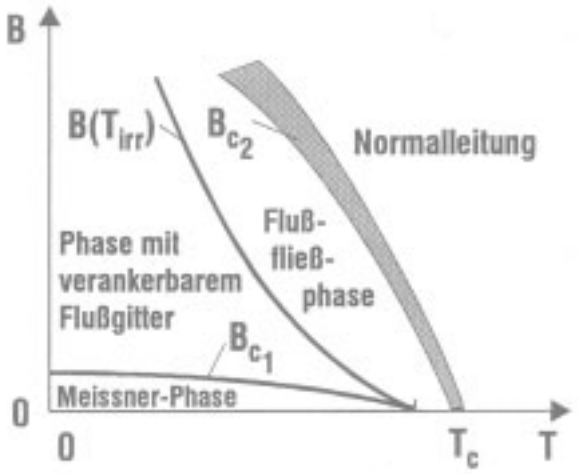


Abb. 2.3: B(T)-Phasendiagramm eines Supraleiters II. Art [Kom95].

Supraleiters. Diese Schicht wird durch die London'sche Eindringtiefe λ [Lon35] charakterisiert und ist in guter Näherung nach der Beziehung [Kom95]:

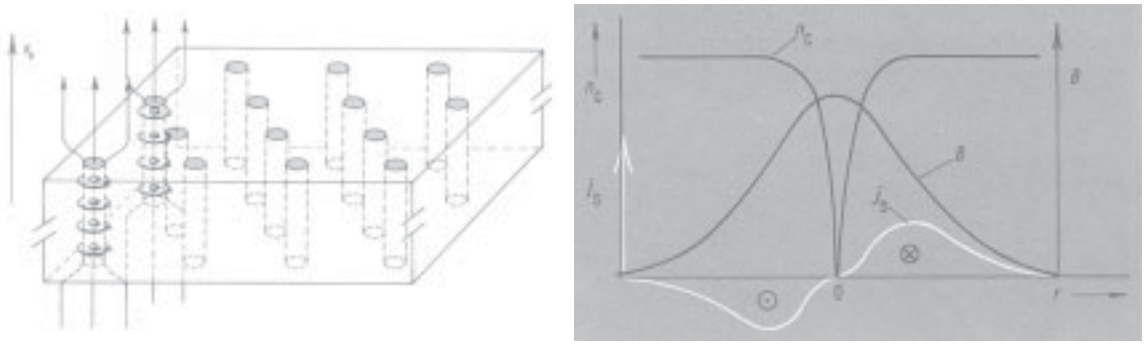
$$\lambda(T) = \lambda(0) \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right]^{-1/2} \tag{2.1}$$

beschreibbar. Die Eindringtiefe $\lambda(0)$ für MgB_2 liegt zwischen 85 und 180 nm [Buz01]. Für Temperaturen $T \rightarrow T_c$ divergiert die Eindringtiefe λ, was mit einem vollständigen Eindringen des Feldes gleichzusetzen ist.

Magnesiumdiborid zählt zu der überwiegenden Mehrheit der Supraleiter II. Art. In Abhängigkeit von Temperatur T und angelegtem äußeren Magnetfeld B_a kommt es zur Ausbildung verschiedener thermodynamisch stabiler Phasen (Abb. 2.3). Der ideale Meissner-Ochsenfeld-Effekt besteht in diesen Materialien nur bis zum Erreichen des unteren kritischen Feldes $B_{c1} < B_{cth}$. Bei weiterer Steigerung des äußeren Feldes $B_{c1} < B_a < B_{c2}$ dringt magnetischer Fluss in den Supraleiter ein [Gin50]. Der dann vorliegende Zustand wird als „Mischzustand" oder Shubnikov-Phase bezeichnet. Auch bei den Typ-II Supraleitern führt ein überkritisches magnetisches Feld $B_a > B_{c2}$ zum Übergang in den normalleitenden Zustand.

2.4.2 Die Shubnikov-Phase

Die Shubnikov-Phase, gekennzeichnet durch partiell eindringenden magnetischen Fluss B_i, ist im Bereich zwischen unterem und oberem kritischen Feld stabil. Die sich einstellende starre periodische Anordnung der Flussschläuche in einem Dreiecksgitter wird Abrikosov-Gitter genannt (Abb. 2.4). Abrikosov zeigte 1957, dass eine solche Konfiguration den energetisch



(a) (b)

Abb. 2.4: (a) Schematische Darstellung der Shubnikov-Phase und (b) Verteilung von Cooper-Paardichte n_c, Magnetflussdichte B und Ringstromdichte j_s für einen ebenen Schnitt durch einen Flusswirbel [Buc94].

günstigsten Zustand realisiert [Abr57]. Demnach ist der den Supraleiter durchsetzende magnetische Fluss Φ in einzelne Flussschläuche aufgeteilt (Flussquantisierung). Bei wachsendem Außenfeld B_a erhöht sich die Anzahl der die Probe durchsetzenden Flussschläuche, deren „Gitterparameter“ wird geringer [Klo64, Pet70].

Jeder Flussschlauch ist von einem System aus Ringströmen umschlossen (Abb. 2.4). Diese schirmen den normalleitenden Bereich des Flussschlauches gegen die umgebende supraleitende Matrix ab. Bedingt durch das maximale Magnetfeld bei r = 0 ist die Cooper-Paardichte gleich null und nimmt im Abstand der Kohärenzlänge ξ_{GL} den Gleichgewichtswert $n_c(T)$ an.

Unterhalb des Irreversibilitätsfeldes B_{irr} liegen die Flusslinien im starr verankerten Flusslinniengitter vor – ein verlustfreier Stromtransport ist möglich (Abb. 2.3). Für die Stromtragfähigkeit des Materials erweist sich B_{irr} als entscheidendes Kriterium. Mit Überschreiten der scharf definierten Bedingung $B = f(T_{irr})$, der Irreversibilitätslinie, kommt es zum „Schmelzen“ des Flusslinniengitters [Fis80]. Die Flusslinien können sich weitgehend unabhängig voneinander bewegen[3] – ein verlustfreier Stromtransport ist im Bereich zwischen T_{irr} und T_c nicht mehr gegeben.

2.4.3 Phasengrenzenergie

Um die Ursachen der Feldeindringung bzw. -aufspaltung verstehen zu können, ist es notwendig den Phasengrenzbereich zwischen normalleitendem Flussschlauch und supraleitender Matrix genauer zu betrachten. Dieser ist durch zwei konkurrierende Energiebeiträge charakterisiert.

[3] Das Flusslinniengitter besitzt bei $B > B(T_{irr})$ keine Scherfestigkeit mehr [Kra73, Fie69].

Einerseits kommt es beim partiellen Eindringen des Magnetfeldes zu einem Energiegewinn ΔE_V durch die Absenkung der Verdrängungsenergie:

$$\Delta E_V = \frac{1}{2\mu_0} \cdot B_{cth}^2 \cdot F \cdot \lambda \tag{2.2}$$

wobei die Induktionskonstante $\mu_0 = 4\pi{\cdot}10^{-7}$ $\mathrm{VsA^{-1}m^{-1}}$ ist und das Volumen V vereinfacht als Fläche F·λ angegeben wird. Andererseits vermindert die abgesenkte Cooper-Paardichte im Flussschlauch den Energiegewinn durch den Verlust an Kondensationsenergie:

$$\Delta E_K = \frac{1}{2\mu_0} \cdot B_{cth}^2 \cdot F \cdot \xi_{GL} \tag{2.3}$$

Das Volumen V wird analog zu Gleichung 2.2 als Fläche F·ξ_{GL} angegeben. Folglich ergibt sich die resultierende Energiebilanz zu:

$$\Delta E_{ges} = \Delta E_K - \Delta E_V = \frac{1}{2\mu_0} \cdot B_{cth}^2 \cdot F \cdot (\xi_{GL} - \lambda) \tag{2.4}$$

Im Falle von $\xi_{GL} > \lambda$ ist $\Delta E_{ges} > 0$. Der Betrag an eingesparter Verdrängungsenergie ist somit geringer als der Energiezuwachs durch das Aufbrechen der Cooper-Paare. Unter dieser Bedingung wird sich im Inneren des Supraleiters keine Grenzfläche aufbauen, wie es im Verhalten von Supraleitern I. Art zu beobachten ist. Ein negatives Vorzeichen der Energiebilanz, also das Absenken der Gesamtenergie $\Delta E_{ges} < 0$ tritt für $\xi_{GL} < \lambda$ auf. In diesem Fall ist es für den Supraleiter energetisch von Vorteil den „Gemischten Zustand“ einzugehen[4].

Aus dieser Betrachtung ergibt sich ebenfalls, dass es energetisch günstig ist, möglichst viele Grenzflächen auszubilden. Dies ist für Typ-II Supraleiter charakteristisch. Der das Material durchsetzende Gesamtfluss Φ zerfällt in eine maximale Anzahl von Flussschläuchen. Jeder trägt den kleinstmöglichen magnetischen Fluss, das elementare Flussquant $\Phi_0 = 2 \cdot 10^{-15} Vs$.

2.4.4 Flussschlauchverankerung

Die vorangegangenen Betrachtungen zu den auftretenden supraleitenden Phasen bilden eine gute Grundlage für die Beschreibung des Verhaltens der Typ-II Supraleiter unter Anlegen eines Transportstromes. Für anwendungsrelevante Eigenschaften ist allein die im Bereich $B_{c1} < B < B_{c2}$ vorliegende Shubnikov-Phase von Interesse. Mit dem Eindringen des magnetischen Flusses B in den Supraleiter kann sich auch der Transportstrom J_T auf die gesamte

[4] Ginzburg und Landau [Gin50] zeigten, dass die hier vereinfacht dargestellte Beziehung zwischen der Kohärenzlänge ξ_{GL} und der Eindringtiefe λ durch den nach Ihnen benannten Parameter $\kappa = \lambda/\xi_{GL} = 1/\sqrt{2}$ und damit durch das Kriterium $\xi_{GL} \lessgtr \sqrt{2}\ \lambda$ genauer beschrieben werden kann.

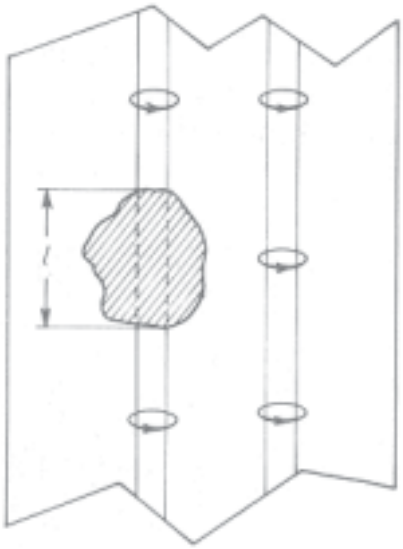


Abb. 2.5: Schematische Darstellung eines an einer normalleitenden Ausscheidung haftenden Flusschlauches [Buc94].

Probe ausbreiten. Somit wirkt die Lorentz-Kraft:

$$F_L = J_T \cdot B \cdot L \qquad (J_T \perp B) \tag{2.5}$$

auf die Flusslinien längs des Strompfades. Für ideale Typ-II Supraleiter[5] resultiert daraus eine freie Verschiebung des Flussliniengitters. Die damit verbundene Energiedissipation kann nur dem Transportstrom entnommen werden – ein elektrischer Widerstand wird meßbar. Folglich ist in reinen Supraleitern II. Art im Bereich $B_{c1} < \mathrm{B} < B_{c2}$ kein verlustfreier Stromtransport möglich. Die kritische Stromdichte dieser Materialien in der Shubnikov-Phase ist gleich Null [Klo64]. Trotz des hohen kritischen Feldes B_{c2} sind die idealen Typ-II Supraleiter für technischen Anwendungen nicht nutzbar.

Erst das Verankern (*pinning*) von Flussschläuchen an Haftzentren (*pinning center*) macht es möglich Supraleiter in der Shubnikov-Phase mit endlichen Strömen ($\mathrm{J} < J_c$) zu beaufschlagen. Geeignete Haftzentren sind Kristallbaufehler (z.B. Korngrenzen oder Versetzungen) oder hinreichend kleine normalleitende Ausscheidungen. Diese, für die technische Anwendung gezielt modifizierten Supraleiter II-Art werden auch harte Supraleiter genannt[6].

[5] Die Magnetisierungskurve eines solchen Supraleiters sollte vollständig reversibel, die Einstellung der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration der Flussschläuche beliebig leicht sein [Pet70].

[6] Die Magnetisierungskurve zeigt im Gegensatz zu idealen Typ-II Supraleitern eine deutliche Hysterese. Die auftretende Remanenz ist ein Maß für die im Material haftenden Flussschläuche.

Durch das Einbringen von geeigneten Haftzentren ist eine Haftkraft F_H (*pinning force* F_p) nach:

$$F_p = J_c \times B \tag{2.6}$$

definiert. Folglich existiert immer eine kritische Stromstärke, die ein Maß für die Haftkraft darstellt, mit der Flussschläuche an energetisch bevorzugten Positionen verankert sind. Es ist also Ziel der Materialentwicklung, diese Kräfte zu maximieren.

Der Ursprung einer Haftkraft F_p geht aus der energetischen Betrachtung von Flussschlauch und Haftzentrum hervor. Für die Bildung eines Flussschlauches muss pro Einheitslänge die Energie ϵ^*:

$$\epsilon^* = \frac{1}{\mu_0} \cdot B_{c1} \cdot \Phi_0 \tag{2.7}$$

aufgebracht werden. Dies folgt aus dem Vergleich zwischen aufzuwendender Bildungsenergie der Flusslinie und der damit ersparten Verdrängungsenergie (Gl. 2.2) am unteren kritischen Feld B_{c1}. Die Energieersparnis eines haftenden Flussschlauches ist proportional zu der durch das Haftzentrum eingesparten Länge l (Abb. 2.5). Um diesen Flussschlauch loszureißen muss demnach die Energie $\epsilon^* \cdot$l zugeführt werden[7].

Aufgrund der bevorzugten Lage von Flussschläuchen an Haftzentren[8] kann in realen Typ-II Supraleitern keine ideal regelmäßige Anordnung in der von Abrikosov [Abr57] vorgeschlagenen Konfiguration vorliegen. Vielmehr wird es zu einer Verbiegung der Flussschläuche kommen, solange dadurch die Gesamtenergie verringert werden kann. Das heißt, die durch die normalleitenden Bereiche eingesparten Abschirmströme müssen die Energieerhöhung durch die Verlängerung des Flussschlauches überkompensieren.

In Abhängigkeit vom angelegten äußeren Feld und der daraus resultierenden Flusslinien-dichte im Supraleiter, kann es zu besonders guter Übereinstimmung mit den vorhandenen Haftzentren kommen. In diesen Fällen wird eine hohe kritische Stromdichte zu beobachten sein [Pet70]. Nach Kramer *et al.* [Kra73] sind aus der Auftragung der feldabhängigen Pinningkraft über dem reduzierten äußeren magnetischen Feld h = H/H_{c2} (Abb. 2.6) folgende Zusammenhänge ersichtlich [Kom95]:

[7] Diese Energie wird benötigt um die neu zu bildende Länge des Flussschlauches gegen die supraleitende Phase abzuschirmen.

[8] Unter Berücksichtigung der Abstoßungskräfte zwischen parallel ausgerichteten Flusslinien kann ein Haftzentrum auch mehrfach besetzt werden.

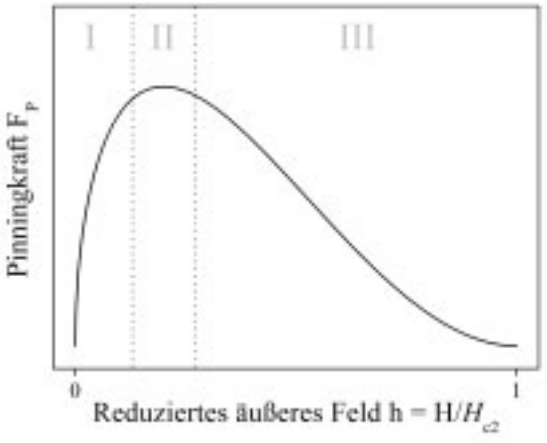


Abb. 2.6: Prinzipieller Verlauf der Pinningkraft F_p als Funktion des reduzierten äußeren Feldes h = H/H_{c2} [Kra73].

I Bei niedrigen Magnetfeldern bildet sich ein regelmäßiges Flussliniengitter aus, das nur wenig mit den im Material vorhandenen Verankerungszentren wechselwirkt. Die Gesamtpinningkraft ist daher vergleichsweise gering.

II Mit ansteigendem Feld kommt es zunehmend zur individuellen Verankerung an Haftzentren. Eine maximale Haftkraft wird erreicht, wenn Flusslinien- und Haftzentrenverteilung koinzidieren.

III Eine weitere Annäherung B $\rightarrow$ B_{c2} führt zum kontinuierlichen Anstieg der Flusslinienendichte. Die zusätzlich eingebrachten, „ungepinnten“ Flusslinien werden nur durch die Wechselwirkungen mit benachbarten Flusslinien an der Bewegung gehindert. Als Folge dessen nimmt die Gesamtpinningkraft wieder ab.

Normalleitende Haftzentren mit dreidimensionaler Charakteristik stellen die größte Gruppe der Verankerungszentren dar[9]. Eine bestimmte Größe und Dichte ist für die Effektivität der Haftstellen von großer Bedeutung [Lia02]. Der Radius R eines optimalen Haftzentrums liegt in der Größenordnung der Kohärenzlänge ξ. Magnesiumdiborid zeigt aufgrund seiner Elektronenstruktur (Abschn. 2.3) richtungsabhängige Kohärenzlängen von ξ_{ab} = 6,1 – 6,5 nm bzw. ξ_c = 2,5 – 3,7 nm [Buz01]. Daraus resultiert eine optimale Größe der Haftzentren im Bereich von wenigen Nanometern.

Die durch den Einbau von kohärenten bzw. teilkohärenten Partikeln verursachten Gitterverzerrungen können ebenfalls als Haftzentren fungieren. Serquis *et al.* [Ser02] zeigten, dass

[9] Auch supraleitende Partikel mit einer Sprungtemperatur $T_{c,Partikel}$ < T < $T_{c,Matrix}$ können als Haftzentren wirken.

sowohl der Einbau fein verteilter MgO-Partikel mit Korngrößen von 10-50 nm als auch die daraus resultierenden Versetzungsnetzwerke als effektive Pinningzentren wirken.

Aufgrund ihres Störstellencharakters können auch Korngrenzen als Haftzentren für Flussschläuche wirken [Pan76, Buz01, Eom01]. Die hervorgerufenen Haftkräfte sind jedoch geringer als die der nichtsupraleitenden Haftzentren. Untersuchungen von Mikheenko *et al.* [Mik07] an gesinterten polykristallinen MgB_2-Proben weisen eine Korrelation der kritische Stromdichte $j_c \propto 1/D$ mit abnehmender Korngröße D nach. Diesen starken Einfluss führten sie auf die Dominanz des Korngrenzenpinning in MgB_2 zurück. Mikheenko *et al.* diskutieren eine unterschiedliche Effektivität von Korngrenzen als Verankerungszentren und stellen hochsymmetrische Koinzidenzkorngrenzen als besonders starke Pinningzentren dar, die einen hohen kritischen Strom ermöglichen [Mik07].

Kapitel 3

Probenpräparation und Charakterisierungsverfahren

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Schritte zur Massivprobenherstellung und die experimentellen Methoden zu deren Charakterisierung beschrieben. Das für die Präparation der Ausgangspulver genutzte Verfahren des Mechanischen Legierens wird in seinen Grundlagen behandelt, wobei auf die ablaufenden Prozesse während des Mahlvorganges näher eingegangen wird. Spezielle Eigenschaften von mechanisch legierten Precursoren werden dargelegt. Die zur Herstellung von Massivproben maßgeblichen Präparationsschritte werden erläutert und deren charakteristische Parameter aufgeführt. Der zweite Teil erläutert die zur Bestimmung der Eigenschaften benutzten experimentellen Methoden. Es wird kurz auf die zugrundeliegenden Messprinzipien eingegangen.

3.1 Mechanisches Legieren

Von Benjamin [Ben70] für die Herstellung von oxiddispersionsgehärteten Ni-Basis Superlegierungen entwickelt, fand das Mechanische Legieren eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen. Seither wurde vielfältig über die Herstellung von metastabilen amorphen, quasi- und nanokristallinen Pulvern verschiedenster Elemente und Legierungssysteme berichtet [Koc83, Yav91, Bha92, Sch94, Son00].

Bereits 1979 berichtete White [Whi79] über die Anwendung des Mechanischen Legierens im Rahmen einer Arbeit zur Herstellung von supraleitenden Multifilamentdrähten auf Nb-Sn-Basis. Weitere Anwendungen auf dem Gebiet der supraleitenden Materialien folgten. Viele Arbeiten untersuchten den Einfluss der Mahlparameter auf die Eigenschaften von Supraleitern, wie z.B. von NiZr [Sch87], Nb_3Sn [Di91] und Borkarbiden [Eck97, Led99, Güm00].

Kurze Zeit nach der Entdeckung der Supraleitung in MgB_2 erschienen bereits erste Arbeiten, die mechanisch legierte Precursoren verwendeten und den Einfluss der Präparation auf die Eigenschaften untersuchten [Güm02, Gao02, Abe03, Fis03, Häß03, Per04].

3.1.1 Grundlagen

Mechanisches Legieren ist ein Hochenergiemahlprozess [Sch94] der durch die während der Zusammenstöße der Mahlkugeln übertragene kinetische Energie charakterisiert ist. Es ist als trockener, hochenergetischer Kugelmahlprozess definiert, bei dem verschiedene Ausgangspulver wiederholt miteinander gemischt, kaltverformt, verschweißt und erneut zerkleinert werden. Aufgrund der kurzzeitig auftretenden extremen Temperatur- und Druckzustände kommt es

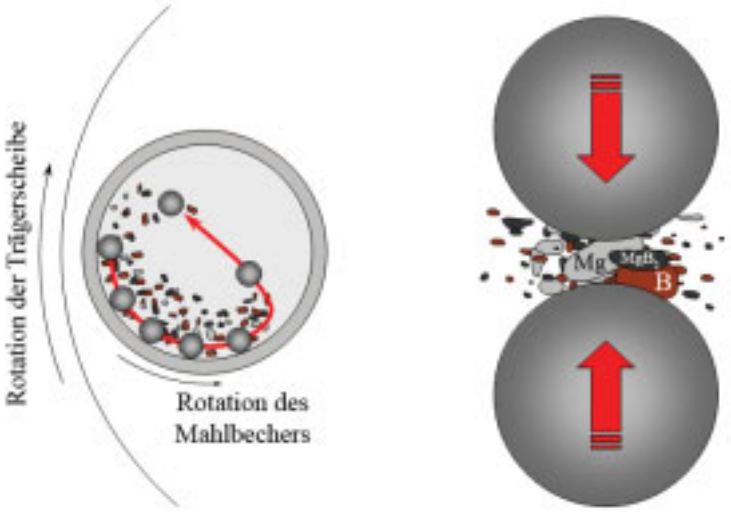


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Mechanischen Legierens in einer Planetenkugelmühle

zu einer Festphasenreaktion, die eine Bildung von Legierungsphasen fernab des thermodynamischen Gleichgewichts ermöglicht. Über diesen Prozess können stabile und metastabile Phasen mit sehr feiner Mikrostruktur und hoher Homogenität hergestellt werden, die auf anderem Wege, z. B. durch Schmelzlegieren, nicht einstellbar sind [Eck91, Sei98, Son00].

Die Ausgangsmaterialien, meist als Pulver oder Granulat vorliegend, werden zusammen mit den Mahlkugeln in die Mahlbecher gegeben. Nach dem Verschließen der Becher werden diese auf der Mahlapparatur (z.B. Attritor- oder Planetenkugelmühle) nach voreingestellten Parametern behandelt. Eine Abkühlung der Becher in flüssigem Stickstoff (77 K) oder ein Erwärmen über Raumtemperatur ermöglichen dabei die Einstellung eines weiten Temperaturbereiches.

Das zu erwartende Mahlergebnis hängt neben den materialspezifischen Eigenschaften des Mahlgutes in hohem Maße vom Energieeintrag des Mahlsystems ab [Ben74]. Dabei sind Parameter wie:

- die Umdrehungsgeschwindigkeit der Trägerscheibe,
- das Material der Mahlbecher und Kugeln,
- die Größe bzw. Größenverteilung der Mahlkugeln,
- das Pulver-Kugel-Massenverhältnis,
- der Füllgrad des Mahlbechers,

von besonderer Bedeutung. Eine detaillierte Beschreibung des Einflusses der Mahlparameter auf das Mahlergebnis wurde von Soni [Son00] zusammengestellt.

Für den Mahlprozess in einer Kugelmühle sind drei ablaufende Prozesse charakteristisch [Kus95]:

Zu Beginn des Mahlprozesses dominiert das Verschweißen duktiler Pulverbestandteile, sodass sich große Partikel ausbilden. Um eine Verbindung der Partikel zu erreichen, ist ein dem spezifischen Materialsystem entsprechender Energieeintrag aufzubringen. Diese Energie wird aus der Rotation der auf der Trägerscheibe montierten Becher via Kugeln an das Mahlgut übertragen. Dabei treten sowohl Kugel–Kugel- als auch Kugel–Wand-Stöße auf. Aufgrund der fortschreitenden Verformung und dem damit verbundenen Einbau von Versetzungen erreicht das Material die Grenze des Verformungsvermögens. Bei weiteren Kugelstößen bilden die spröden Partikel Risskeime aus und bauen über Zerkleinerung einen Teil der akkumulierten Verspannungen ab. Die neu entstehenden Oberflächen sind atomar sauber und hochreaktiv[1].

In der zweiten, durch Kaltverschweißung der Teilchen charakterisierten Phase werden die

[1] Aufgrund der hohen Affinität der neu gebildeten Oberfläche zur Umgebungsatmosphäre wird der Mahlprozess meist unter Inertgas oder Vakuum durchgeführt

Partikel erneut verbunden. Es kommt zur Vermischung der Pulverbestandteile. Die ablaufende Legierungsbildung ist stark diffusionsgesteuert [Sch97, For95].

Während der dritten Phase des Mahlprozesses bildet sich ein Gleichgewicht zwischen den Verschweißungs- und Zerkleinerungsvorgängen aus. Ein Pulver mit einer relativ engen Partikelgrößenverteilung stellt sich ein, dessen Mikrostruktur zunehmend verfeinert und homogenisiert wird. Die Zerkleinerung skaliert dabei logarithmisch mit der Mahldauer [Ben74]. Der Einfluss der Mahlenergie und -dauer auf die sich einstellende Mikrostruktur wurde von Kuschke *et al.* untersucht [Kus95]. Eckert *et al.* berichteten zusätzlich über eine inverse Abhängigkeit der finalen Korngröße vom Schmelzpunkt und vom Kompressionsmodul des zu mahlenden Materials [Eck92].

Das nach dem Mahlprozess vorliegende Pulver ist durch einen hohen Verspannungszustand und eine Vielzahl eingebauter Defekte gekennzeichnet [Sch94]. Zusätzlich kommt es in Abhängigkeit vom verwendeten Mahlbechermaterial und den gewählten Mahlparametern zur Anreicherung von Verunreinigungen aufgrund von Mahlabrieb [Sch97, Son00, Per06]. Dabei kann eine durch anhaftendes Mahlgut ausgebildete dünne Schicht[2] auf Kugeln und Becherwand den Abrieb des Mahlwerkzeuges deutlich verringern [Son00].

Bisher wurden mehrere Ansätze der mathematisch-physikalischen Beschreibung der ablaufenden Vorgänge beim Hochenergiemahlen aufgestellt [Abd95, Mau90, Mag96, Sch98, Son00, Cha01]. Aufgrund des statistischen Charakters der Stoßprozesse während des Mahlvorganges ist eine exakte Vorhersage der resultierenden Pulvergröße und des Umsetzungsgrades jedoch nicht möglich[3]. Auf der Basis experimenteller Beobachtungen konnte bislang sowohl eine lineare Beziehung zwischen kinetischer Energie der Mahlkugeln und dem Anstieg der Gitterverzerrungen, als auch ein logarithmischer Zusammenhang zwischen Kugelmasse und Reaktionsgeschwindigkeit nachgewiesen werden [Sch97].

Untersuchungen von Bhattacharya und Arzt zum Temperaturanstieg beim Mechanischen Legieren schätzen die während der Kollision auftretenden Temperaturspitzen auf bis zu 700°C [Bha92]. Ähnliche Werte wurden von Kübler in Abhängigkeit von verschiedenen Mahlparametern bestätigt. Die resultierende mittlere Gesamterwärmung im Mahlbecher konnte durch *in-situ* Messungen an Planetenkugelmühlen auf etwa 100°C bestimmt werden [Küb99].

[2] Die ausgebildete Pulverschicht am Mahlwerkzeug unterliegt ebenfalls den beschriebenen Zerkleinerungs- und Verschweißungsprozessen.

[3] Ein auf der Stoßtheorie von Hertz basierendes Modell von Maurice und Courtney [Mau90] erlaubt eine grobe Abschätzung der auftretenden Spannungen während einer Kugel–Kugel–Kollision. Diese wird dabei als gerader, zentraler und rein elastischer Stoß betrachtet, woraus in Abhängigkeit von den Mahlbedingungen die Temperaturerhöhung in der Stoßzone abgeleitet werden kann. Eine detaillierte Herleitung der Temperaturerhöhung und des Zusammenwirkens der Mahlparameter wird von Schwarz und Koch [Sch86] und von Kübler [Küb99] gegeben.

3.1.2 Verwendete Mahlparameter

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Planetenkugelmühle (PM4000, Fa. Retsch) mit vier Becheraufnahmen verwendet. Es wurden Mahlbecher (Fassungsvermögen: 250 ml) und Mahlkugeln (Durchmesser: 10 mm) aus Wolframkarbid benutzt. Standardmäßig wurde ein Pulver-Kugel-Massenverhältnis von 1:36 eingestellt, sodass die Becher mit 10 g Pulver und 360 g WC-Kugeln befüllt wurden.

Aufgrund der hohen Dichte (14,8 g/cm^3) und Härte (1180-1280 HV) von Wolframkarbid gegenüber Stahl- oder Zirkonoxid-Mahlbechern konnte ein hoher Energieeintrag erreicht werden[4]. Gleichzeitig wurde, aufgrund der höheren Abriebfestigkeit des Wolframkarbids gegenüber Stahl, eine Verunreinigung des Pulvergemisches durch Mahlabrieb verringert. Untersuchungen zum Einfluss von WC auf die supraleitenden Eigenschaften von MgB_2 zeigen im für Mahlabrieb typischen Konzentrationsbereich (< 1 Gew.%) keine negativen Auswirkungen dieser Verunreinigungen [Per06]. Allerdings wurde für das in der WC-Binderphase der Mahlbecher enthaltene Kobalt eine relativ starke Absenkung der kritischen Temperatur nachgewiesen [Küh02, Per06].

Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Trägerscheibe („Sonnenrad“) der Planetenkugelmühle betrug 250 Umin^{-1}. Eine Mahldauer von 50 h wurde als Standardwert festgelegt. Die verwendeten Standardmahlparameter wurden aufgrund von Untersuchungen zum Einfluss der Mahldauer auf die supraleitenden Eigenschaften von MgB_2 ausgewählt [Per06].

Um Verunreinigungen mit Sauerstoff weitestgehend zu vermeiden, erfolgte die Aufbewahrung der Ausgangspulver, sowie der mechanisch legierten Precursoren in einer Handschuhbox unter hochreiner Argon Atmosphäre (Reinheit: 99,99%; O_2 und $H_2O < 1$ ppm). Das Befüllen und Entleeren der Mahlbecher wurde ebenfalls in einer Handschuhbox durchgeführt. Um während des Mahlprozesses eine Kontamination des Pulvers mit Sauerstoff zu vermeiden wurden die Becher unter Ar-Atmosphäre mit einer Vitondichtung verschlossen. Der Mahlprozess fand bei Raumtemperatur statt, dabei wurde eine unter Abschnitt 3.1.1 beschriebene Erwärmung des Mahlwerkzeuges beobachtet.

3.1.3 Eigenschaften von mechanisch legiertem MgB_2-Pulver

Grundsätzlich wird zwischen dem Aufmahlen bereits reagierter MgB_2-Pulver (*ex-situ*) und dem Reaktionsmahlen der Elementpulver (*in-situ*) unterschieden. Aufgrund der während der Prozessführung stattfindenden Phasenbildung kann nur bei dem *in-situ* geführten Reaktions-

[4] Schaffer *et al.* zeigten, dass für leichtere Mahlbecher- und Kugelmaterialien (z.B. Stahl, Al_2O_3 und SiO_2) deutlich längere Mahldauern notwendig sind, um ein vergleichbares Mahlergebnis zu erzielen [Sch97].

mahlen von Mechanischem Legieren gesprochen werden[5].

Das schon als Magnesiumdiborid vorliegende *ex-situ* Pulver zeigt mit >1700 HV eine sehr hohe Härte und Sprödigkeit. Bei fortschreitender Mahldauer wird eine zunehmende Kornfeinung und Homogenisierung beobachtet [Flü03, Tak03, Gol04, Li04], die im Extremfall zur Amorphisierung des MgB_2 führt [Gao02, Gao05]. Das Pulver weist einen hohen Grad an Gitterverspannungen auf [Tak03] die als Ursache der zu beobachtenden Reduktion der kritischen Temperatur gesehen werden [Gao02, Li04]. Aufgrund der großen Oberfläche weisen die aufgemahlenen *ex-situ* Pulver eine hohe Reaktivität auf [Mor05].

Im Gegensatz dazu findet beim Mechanischen Legieren nach *in-situ* Präparation neben dem Prozess der Kornfeinung eine Umsetzung der Ausgangspulver zu Magnesiumdiborid statt. Dabei bestehen deutliche Abhängigkeiten von den Eigenschaften des Pulvergemisches, z.B. der Stöchiometrie oder Kristallinität des Borpulvers [Per06], als auch von den Mahlparametern [Sch05]. Der Umsetzungsgrad zu MgB_2 ist deutlich vom Mahlprozess abhängig [Mat04b, Var04, Var06]. Es besteht ein gravierender Unterschied zwischen den verschiedenen Mühlentypen und Mahlwerkzeugen, der Energieeintrag in das Pulver variiert stark. So konnten Matsumoto *et al.* für Mechanisches Legieren mit Mahlwerkzeugen aus Al_2O_3 für eine Mahldauer von 2 h keine MgB_2-Bildung nachweisen [Mat04a]. Bei hinreichend hohem Energieeintrag und langen Mahldauern wird zunehmend eine Bildung von MgB_2 beobachtet [Güm02, Var04]. Der ansteigende Umsetzungsgrad für Mahldauern zwischen 1 und 100 h wurde von Perner *et al.* im stöchiometrischen Mg/B-System untersucht [Sch05, Per06]. Gümbel *et al.* beobachteten eine nahezu vollständige Umsetzung nach 100 h [Güm02].

Aufgrund des hohen Energieeintrages während des Mahlprozesses sind mechanisch legierte Mg/B-Pulver durch einen hohen Phasenanteil an *in-situ* reagiertem MgB_2 charakterisiert (Abb. 3.2). Neben einer Vielzahl von Mg-Reflexen sind deutliche Maxima der bereits gebildeten MgB_2-Phase zu erkennen. Die Abschätzung der Phasenanteile mittels Rietveld-Analyse quantifiziert den MgB_2-Anteil auf etwa 30 Gew.%[6], eine mittlere Partikelgröße von 10 nm wurde extrapoliert. Eine Abschätzung der Partikelgröße durch statistische Auswertung von transmissionselektronenmikroskopischen Dunkelfeldaufnahmen (Abb. 3.3) bestätigt eine nanokristalline Korngrößenverteilung des gemahlenen Pulvers. Der Partikeldurchmesser D_{90} beträgt demnach etwa 13 nm. Diese Extrapolation stimmt gut mit der in der Literatur angegebenen Kristallitgröße für *in-situ* mechanisch legiertes Pulver von etwa 15 nm überein [Güm02, Var06].

[5] Hierin liegt auch der Unterschied zum niederenergetischen Mischen, welches in der Literatur fälschlicher Weise oft als Mechanisches Legieren bezeichnet wird.

[6] In Abhängigkeit von der Prozessführung und den verwendeten Ausgangspulvern kommt es zu deutlichen Unterschieden im gebildeten MgB_2-Phasenanteil. Der Einfluss der Borpulverqualität wird in Abschnitt 4.2 detailliert betrachtet.

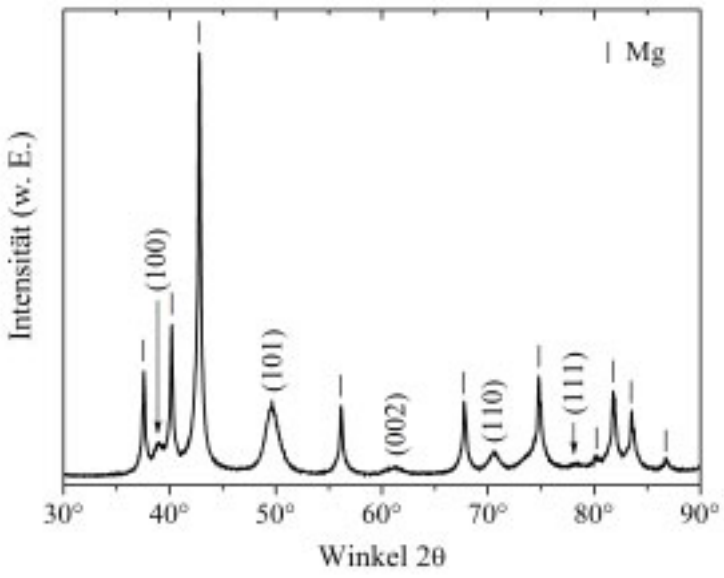
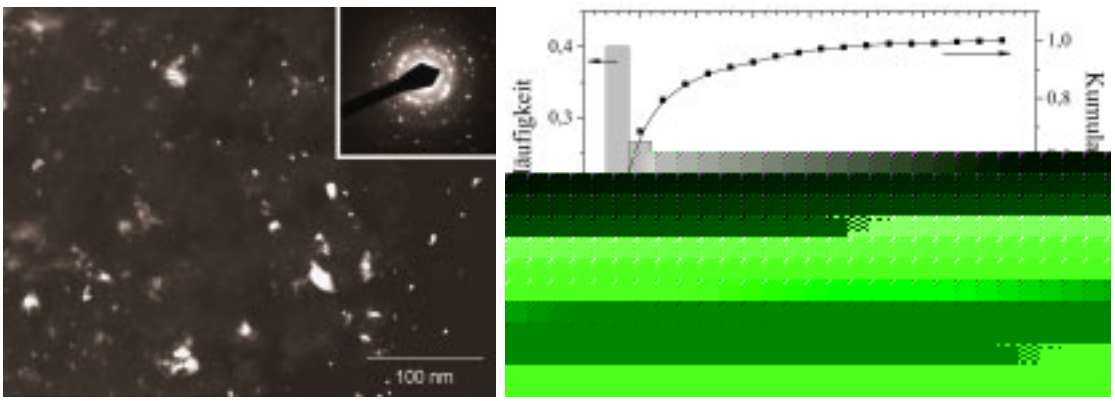


Abb. 3.2: Röntgendiffraktogramm eines mechanisch legierten Pulvers mit Fluka-Borpulver nach Mahlung unter Standardbedingungen. Die MgB_2-Reflexe sind mit (hkl) indiziert.



(a) (b)

Abb. 3.3: (a) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines mechanisch legierten Pulvers im Dunkelfeldmodus mit dazugehörigem Beugungsbild und (b) statistische Auswertung der TEM-Bilder hinsichtlich der Korngrößenverteilung

4.2.4 Zusammenfassung

Aus den Untersuchungen des Einflusses der verwendeten Bor-Qualität auf die Mikrostruktur und die supraleitenden Eigenschaften des MgB_2 lässt sich feststellen, dass allein aus der nominellen Reinheit keine Aussage über die zu erwartenden Eigenschaften gemacht werden kann.

Zwar lassen die gemessenen hohen j_c-Werte der Probe mit reinem Strem 99%-Bor eine solche Beziehung vermuten (Abb. 4.20), dennoch können die gemessenen Eigenschaften auch auf Unterschiede in der Mikrostruktur zurückgeführt werden (Abb. 4.16 und Tab. 4.4). Letztere, so zeigen die Untersuchungen, sind wiederum von einer Vielzahl von Faktoren, z. B. den metallischen und nichtmetallischen Verunreinigungen, abhängig.

Gerade die Notwendigkeit einer Angabe der nichtmetallischen Verunreinigungen und speziell des Sauerstoff-Gehalts, als auch dessen Einfluss auf Mikrostruktur und Eigenschaften der Massivproben wurde gezeigt. Dabei wird deutlich, dass ein erhöhtes Auftreten von MgO-Verunreinigungen mit einer Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften einhergeht (Abb. 4.17 – 4.20). Da es nahezu unmöglich ist eine sauerstofffreie Präparationsroute zu nutzen, ist es um so wichtiger dessen Einfluss auf die Eigenschaften von MgB_2 zu untersuchen [Cav03].

Die Verwendung von Bor-Pulvern mit hoher Reinheit erscheint vorteilhaft [Xu06b]. Allerdings wurde, im Gegensatz zu den Ergebnissen von Ribeiro *et al.* [Rib02], anhand der untersuchten Transporteigenschaften gezeigt, dass auch mit Bor der technischen Qualität vergleichbare Werte erzielt werden können (Abb. 4.17 – 4.19). Eine hinreichende Kontrolle der kritischen Parameter, z. B. der Sauerstoffverunreinigung, der Reaktivität oder der Korngröße vorausgesetzt, ist für MgB_2 aus Bor mit technischer Qualität eine weitere Steigerung der supraleitenden Eigenschaften möglich [Xu06a, Jia07].

Kapitel 5

Dotierung mit Kohlenstoff

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Kohlenstoff auf Phasenbildung, Mikrostruktur und supraleitende Eigenschaften von MgB_2 untersucht. Dabei kommt neben der kohlenstoffhaltigen SiC-Verbindung auch elementarer nanostrukturierter Kohlenstoff zur Anwendung.

Die Effektivität von SiC als Dotierungsmaterial wird durch die Verwendung von Körnungen im μm- und nm-Bereich genauer evaluiert. Es wird beobachtet, dass n-SiC einen wesentlich ausgeprägteren Einfluss auf die Phasenbildung und die supraleitenden Eigenschaften hat. Die Veränderung der Eigenschaften bei Zugabe von SiC-Zusätzen wird hauptsächlich auf die Substitution von Bor-Atomen durch Kohlenstoff zurückgeführt.

Um den Mechanismus der C-Substitution und dessen Wirkung auf die Supraleitung in MgB_2 genauer zu untersuchen, wurde in einer dritten Dotierungsreihe reiner, hochreaktiver Kohlenstoff verwendet. Ohne das Auftreten störender Nebenphasen konnte der Einfluss der C-Substitution klar mit den strukturellen und supraleitenden Eigenschaften korreliert werden.

Vorteile von MgB_2 sind in der einfachen Struktur, der für Tieftemperatursupraleiter deutlich erhöhten Sprungtemperatur, dem Fehlen des *weak-link*-Verhaltens und der relativ einfachen Herstellung zu sehen [Yeo04]. Doch gerade im Hinblick auf eine potentielle Anwendung von MgB_2 in Magneten, Kabeln und elektronischen Schaltungen ergeben sich für reines MgB_2 gravierende Einschränkungen: die geringen H_{irr}- bzw. H_{c2}-Werte und die starke Degradation der kritischen Stromdichte j_c mit ansteigendem Magnetfeld. Um die in den verschiedenen Anwendungen geforderten hohen Feld- und Stromwerte zu realisieren, ist es notwendig diese Eigenschaften des Materials deutlich zu verbessern.

Dies kann über das Einbringen von Störstellen in der Mikrostruktur erfolgen. Dabei wirken Defektstellen der Kristallstruktur als Verankerungszentren für die Flussschläuche (Abschn. 2.4.4). Ein stärkerer Verankerungszustand des im Supraleiter eingefrorenen magnetischen Flusses führt zur Erhöhung der kritische Stromdichte.

Es existieren verschiedene Möglichkeiten diese erwünschte Defektstruktur einzustellen. Durch Neutronenbestrahlung amorphisierte Bereiche in einer Größenordnung von 3 – 4 nm, sogenannte Punktdefekte, zeigen eine sehr gute Verankerungswirkung auf die Flusslinien und führen zu deutlich erhöhten kritischen Stromdichten in MgB_2. Martinelli *et al.* [Mar08a] wiesen eine Korrelation der Bestrahlungsdosis mit dem Anstieg der Defektdichte[1] und des sich dadurch verändernden Pinningmechanismus nach.

Auch mit abnehmender Korngröße wird ein Anstieg der kritischen Stromdichte beobachtet (Abschn. 4.2). Die in MgB_2 dominierende Flussschlauchverankerung an den Korngrenzen [Lia03, Kit04] wird aufgrund abnehmender Korngröße, d. h. ansteigender Korngrenzendichte erhöht [Eom01, Che05, Mat06, Mik07].

Eine sowohl einfache, als auch sehr wirkungsvolle Methode um die Transporteigenschaften von MgB_2 zu erhöhen, ist die gezielter Zugabe von normalleitenden Fremdphasen. Die Effektivität dieser Zusätze ist sehr stark von deren Größe abhängig, sodass diese idealer Weise als Nanopartikel im Bereich der Kohärenzlänge vorliegen sollten [Yeo04]. Das aus der geringen Teilchengröße resultierende Problem der Agglomeration und folglich inhomogenen Verteilung der Nanoteilchen kann durch die Nutzung von flüssigen Dotierungszusätzen umgangen werden [Wan07]. Dabei finden neben SiC-haltigen Ölen und anderen Kohlenwasserstoffen auch auflösbare Stoffe, wie z. B. Zucker, Anwendung [Hos07, Wan07, Yeo07, Shc08].

In den letzten Jahren wurde die gezielte Verunreinigung von MgB_2 vielfältig untersucht. Dabei kamen eine große Anzahl verschiedenster Elemente, Oxide, Boride und kohlenstoffhaltiger Verbingungen zum Einsatz (Tab. 5.1).

[1] Es wurde gezeigt, dass der berechnete Flusslinienabstand $(\Phi_0/\mu_0 H)^{0,5} \approx 25$ nm gut mit dem mittleren Defektabstand übereinstimmt [Mar08a].

Tab. 5.1: Zusammenstellung bisher untersuchter Dotierungen in MgB_2. Obwohl in der Literatur verschiedenste Dotierungen diskutiert werden, weisen bislang nur kohlenstoffhaltige Verbindungen eine Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften auf.

Elemente	Oxide	Nitride Boride, Silizide	Kohlenstoff und Kohlenstoff-Verbindungen	Organische Verbindungen
Ag, Al	Al_2O_3	BN	amorpher C	Azeton
Cu, Co	CeO_2	Si_3N_4	B_4C	Apfelsäure
Fe	Dy_2O_3		CNT	Ethanol
Ga	Fe_2O_3	AlB_2	Graphit	Ethyltoluen
La, Li	HoO_2	CaB_6	nano-C	Maleinsäureanhydrid
Mn, Mo	MgO	NbB_2	nano-Diamant	Paraffin
Na, Ni	Pr_6O_{11}	TiB_2	SiC	Polycarbosilan
Pb	SiO_2	WB	B_4C	Polyvinylalkohol
Si	Tb_4O_7	ZrB_2	WC	Pyren
Ta, Ti	TiO_2			Silikonöl
W	Y_2O_3	WSi_2		Toluen
Zn		$ZrSi_2$		Weinsäure
				Zucker

Prinzipiell wird zwischen reaktiven und unreaktiven Dopanden unterschieden. Dem Namen nach führt die Zugabe von Stoffen der erstgenannten Kategorie zu einer direkten Wechselwirkung mit den Ausgangsstoffen. Darunter werden sowohl die Substitution von Mg und/oder Bor auf den Gitterplätzen, als auch die Umsetzung zu Nebenphasen verstanden. Der Einbau ins Gitter und die aufgrund der unterschiedlichen Atomradien veränderten Gitterparameter gelten als Nachweis einer solchen Substitution [Tak01]. Die sich dadurch ändernde Zustandsdichte der Ladungsträger und die veränderte Elektron-Phonon-Wechselwirkung zeigen mit zunehmender Substitution ein kontinuierliches Absinken von T_c [Lee03, Mas03].

Die Gruppe der unreaktiven Dopanden hingegen ist durch reine Addition gekennzeichnet. Diese gegenüber den Ausgangsmaterialien inerten Stoffe wirken als Verankerungszentren für Flussschläuche und sind besonders effektiv, wenn die Abmessung der Zusätze in der Größenordnung der Kohärenzlänge liegt. Durch deren Anlagerung in den Korngrenzen werden die Eigenschaften des dotierten MgB_2 im Hinblick auf die *connectivity* verändert und die Homogenität des Materials beeinflusst. Des weiteren können sich diese Fremdphasen auf die sich bei der Wärmebehandlung einstellende Korngröße auswirken [Per06, Mik07].

Aus der Vielzahl der untersuchten Fremdphasen (Tab. 5.1) zeigen die Ergebnisse bei Zugabe von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Verbindungen die bislang besten Eigenschaf-

ten [Mat06, Gru07, Her07b, Sen07, Yeo07, Shc08]. Die am häufigsten untersuchte Verbindung dieser Materialklasse ist Siliziumkarbid [Dou08]. Aufgrund einer gesteigerten Flussschlauchverankerung bei Zugabe von 10 Gew.% SiC beobachteten Dou *et al.* ein über einen breiten Feldbereich verbessertes j_c und ein gesteigertes H_{irr} [Dou02a]. Darüber hinaus wurde eine C-Substitution auf Bor-Gitterplätze als Ursache für eine hohe Dichte von verankernd wirkenden intra-granularen Versetzungen und feinverteilten Nanopartikeln gesehen [Dou03]. Infolge dieser Entdeckung wurden die verschiedensten kohlenstoffhaltigen Ausgangsstoffe auf ihre Eignung als C-Quelle für die Bildung einer $MgB_{2-x}C_x$-Phase mit verbesserten supraleitenden Eigenschaften hin untersucht (Tab. 5.1). Es konnte gezeigt werden, dass der Haupteffekt der C-Dotierung in einer durch den Einbau ins Gitter hervorgerufenen Veränderung der intrinsischen Egenschaften des Materials besteht.

Der Bezug zwischen der nominellen C-Konzentration der Ausgangszusammensetzung und dem tatsächlich im Gitter eingebauten Kohlenstoff wird mit Hilfe von Ergebnissen an C-dotierten Einkristallen hergestellt [Lee03]. Der Bestimmung des eingebauten C-Gehalts liegt die Abnahme des a-Achsen-Gitterparameters bei konstant bleibendem c-Achsen-Gitterparameter zugrunde [Avd03]. Der Vergleich auf Basis des tatsächlichen Kohlenstoffgehaltes zeigt, dass in Abhängigkeit von der angewandten Präparationsmethode und deren Prozessparametern, als auch der verwendeten C-Quelle deutliche Unterschiede im Gehalt an tatsächlich eingebautem Kohlenstoff bestehen [Tak01, Avd03, Lee03, Kaz05, Gru07, Kim07, Sen08].

Der kinetische Aspekt der Kohlenstoffsubstitution wurde von Balaselvi *et al.* [Bal04] untersucht. Diese zeigten, dass bei der thermisch aktivierten Substitution deutliche Unterschiede zwischen nominellem und tatsächlichem Kohlenstoffgehalt auftreten. Dies wird in den Untersuchungen von Senkowicz *et al.* an mechanisch legiertem MgB_2 mit Kohlenstoffdotierung bestätigt [Sen08]. Mit fortschreitender Mahldauer, d. h. erhöhtem Energieeintrag, wurde der zunehmende Einbau von Kohlenstoff ins $MgB_{2-x}C_x$-Gitter nachgewiesen. Zuvor zeigten Yeoh *et al.* , dass C-Nanopartikel (Partikelgröße < 20 nm) eine sehr reaktive C-Quelle darstellen [Yeo06].

In diesem Zusammenhang ist die Kombination der dieser Arbeit zugrundeliegenden Precursorherstellung mittels Mechanischem Legieren und der Zugabe von nanostrukturiertem Kohlenstoff im Hinblick auf die supraleitenden Eigenschaften der sich einstellenden $MgB_{2-x}C_x$-Phase von besonderem Interesse [Gru07, Her07b].

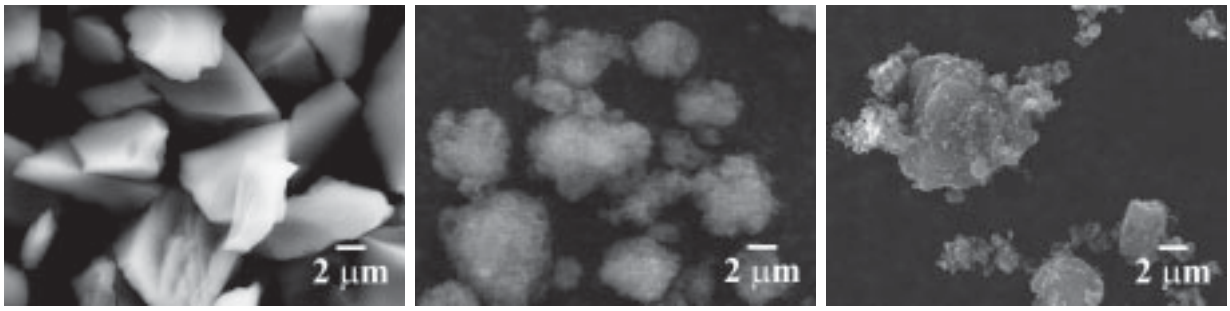
Tab. 5.2: Zusammenstellung der verwendeten Ausgangs- und Dotierungspulver für das Mechanische Legieren. Die Borpulver stellen die Hauptquelle der Sauerstoffverunreinigungen dar.

Pulver	Korngröße	Anbieter	Reinheit (Gew.%)	O-Gehalt (Gew.%)	Gewichtsanteil (Gew.%)
Mg	$< 250\ \mu$m	Goodfellow Cambridge Ltd.	99,8	0,19	
B_1	$< 1\ \mu$m	Fluka Chemie AG	95–97	1,87	
B_2	$< 1\ \mu$m	H.C.Starck GmbH	95–97	1,49	
μ-SiC	$< 5\ \mu$m	Goodfellow Cambridge Ltd.	99		2 – 20
n-SiC	< 30 nm	Alfa Aesar	95	0,17	1 – 10
n-C	< 10 nm	SGL Carbon Werk Ringsdorf	99,999	0,90	1 – 8

5.1 Charakteristika der Kohlenstoffzusätze

In der vorliegenden Arbeit wurden 3 verschiedene Kohlenstoffquellen auf deren Anwendbarkeit beim mechanischen Legieren untersucht und die daraus resultierenden supraleitenden Eigenschaften miteinander verglichen. Dabei handelt es sich im einzelnen um 2 kommerzielle SiC-Pulver mit unterschiedlicher Korngröße ($< 5\ \mu$m μ-SiC und < 30 nm n-SiC) und reinen, nanostrukturierten Kohlenstoff (n-C). Letzterer wurde einem zusätzlichen Hochenergie-Mahlprozess unterzogen, um die Reaktivität des Materials zu erhöhen. In Untersuchungen zur Verbrennungstemperatur von Kohlenstoff in Abhängigkeit vom Mahlprozess, wiesen Hermann *et al.* einen Zusammenhang der absinkenden Korngröße, als auch der ansteigenden atomaren Unordnung mit der Reaktivität nach [Her97]. Die Vorbehandlung des Kohlenstoffs erfolgte in der Arbeitsgruppe von Dr. Hermann.

Die Dotierungspulver wurden in den angegebenen Gewichtsanteilen zur stöchiometrischen Zusammensetzung der Mg- und B-Pulver vor dem Mahlprozess hinzugegeben (Tab 5.2). Darüber hinaus sind die metallische Reinheit und der mittels Heißextraktion (CGHE) bestimmte Sauerstoffgehalt der Pulver angegeben. Die im Falle des nanostrukturierten Kohlenstoffs vergleichsweise hohe Sauerstoffverunreinigung von 0,9 Gew.% kann mit einer erhöhten Belegung durch adsorbierten Sauerstoff erklärt werden. Diese resultiert aus der hohen chemischen Affinität des Materials. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Dotierungspulver spiegeln deren unterschiedliche Korngröße und Morphologie wider. Während das μ-SiC Kristallite im Bereich zwischen 1–10 μm zeigt (Abb. 5.1a), sind für das n-SiC und n-C deutlich kleinere Strukturen im nm-Bereich charakteristisch. Diese nanokristallinen, bzw. im Falle des n-C partiell amorphen Bestandteile, neigen stark zur Agglomeration (Abb. 5.1b-c).



(a) μ-SiC < 5 μm (b) n-SiC < 30 nm (c) n-C < 10 nm

Abb. 5.1: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten kohlenstoffhaltigen Zusätze von (a) μ-SiC mit Korngröße < 5 μm, (b) n-SiC mit Korngröße < 30 nm und (c) nanostrukturiertem Kohlenstoff mit Korngröße < 10 nm. Bei den in (b) und (c) abgebildeten Strukturen handelt es sich um Agglomerate der Nanopartikel.

Für die Untersuchung der Wirkung von SiC wurde in beiden Fällen das Fluka-Bor genutzt, während für die Dotierung mit Kohlenstoff ein Bor-Pulver von H.C.Starck zum Einsatz kam. Beide Pulver weisen die gleiche nominelle Reinheit von 95–97% auf. Es wurden mit 1,87 und 1,49 Gew.% geringe Unterschiede im Sauerstoffgehalt der Fluka- bzw. H.C.Starck-Borpulver gemessen (Tab. 5.2). Die sich aus den Borpulvern ergebenden Unterschiede der MgB_2-Proben erschweren den direkten Vergleich der Probenserien (Abschn. 4.2).

5.2 Phasenbildung und Mikrostruktur

Zugabe von Siliziumkarbid

Die Röntgendiffraktogramme der mit Standardparametern mechanisch legierten Pulver zeigen neben der Mg-Hauptphase, in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration, deutlich ausgebildete Intensitäten, die SiC zugeordnet werden können (Abb. 5.2). Das Pulver mit 10 Gew.% n-SiC zeigt im Gegensatz zu dem mit 2 Gew.% dotierten Pulver einen erhöhten Anteil an *in-situ* MgB_2. Darüber hinaus werden, abgesehen von WC-Verunreinigungen durch Mahlabrieb (< 1 Gew.%, nicht indiziert), keine weiteren Nebenphasen beobachtet.

Nach der Kompaktierung der Pulver durch Heißpressen bei 700°C und 640 MPa für 10 min zeigen alle untersuchten Proben eine deutlich ausgebildete MgB_2-Hauptphase (Abb. 5.3). Es existiert eine Vielzahl von Nebenphasen, wie z. B. Mg_2Si, SiC, MgO und unreagiertes Magnesium. Unabhängig von der SiC-Zugabe wurden durch Mahlabrieb eingetragene WC-Verunreinigungen nachgewiesen (< 1 Gew.%, nicht indiziert). Das Ergebnis der Rietveld-Analyse hinsichtlich der Phasenzusammensetzung ist in Tabelle 5.3 zusammengestellt. Die Phasenanteile von unreagiertem Magnesium und von MgO sind unabhängig vom verwendeten

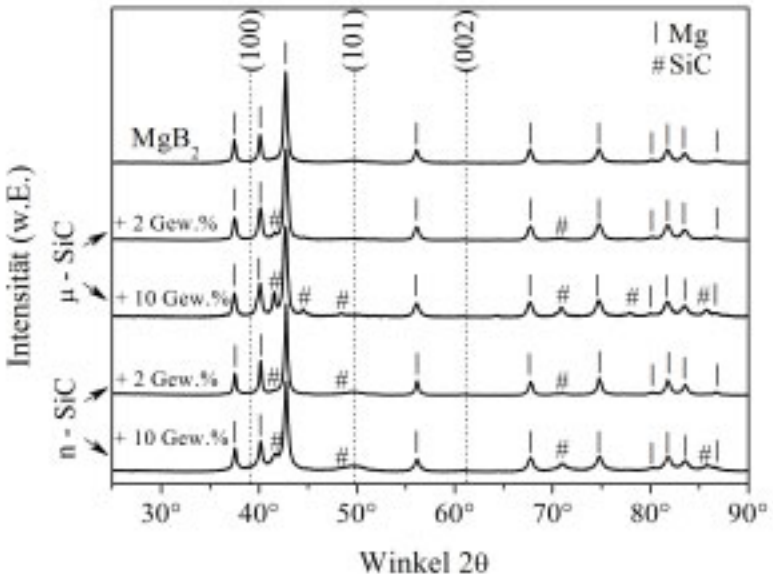


Abb. 5.2: Röntgendiffraktogramme der mechanisch legierten Pulver mit Zusatz von jeweils 2 und 10 Gew.% μ-SiC bzw. n-SiC. Neben der Mg-Hauptphase sind in Abhängigkeit vom Dotierungsgehalt SiC-Reflexe deutlich nachweisbar. Die MgB_2-Reflexe sind mit (hkl) indiziert.

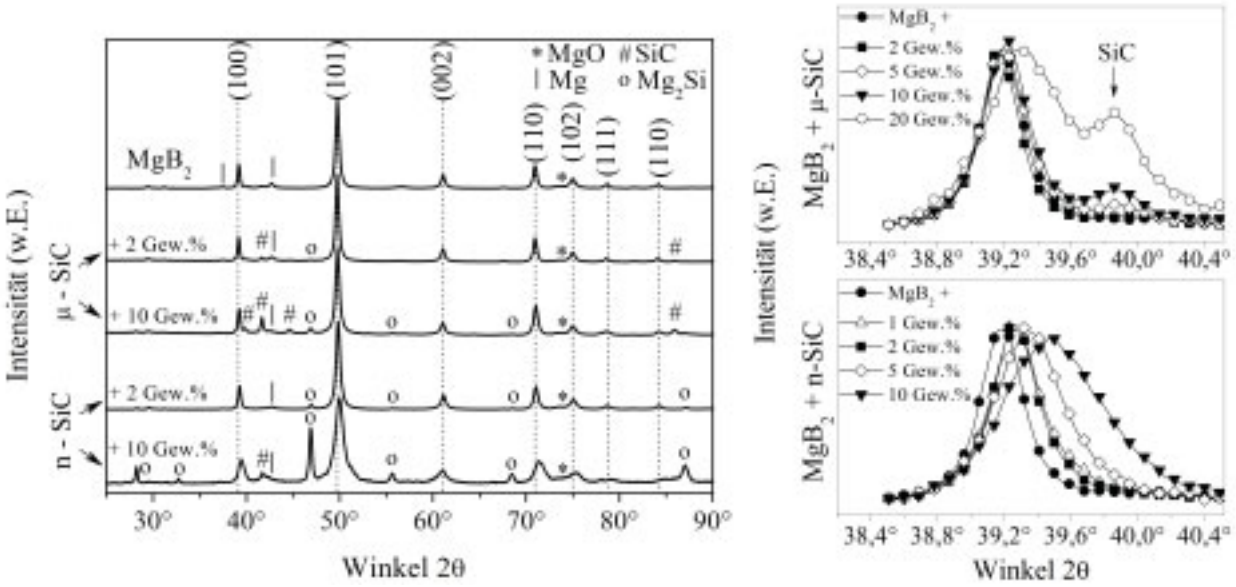


Abb. 5.3: Röntgendiffraktogramme der heißgepressten Massivproben aus mechanisch legierten Pulvern mit Zusatz von jeweils 2 und 10 Gew.% μ-SiC bzw. n-SiC (links) und Verschiebung des (100)-Reflexes von MgB_2 in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration für μ-SiC bzw. n-SiC (rechts). Neben der MgB_2-Hauptphase treten Nebenphasen von Mg_2Si, SiC, MgO und unreagiertes Mg auf. Der Phasenanteil von Mg_2Si ist stark vom SiC-Gehalt und dem verwendeten SiC-Pulver abhängig. Die MgB_2-Reflexe sind mit (hkl) indiziert.

Tab. 5.3: Zusammenfassung der mittels Rietveld-Analyse ermittelten Phasenzusammensetzung der heißgepressten Massivproben in Abhängigkeit von der Art und dem Dotierungsgehalt an SiC in der Ausgangszusammensetzung. Bei Verwendung von n-SiC wird eine deutlich stärkere Reaktion des SiC und eine daraus resultierende erhöhte Mg_2Si-Bildung beobachtet. Der MgB_2-Phasenanteil sinkt mit der Zugabe von SiC deutlich.

	Dotierung	Phasenzusammensetzung in (Gew.%)					
	(Gew.%)	MgB_2	Mg	MgO	WC	SiC	Mg_2Si
MgB_2	—	90	4	5	< 1	—	—
	2	86	4	5	< 1	2	2
μ-SiC	5	84	4	6	< 1	5	1
(< 5 μm)	10	78	4	6	< 1	8	3
	20	69	5	3	< 1	16	7
	1	90	3	6	< 1	< 1	2
n-SiC	2	87	3	6	< 1	< 1	3
(< 30 nm)	5	85	3	6	< 1	< 1	5
	10	79	4	5	< 1	2	10

SiC bei etwa 3–4 bzw. 5–6 Gew.% nahezu konstant und stimmen mit denen der undotierten Massivprobe überein. Generell wird mit ansteigender Zugabe von SiC in der Ausgangszusammensetzung ein Anstieg der SiC- und der Mg_2Si-Phase bei absinkendem MgB_2-Phasenanteil beobachtet. Dabei treten deutliche Unterschiede zwischen den Proben mit μ-SiC und n-SiC auf.

Beim Mechanischen Legieren kommt es zur Aufspaltung von SiC in die Elemente. Während Silizium mit Magnesium zur Mg_2Si-Nebenphase reagiert, wird der reaktive Kohlenstoff durch Substitution auf den Bor-Gitterplätzen eingebaut und bildet die $MgB_{2-x}C_x$-Phase. Der Einbau des kleineren C-Atoms an Stelle des Bors führt zu einer Absenkung des a-Achsengitterparameters und resultiert somit in einer Verschiebung des (100)-MgB_2 Reflexes (Tab. 5.4). Aus der Auftragung des (100)-Reflexes von MgB_2 in Abhängigkeit von der Zugabe von SiC wird deutlich, dass für nanokristallines SiC eine wesentlich stärkere C-Substitution in der Matrixphase stattfindet (Abb. 5.3). Während für μ-SiC erst ab 10 Gew.% ein geringer C-Einbau zu verzeichnen ist, wird dies bei der Verwendung von n-SiC schon ab 2 Gew.% beobachtet. Dem entsprechend äußert sich die Zugabe des feinkörnigeren SiC im verstärkten Auftreten der Mg_2Si-Phase.

Bei gleichem SiC-Dotierungsgehalt von 10 Gew.% werden für n-SiC 10 Gew.%, für μ-SiC nur 3 Gew.% Mg_2Si quantifiziert. Analog wird für den Phasenanteil an „unreagiertem“ SiC in den Proben mit μ-SiC ein relativ hoher Wert von 8 Gew.% gegenüber n-SiC mit

Tab. 5.4: Zusammenfassung der aus der Reflexlage und -breite ermittelten strukturellen Parameter und der über das Auftriebsprinzip nach Archimedes bestimmten Dichte der heißgepressten Massivproben in Abhängigkeit von der Art und dem Dotierungsgehalt an SiC in der Ausgangszusammensetzung. Ein deutliches Absinken des a-Achsengitterparameters kennzeichnet den Grad der C-Substitution. Mit zunehmendem SiC-Gehalt in der Ausgangszusammensetzung wird ein Ansteigen der Gitterverspannung beobachtet.

	Dotierung	Gitterparameter		Korngröße	Gitterverspannung	Dichte
		a (Å)	c (Å)	(nm)	(10^{-3})	(g/cm^3)
MgB_2	—	3,086	3,524	65	3,9	2,38
	2	3,085	3,524	72	3,7	2,37
μ-SiC	5	3,085	3,525	63	4,4	2,42
(< 5 μm)	10	3,083	3,525	78	5,0	2,33
	20	3,076	3,529	(177)	(11,0)	2,34
	1	3,085	3,525	58	4,7	2,39
n-SiC	2	3,083	3,525	53	5,3	2,35
(< 30 nm)	5	3,075	3,527	71	8,0	2,38
	10	3,067	3,530	78	13,0	2,24

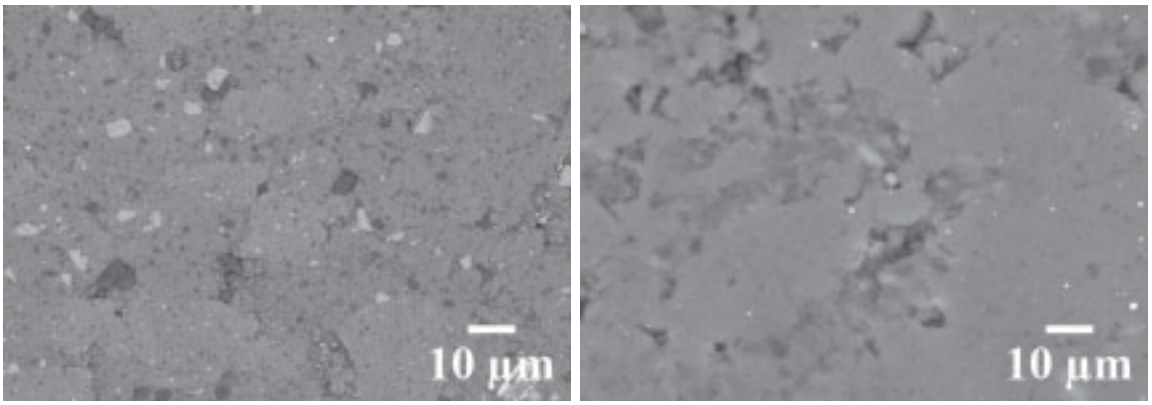
< 1 Gew.% gemessen (Tab. 5.3). Für beide Dotierungen sinkt der MgB_2 Phasenanteil in den Massivproben von 90 Gew.% für undotiertes Material mit der Zugabe von 10 Gew.% SiC zur Ausgangszusammensetzung auf 78–79 Gew.%.

Die aus der Reflexbreite ermittelten Werte der Korngröße und der Gitterverspannung zeigen keine signifikanten Abhängigkeit von der Art des verwendeten SiC (Tab. 5.4). Die Korngröße schwankt unspezifisch im Bereich[2] zwischen 53–78 nm um den Referenzwert von 65 nm für undotiertes MgB_2. Mit steigendem SiC-Gehalt in der Ausgangszusammensetzung wird ein Anstieg der Gitterverzerrung gemessen. Diese korrelieren mit der unterschiedlich starken C-Substitution [Kim07,Her07b]. Darüber hinaus können auch Einschlüsse von n-SiC oder Mg_2Si-Nanopartikeln in der Matrixphase zu erhöhten Gitterverspannungen beitragen [Dou02a].

In Übereinstimmung mit Untersuchungen von Dou *et al.* wurde für die Zugabe von SiC kein Verdichtungseffekt beobachtet [Dou02a]. Die ermittelte Dichte variiert unabhängig von der Ausgangszusammensetzung für alle Proben zwischen 2,24 und 2,42 g/cm^3.

Die Mikrostrukturen der heißgepressten Massivproben mit jeweils 5 Gew.% μ-SiC bzw. n-SiC sind in Abbildung 5.4 dargestellt. In der mit μ-SiC dotierten Probe sind deutlich bis zu

[2]Der für die Zugabe von 20 Gew.% μ-SiC ermittelte Wert der Korngröße von 177 nm erscheint aufgrund eines stark verrauschten Röntgendiffraktogramms mit starker Reflexüberlagerung erheblich fehlerbehaftet.



(a) 5 Gew.% μ-SiC (b) 5 Gew.% n-SiC

Abb. 5.4: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Mikrostruktur an heißgepressten Massivproben mit Dotierung von (a) 5 Gew.% μ-SiC und (b) 5 Gew.% n-SiC. Während in der Probe mit μ-SiC noch bis zu 5 μm große SiC-Partikel vorliegen (hellgrau), wurden im n-SiC dotierten Material lediglich wenige SiC-haltige Agglomerate (hellgrau) nachgewiesen. Der Phasenanteil und die Größe der höheren Boride (dunkelgrau) ist für die μ-SiC dotierte Probe größer. Die kleinen weißen Partikel wurden als WC identifiziert.

5 μm große SiC-Körner (hellgrau) nachweisbar. Diese bestätigen die XRD-Untersuchungen (Tab. 5.3) und zeigen, dass ein Großteil des zum Ausgangspulver hinzugegebenen μ-SiC auch nach Mahlen und Heißpressen noch in der Ausgangsform vorliegt.

Im Gegensatz dazu werden in der Probe mit n-SiC nur wenige hellgraue Agglomerate beobachtet, die mit EDXS untersucht und als SiC identifiziert wurden. In beiden Proben wurden kleine WC-Partikel (weiss) als Rückstände des Mahlabriebs nachgewiesen. Die als höhere Boride identifizierten dunkelgrauen Bereiche treten in beiden Proben auf, scheinen aber für das mit n-SiC dotierte Material deutlich verringerte Abmessungen aufzuweisen. Neben gut versinterten Bereichen sind in beiden Proben vergleichbare Volumenanteile weniger starker Verdichtung zu erkennen.

Zugabe von nanostrukturiertem Kohlenstoff

Für die Untersuchungen zum Einfluss von nanostrukturiertem Kohlenstoff auf die Eigenschaften von MgB_2 wird im folgenden eine Nomenklatur im Sinne einer $MgB_{2-x}C_x$-Phase verwendet. Somit entspricht eine $MgB_{2-x}C_x$-Phase mit x = 0,033 – 0,316 den angegebenen Gewichtsanteilen von 1 – 8 Gew.% (Tab. 5.2). Auch wenn diese Phase, wie im Verlauf der Diskussion gezeigt werden wird, nicht vollständig ausgebildet wird, so vereinfacht diese Nomenklatur den Vergleich zu den in der Literatur angegebenen Ergebnissen.

Das Diffraktogramm des nanostrukturierten Kohlenstoffs weist sowohl kristalline Reflexe, als auch breite amorphe Charakteristika auf (Abb. 5.5). Aus TEM-Aufnahmen (hier nicht ge-

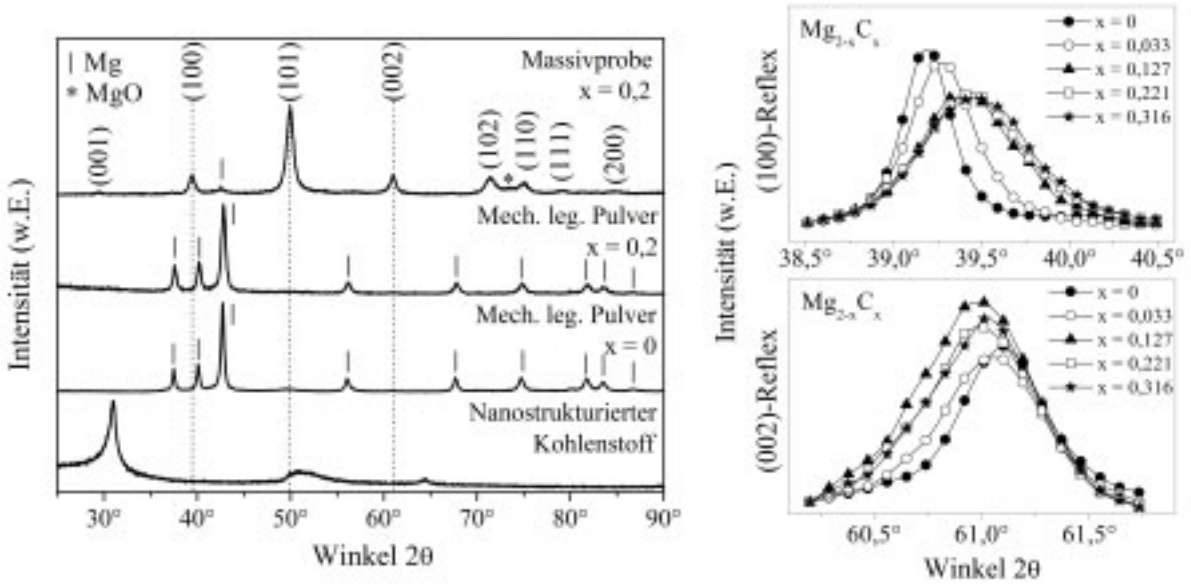


Abb. 5.5: Röntgendiffraktogramme des nanostrukturierten Kohlenstoffs, des undotierten, sowie eines mit x = 0,221 C-dotierten mechanisch legierten Precursors und der daraus hergestellten heißgepressten Massivprobe. Es zeigen sich keine C-haltigen Nebenphasen. Die MgB_2-Reflexe sind mit (hkl) indiziert.

zeigt) konnte eine laterale Ausdehnung der Graphitschichten von 5 – 10 nm und senkrecht dazu von 1 – 2 nm ermittelt werden. Die nanokristalline Morphologie wird von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestätigt (Abb. 5.1c).

Innerhalb des Auflösungsvermögens kann in den Diffraktogrammen der beiden gemahlenen Pulver und der heißgepressten Massivprobe keine Bildung zusätzlicher C-haltiger Nebenphasen beobachtet werden (Abb. 5.5). In den Massivproben der C-dotierten Precursoren wurden sehr geringe Intensitäten einer MgB_4-Phase gefunden [Gru07]. Die gemessenen Intensitätsverteilungen der mechanisch legierten Precursoren sind miteinander vergleichbar und zeigen einen hohen Phasenanteil an unreagiertem Mg von 71 Gew.% für undotiertes und etwa 80 Gew.% für C-dotiertes Pulver unabhängig von der Kohlenstoffzugabe. Der Phasenanteil an *in-situ* gebildetem MgB_2 verringert sich mit Zugabe von Kohlenstoff von 28 auf 18 – 21 Gew.% (Tab. 5.5).

Der mittels Trägergas-Heißextraktion bestimmte Sauerstoffgehalt in den mechanisch legierten Pulvern liegt mit Werten zwischen 2,49 – 2,91 Gew.% etwas über dem Wert von 2,35 Gew.% der undotierten Probe. Für die C-Dotierung mit x = 0,033 wird ein etwas geringerer Sauerstoffwert gemessen als für die höheren C-Konzentrationen, die sich untereinander kaum unterscheiden. Die experimentell bestimmten Kohlenstoffwerte der Pulver stimmen gut mit den aus den Ausgangsstoffen berechneten nominellen C-Konzentrationen überein und be-

Tab. 5.5: Zusammenfassung der berechneten (nom.) und mittels Heißextraktion bestimmten (exp.) nichtmetallischen Verunreinigungen, der aus der Rietveld-Analyse abgeschätzten Phasenzusammensetzung, sowie der aus der Reflexverbreiterung errechneten Korngröße und Gitterverspannung in den mechanisch legierten Precursoren mit Zugabe von nanostrukturiertem Kohlenstoff. Das nanokristalline Pulver weist einen hohen Verspannungsgrad auf. Mit Zugabe von Kohlenstoff wird ein Absinken des *in-situ* gebildeten MgB_2-Anteils beobachtet.

	Dotierung x in	C-Gehalt nom.	C-Gehalt exp.	O-Gehalt	Phasenzusammensetzung in (Gew.%)			Korngröße	Gitterverspannung
	$MgB_{2-x}C_x$	(Gew.%)		(Gew.%)	MgB_2	Mg	WC	(nm)	(10^{-3})
MgB_2	0	0,19	0,26	2,35	28	71	< 1	4	29,3
	0,033	1,02	1,18	2,49	19	80	< 1	3	35,5
n-C	0,127	3,38	3,73	2,80	18	81	< 1	3	38,0
	0,221	5,74	5,77	2,91	21	78	< 1	3	32,1
	0,316	8,10	8,19	2,85	19	80	< 1	3	32,7

stätigen eine sehr geringe Verunreinigung durch WC-Mahlabrieb (Tab. 5.5). Da während des Mechanischen Legierens keine signifikante Abnahme des C-Gehaltes beobachtet wird, kann ein C-Verlust aufgrund einer CO_x-Gasbildung ausgeschlossen werden [Gru07].

Der für das Mechanische Legieren charakteristische hohe Energieeintrag und die ablaufenden Verschweißungs- und Zerkleinerungsvorgänge (Abschn. 3.1) resultieren in einem Precursor mit einer sehr geringen Korngröße von 3 – 4 nm und einem hohen Verspannungszustand in den Nanokristallen (Tab. 5.5). Letzterer stellt gleichzeitig eine Ursache der erhöhten Reaktivität der mechanisch legierten Pulver dar und zeigt für die C-dotierten Precursoren im Vergleich zum undotierten Referenzpulver leicht erhöhte Werte.

Während des Heißpressens wird ein Großteil der im Gitter gespeicherten Verformungsenergie abgebaut, wodurch die in den Massivproben zurückbleibende Gitterverspannung gegenüber den mechanisch legierten Pulvern deutlich reduziert wird (Tab. 5.6). Dabei wird analog zu den Precursoren für C-Gehalte $x \geq 0{,}127$ eine erhöhte Verzerrung von 0,59 – 0,66 % beobachtet, die auf den eingebauten Kohlenstoff im Gitter zurückzuführen ist [Kim07, Her07b]. In vergleichbaren Untersuchungen von Kim *et al.* wurden Gitterverspannungen von 0,35 % für reines und 0,43 % für eine $MgB_{2-x}C_x$-Phase mit einem tatsächlichen Kohlenstoffeinbau von $x_E = 0{,}06$ gemessen [Kim07]. Wie im nächsten Abschnitt ausführlicher diskutiert wird, liegt die in der vorliegenden Arbeit beobachtete C-Substitution mit bis zu $x_E = 0{,}125$ deutlich höher, was die erhöhten Verspannungswerte andeuten.

Tab. 5.6: Zusammenfassung der aus der Reflexlage und -verbreiterung errechneten Gitterparameter, Korngröße und Gitterverspannung, sowie der mittels Auftriebsprinzip nach Archimedes bestimmten Dichte in heißgepressten Massivproben mit Zugabe von nanostrukturiertem Kohlenstoff. Mit zunehmendem C-Gehalt wird ein Absinken des a-Achsengitterparameters beobachtet, der auf die C-Substitution von Bor hindeutet. Dieser Einbau ist gleichzeitig mit einem Anstieg der Gitterverspannung verbunden. Die Korngröße verringert sich mit Kohlenstoffzugabe.

	Dotierung x in	Gitterparameter a	Gitterparameter c	Korngröße	Gitterverspannung	Dichte
	$MgB_{2-x}C_x$	(Å)	(Å)	(nm)	(10^{-3})	(g/cm^3)
MgB_2	0	3,084	3,524	38	0,30	2,47
	0,033	3,076	3,520	31	0,35	2,39
n-C	0,127	3,060	3,528	17	0,59	2,35
	0,221	3,062	3,528	14	0,66	2,23
	0,316	3,061	3,522	15	0,63	2,30

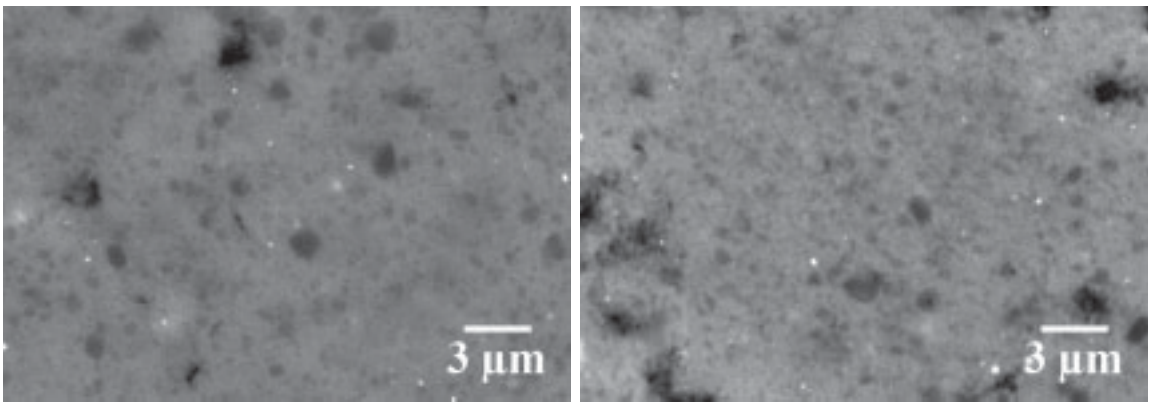
Ein weiterer Anhaltspunkt für den Grad der C-Substitution ist im absinkenden a-Achsengitterparameter und der damit verbundenen (100)-Reflexlagenverschiebung zu sehen (Abb. 5.5 und Tab. 5.6). Hingegen bleibt der Gitterparameter der c-Achse, bzw. der (002)-Reflex der MgB_2-Phase ($2\theta \approx 61{,}0°$), nahezu konstant und schwankt unspezifisch um den Referenzwert von c = 3,524 Å. Schon für die relativ niedrige nominelle Kohlenstoffzugabe von x = 0,033 ($\approx$ 1 Gew.%) wird ein Absinken des a-Achsengitterparameters vom Referenzwert a = 3,084 Å für reines MgB_2 auf 3,076 Å beobachtet. Für C-Gehalte x $\geq$ 0,127 stellt sich ein Grenzwert von etwa 3,061 Å ein [Gru07].

Die aus der Reflexverbreiterung bestimmte Korngröße der heißgepressten Materialien sinkt mit Kohlenstoffzugabe von 38 nm für reines MgB_2 auf 31 bzw. 15 nm für x = 0,033 bzw. 0,316 ab. Ein während der Wärmebehandlung behindertes Kornwachstum aufgrund des in der Korngrenze eingelagerten Kohlenstoffs ist denkbar. Auch die Verdichtung der Massivprobe scheint mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt im Precursor abzunehmen, was die auf bis zu 2,23 g/cm^{-3} für x = 0,221 veringerten Dichtewerte belegen (Tab. 5.6).

Der mittels Heißextraktion bestimmte Kohlenstoffgehalt der Massivproben stimmt mit den nominell berechneten Ausgangszusammensetzungen der verschiedenen Dotierungen gut überein (Tab. 5.7). Hingegen zeigt der Sauerstoffgehalt präparationsbedingt einen deutlichen Anstieg. Dieser ist in den C-dotierten Proben nochmals höher als in der MgB_2-Referenzprobe mit 2,42 Gew.%. Nach dem Heißpressen wird in den $MgB_{2-x}C_x$-Proben mit x $\geq$ 0,127 ein mit

Tab. 5.7: Zusammenfassung der berechneten (nom.) und mittels Heißextraktion bestimmten (exp.) nichtmetallischen Verunreinigungen und der aus der Rietveld-Analyse abgeschätzten Phasenzusammensetzung in heißgepressten Massivproben mit Zugabe von nanostrukturiertem Kohlenstoff. Die dotierten Proben weisen einen deutlich erhöhten Sauerstoffgehalt auf, der C-Gehalt stimmt gut mit der nominell berechneten Konzentration überein.

	Dotierung x in	C-Gehalt nom.	C-Gehalt exp.	O-Gehalt	Phasenzusammensetzung in (Gew.%)			
	$MgB_{2-x}C_x$	(Gew.%)		(Gew.%)	MgB_2	Mg	MgO	WC
MgB_2	0	0,19	0,27	2,42	90	1	8	< 1
	0,033	1,02	1,12	3,59	92	1	6	< 1
n-C	0,127	3,38	3,61	5,08	94	2	3	< 1
	0,221	5,74	6,13	5,06	94	2	3	< 1
	0,316	8,10	8,95	4,96	94	2	3	< 1



(a) x = 0,033 (b) x = 0,316

Abb. 5.6: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von heißgepressten $MgB_{2-x}C_x$-Massivproben mit x = 0,033 und x = 0,316. Neben der dichten $MgB_{2-x}C_x$-Phase (hellgrau) werden höhere Boride (dunkelgrau) mit typischen Abmessungen < 500 nm beobachtet. Die kleinen weißen Parikel wurden als WC identifiziert.

etwa 5 Gew.%, im Vergleich zu etwa 2,9 Gew.% in den mechanisch legierten Pulvern, nahezu verdoppelter Sauerstoffgehalt gemessen.

Die durch Rietveld-Verfeinerung bestimmten Phasenanteile in den Massivproben zeigen für alle Proben eine sehr gute MgB_2-Phasenbildung mit geringen Gehalten an unreagiertem Magnesium. Der quantifizierte WC-Mahlabrieb liegt unterhalb von 1 Gew.% (Tab. 5.7).

Die heißgepressten Massivproben mit unterschiedlicher C-Dotierung zeigen eine vergleichbare Mikrostruktur (Abb. 5.6). Die gegenübergestellten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben mit x = 0,033 und x = 0,316 werden durch eine hellgrau erscheinende $MgB_{2-x}C_x$-Matrix und Bor-reiche Phasen (dunkelgrau) charakterisiert. Dabei spiegeln sich die in der Zusammensetzung enthaltenen C-Gehalte in der durch WDXS bestimmten Phasenzusammensetzung der $MgB_{2-x}C_x$-Phase wider [Gru07]. Die globular erscheinenden höheren Boride weisen einen typischen Durchmesser von < 500 nm auf, wobei teilweise auch Gebiete mit bis zu 2 μm beobachtet werden. In den höheren Boriden wurde ein erhöhtes Mg/B-Verhältnis von 4 bis 5 nachgewiesen [Gru07].

5.3 Tatsächlicher Kohlenstoffgehalt: Addition oder Substitution?

Ausgangspunkt der Abschätzung des tatsächlich substituierten Kohlenstoffs auf Bor-Plätze im MgB_2-Wirtsgitter ist der a-Achsengitterparameter [Avd03]. Dabei ist der Grad der Substitution sehr stark von der Präparation abhängig (Abb. 5.7). Wie die Auftragung des a-Achsengitterparameters über der nominellen Zusammensetzung $MgB_{2-x}C_x$ zeigt, variieren die in der Literatur angegebenen Löslichkeitsgrenzen von Kohlenstoff und die dadurch beeinflussten supraleitenden Eigenschaften in $MgB_{2-x}C_x$ deutlich [Tak01, Lee03, Bal04, Kaz05, Gru07, Kim07, Sen07].

Die bislang höchsten nachgewiesenen C-Substitutionen werden von Lee *et al.* und Kazakov *et al.* berichtet [Lee03, Kaz05]. Eine lineare Abhängigkeit des mittels Augerelektronenspektroskopie ermittelten B/C-Signalverhältnisses an den $MgB_{2-x}C_x$-Einkristallen von Lee *et al.* dient dabei als Nachweis für einen vollständigen C-Einbau bis zu Gehalten von $x = x_E = 0{,}3$ [Lee03]. Hingegen nutzen Kazakov *et al.* eine von Avdeev *et al.* [Avd03] an polykristallinem $MgB_{2-x}C_x$ gefundene lineare Beziehung zwischen dem a-Achsengitterparameter und dem C-Gehalt in der Probe [Kaz05]. Darüber hinaus traten in den Proben von Avdeev *et al.* zusätzliche C-haltige Nebenphasen auf, welche die Genauigkeit der daraus folgenden Abschätzung beeinflussen [Lee07].

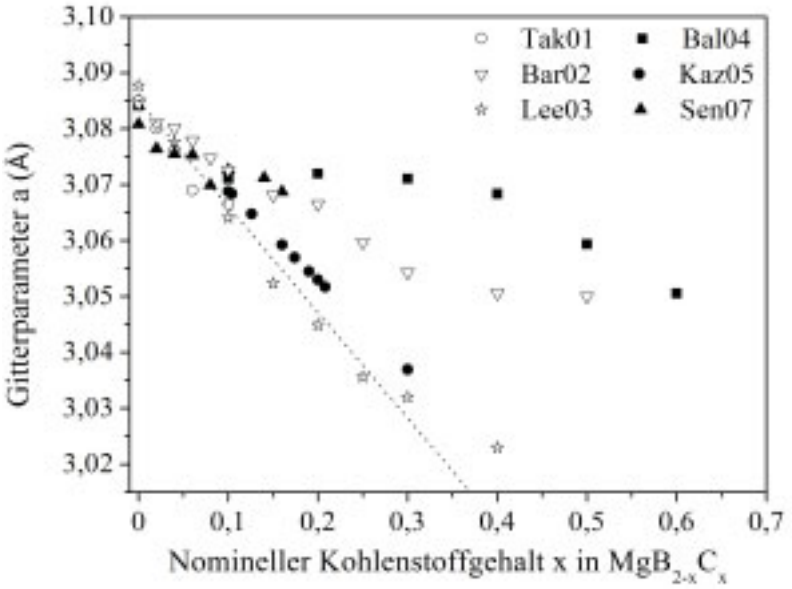


Abb. 5.7: Abnahme des a-Achsengitterparameters mit dem nominellen Kohlenstoffgehalt x in $MgB_{2-x}C_x$ für unterschiedliche Präparationsmethoden. In den Untersuchungen von Lee *et al.* an C-dotierten Einkristallen wurde eine vollständige Substitution bis zu x = 0,3 nachgewiesen [Lee03].

Ein Vergleich der unterschiedlichen Ansätze führt folglich zu abweichenden Ergebnissen in den abgeschätzten C-Gehalten x_E [Her07b,Lee07]. Das vergleichsweise geringere Absinken des a-Achsengitterparameters mit ansteigendem x_E in den Untersuchungen von Kazakov *et al.* [Kaz05] kann als Resultat einer unvollständigen C-Substitution interpretiert werden [Lee07]. Darüber hinaus wird für diese Proben ein geringerer Abfall von T_c auf 10,2 K bei einem abgeschätzten C-Gehalt $x_E = 0{,}3$ beobachtet [Kaz05], während Lee *et al.* eine vollständige Unterdrückung der Supraleitung für $x_E \approx 0{,}25$ berichten [Lee03]. Aus den aufgeführten Gründen erscheint eine Auswertung des tatsächlichen C-Gehaltes auf Grundlage der Einkristallwerte von Lee *et al.* als geeignet [Her07b, Lee07].

Die Korrelation der in der vorliegenden Arbeit gemessenen a-Achsengitterparameter mit dem tatsächlich ins MgB_2-Gitter eingebauten Kohlenstoff zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Art der verwendeten Kohlenstoffquelle und deren nomineller Zugabe zur Ausgangszusammensetzung (Abb. 5.8 und Abb. 5.9).

Die Verwendung von μ-SiC als Kohlenstoffquelle zeigt den niedrigsten C-Einbau ins MgB_2-Wirtsgitter. Erst bei einem Dotierungsgehalt von 10 bzw. 20 Gew.% wird eine mit $x_E = 0{,}014$ bzw. 0,046 nenneswerte Bildung der $MgB_{2-x}C_x$-Phase beobachtet. Dies deckt sich mit der Phasenanalyse der μ-SiC-dotierten Proben (Tab. 5.3), die einen hohen Anteil von unreagiertem SiC ausweisen.

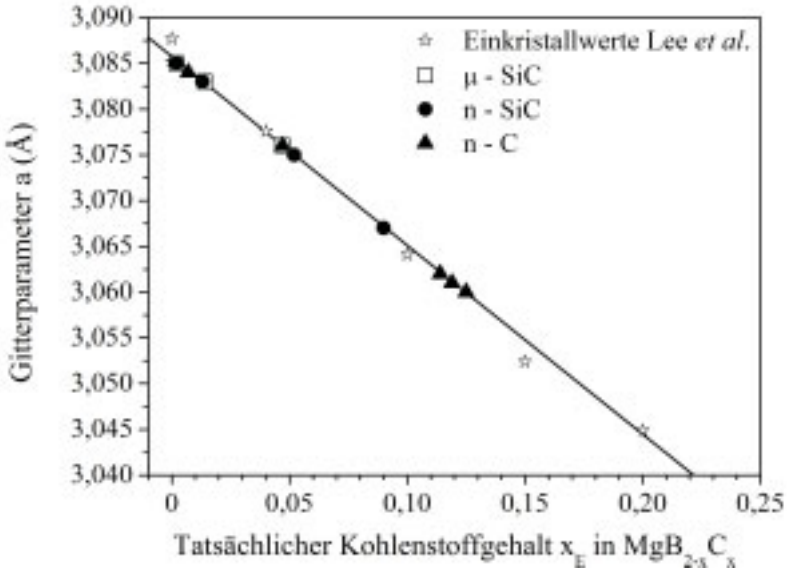


Abb. 5.8: Abschätzung des tatsächlich eingebauten Kohlenstoffgehalts x_E in der $MgB_{2-x}C_x$-Matrixphase der heißgepressten Massivproben über die beobachtete Absenkung des a-Achsengitterparameters im Vergleich zu Referenzwerten an C-dotierten Einkristallen von Lee *et al.* [Lee03]. Mit abnehmender Korngröße der verwendeten Kohlenstoffquelle wird ein stärker absinkender Gitterparameter, also ein verstärkter C-Einbau ins Gitter, beobachtet. Die Verwendung von nanostrukturiertem Kohlenstoff zeigt dabei den höchsten Substitutionsgrad.

Dem gegenüber weist die Auswertung der Röntgendiffraktogramme bei Zugabe von n-SiC deutlich geringere SiC-Phasenanteile in den Massivproben auf (Tab. 5.3). Für eine Dotierung mit 10 Gew.% n-SiC wird eine gegenüber dem μ-SiC deutlich erhöhte C-Substitution von $x_E = 0{,}09$ beobachtet. Der für 5 Gew.% erreichte x_E-Wert von etwa 0,052 ist mit dem Wert für 20 Gew.% μ-SiC vergleichbar und verdeutlicht die erhöhte Reaktivität des n-SiC.

Einen nochmals gesteigerten Einbau in die $MgB_{2-x}C_x$-Phase zeigen die mit nanostrukturiertem Kohlenstoff präparierten Massivproben. Bis zu nominellen C-Gehalten von $x = 0{,}127$ kann ein annähernd linearer Zusammenhang[3] zwischen x und x_E beobachtet werden. Darüber hinaus ist die während der Präparation wirkende Triebkraft der C-Substitution zu gering um einen stärkeren C-Einbau zu ermöglichen. Eine $MgB_{2-x}C_x$-Phase mit $x_E = 0{,}125$ stellt somit, für die beschriebene Präparation mit nanostrukturiertem Kohlenstoff, die maximale C-Substitution dar. Eine Modifikation der Prozessparameter zieht einen veränderten Kohlenstoffeinbau nach sich, was aus den in Abbildung 5.7 zusammengefassten Ergebnissen unterschiedlicher Präparationsmethoden ersichtlich wird.

[3]Die Abschätzung des tatsächlichen Kohlenstoffgehaltes für die nominelle Dotierung mit $x = 0{,}033$ zeigt mit $x_E = 0{,}044$ einen erhöhten Wert. Es kann davon ausgegangen werden, dass der zugesetzte Kohlenstoff vollständig substituiert wurde.

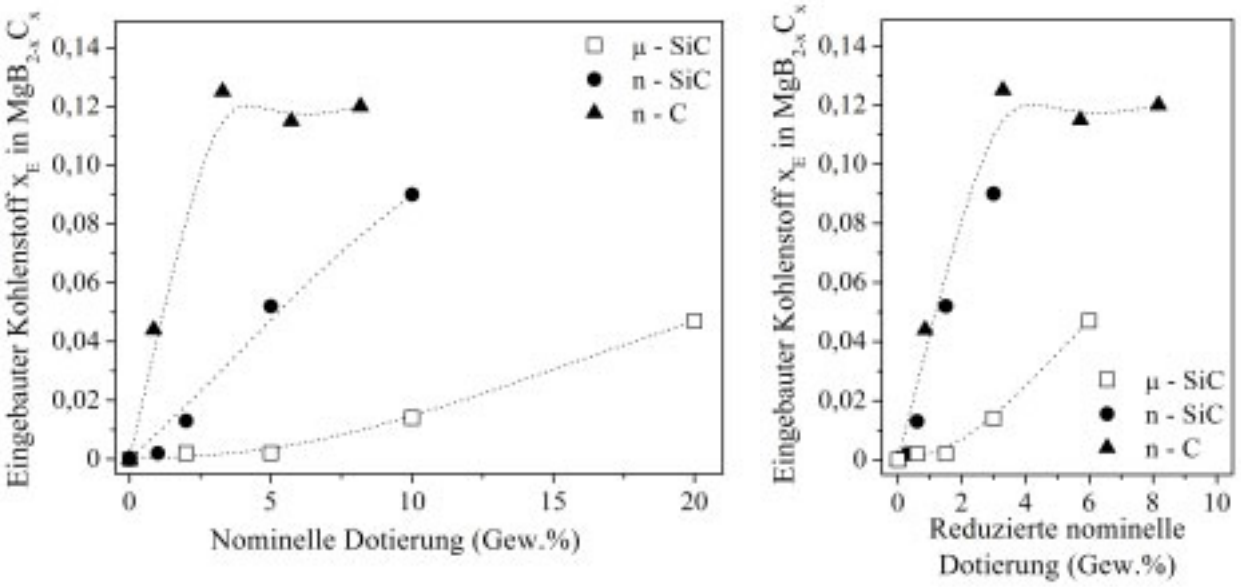


Abb. 5.9: Vergleich des substituierten C-Gehaltes in heißgepressten Massivproben über dem nominellen Dotierungsgehalt für μ-SiC, n-SiC und n-C (links) und dem auf Kohlenstoff reduzierten Dotierungsgehalt (rechts). Während bei Zugabe von n-C und n-SiC für niedrige Gehalte bis zu 3 Gew.% eine nahezu vollständige Substitution beobachtet wird, ist der C-Einbau für μ-SiC deutlich geringer.

Der Vergleich zu Untersuchungen von Kim *et al.* [Kim07] an in-situ reagierten $MgB_{2-x}C_x$-Massivproben unter Verwendung von Apfelsäure als Kohlenstoffquelle zeigt, dass die Triebkraft der C-Substitution im Falle des Mechanischen Legierens deutlich erhöht ist [Her07b]. Der in der vorliegenden Arbeit ermittelte C-Gehalt von $x_E = 0{,}125$ ist annähernd doppelt so hoch wie der von Kim *et al.* berichtete Einbau mit $x_E = 0{,}06$.

Untersuchungen von Senkowicz *et al.* zum Einfluss des SPEX-Hochenergiemahlens auf den Grad der C-Substitution weisen die Effektivität und hohe Triebkraft dieses Prozesses nach [Sen08]. Die aus den für 1 h gemahlenen Precursoren mit der nominellen Zusammensetzung $MgB_{2-x}C_x$ mit $x = 0{,}1$ hergestellten Massivproben zeigen eine vollständige C-Substitution mit $x_E = 0{,}1$.

Die Auftragung des eingebauten Kohlenstoffs x_E in $MgB_{2-x}C_x$ über der reduzierten nominellen Dotierung[4] zeigt, dass die für n-SiC und nanostrukturierten Kohlenstoff auftretende C-Substitution vergleichbar ist und sich deutlich vom μ-SiC unterscheidet. In diesem Verhalten zeigt sich, dass das in der Ausgangszusammensetzung enthaltene n-SiC während der Präparation nahezu vollständig aufgespalten wird. Diese Aussage wird von der Phasenanalyse an den SiC-dotierten Massivproben gestützt (Tab. 5.3).

[4]Mit der reduzierten nominellen Dotierung wird der Bezug zum im SiC enthaltenen Kohlenstoff hergestellt.

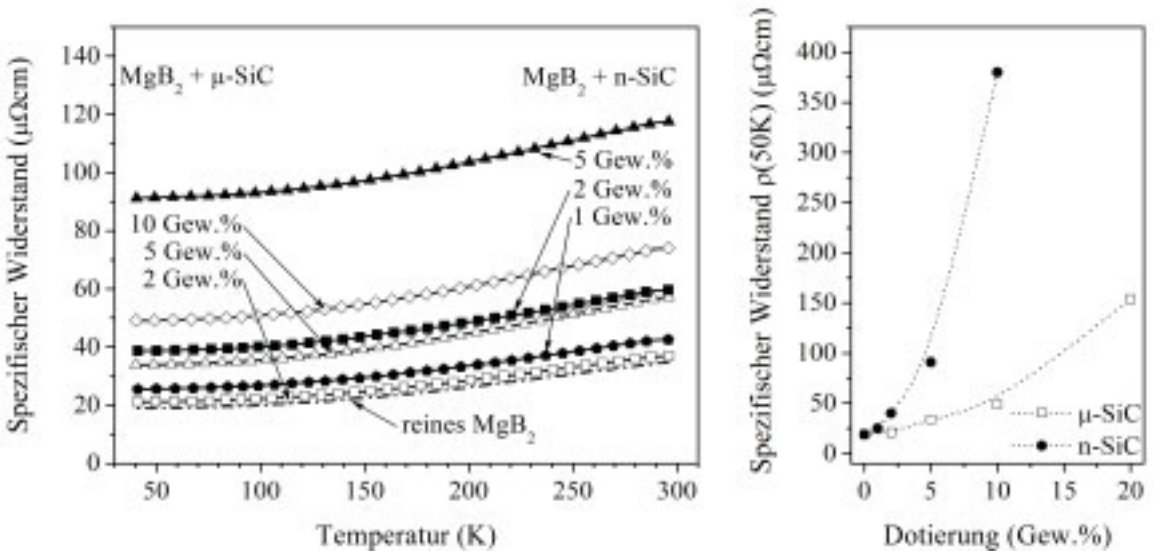


Abb. 5.10: Spezifischer Widerstand der SiC-dotierten Massivproben als Funktion der Temperatur in Abhängigkeit vom SiC-Gehalt in der Ausgangszusammensetzung. Mit zunehmendem SiC-Gehalt steigt der Restwiderstand $\rho(0\mathrm{K}) \approx \rho(50\mathrm{K})$ stark an, während das Restwiderstandsverhältnis (RRR) von 1,84 für reines MgB_2 auf bis zu 1,13 für 10 Gew.% n-SiC absinkt. Ein deutlicher Einfluss der verwendeten SiC-Korngröße wird beobachtet.

5.4 Elektrische Transporteigenschaften

5.4.1 Spezifischer Widerstand

Zugabe von Siliziumkarbid

Der spezifische Widerstand im Temperaturbereich zwischen 40 und 300 K zeigt mit zunehmendem SiC-Gehalt eine deutliche Verschiebung der ρ(T)-Kurven zu höheren Werten (Abb. 5.10). Mit der Zugabe von SiC wird ein deutliches Absinken des Restwiderstandsverhältnisses (RRR) vom Ausgangswert 1,84 für die Referenzprobe aus reinem MgB_2 beobachtet. Der RRR-Wert für eine 10 Gew.% SiC-Dotierung liegt für μ-SiC bei 1,51, während bei der Zugabe von n-SiC ein stark reduziertes RRR von 1,13 verzeichnet wird (Tab. 5.8).

Der Anstieg des spezifischen Widerstands der mit n-SiC dotierten Proben ist deutlich stärker ausgeprägt. Diese Beobachtung kann neben der erhöhten C-Substitution[5] durch das in der Phasenanalyse verstärkt nachgewiesene Mg_2Si erklärt werden [Wan07, Vaj08]. Die Nebenphasen lagern sich in der Korngrenze an, woraus eine zunehmende Entkopplung der $MgB_{2-x}C_x$-Kristallite resultiert. Im Gegensatz zu μ-SiC, das in den heißgepressten Massivproben eine Vielzahl von SiC-Körnern im μm-Bereich (Abb. 5.4) und vergleichsweise geringe Mg_2Si-

[5] Aufgrund des eingebauten Kohlenstoffs im $MgB_{2-x}C_x$-Gitter wird die Streuung der Ladungsträger deutlich erhöht, was wiederum einen Einfluss auf den Restwiderstand hat [Mas03].

Tab. 5.8: Übersicht der elektrischen Transporteigenschaften von heißgepressten Massivproben in Abhängigkeit vom Gehalt an μ- und n-SiC in der Ausgangszusammensetzung. Mit zunehmendem SiC-Gehalt wird ein Absinken des Restwiderstandsverhältnisses (RRR) beobachtet. Der am Stromtransport beteiligte Querschnitt (1/F) sinkt aufgrund des in der Korngrenze akkumulierten Kohlenstoffs. Die Temperatur des supraleitenden Übergangs und dessen Breite zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom tatsächlichen Kohlenstoffgehalt x_E.

	Dotierung nom. (Gew.%)	$MgB_{2-x}C_x$ exp. x_E	T_c (K)	ΔT_c (K)	ρ(50K) ($\mu\Omega$cm)	ρ(300K) ($\mu\Omega$cm)	RRR	1/F
MgB_2	—	—	35,7	1,3	19	35	1,84	0,55
	2	0,002	36,0	1,1	21	37	1,76	0,56
μ-SiC	5	0,002	36,4	1,5	34	57	1,68	0,39
(< 5 μm)	10	0,014	35,4	1,2	49	74	1,51	0,39
	20	0,046	33,7	4,8	154	189	1,22	0,33
	1	0,002	36,7	1,7	25	43	1,72	0,50
n-SiC	2	0,013	36,3	1,4	40	60	1,50	0,48
(< 30 nm)	5	0,052	33,9	1,7	91	118	1,30	0,43
	10	0,090	29,6	4,6	380	431	1,13	0,27

Phasenanteile aufweist (Tab. 5.3), ist für n-SiC bei gleichem Dotierungsgehalt die Anzahl der SiC-Kristallite aufgrund der geringeren Korngröße von 30 nm deutlich erhöht. Dies führt zu einer wesentlich stärker ausgeprägten Behinderung des Stromtransports durch die Isolation der $MgB_{2-x}C_x$-Kristallite. Mit Werten von bis zu 380 bzw. 431 $\mu\Omega$cm bei 40 bzw. 300 K weist die Probe mit 10 Gew.% n-SiC den höchsten spezifischen Widerstand auf (Tab. 5.8).

Dem entsprechend wird auch für die berechnete Kornverbindung (1/F) ein Absinken mit ansteigender SiC-Dotierung beobachtet. Ausgehend von einem typischen Wert von 55 % für die reine MgB_2-Referenzprobe ist erst mit der Zugabe von 5 Gew.% μ-SiC eine Abnahme der *connectivity* auf 39 % zu verzeichnen, die für die mit 20 Gew.% dotierte Probe auf 33 % absinkt. Die Zugabe von 2 Gew.% μ-SiC hingegen beeinflußt die Kornverbindung nicht, was auf eine geringere Korngrenzenblockierung der im μm-Bereich vorliegenden SiC-Kristallite hindeutet.

Vergleicht man die nominellen Dotierungen der beiden Kohlenstoffquellen von 2, 5 und 10 Gew.%, so wird deutlich, dass die Zugabe von n-SiC die Kornverbindung wesentlich stärker behindert. Dies wird besonders für eine Zugabe von 10 Gew.% deutlich. Während im μ-SiC dotierten System noch 39 % der Querschnittsfläche am Stromtransport beteiligt sind, ist die *connectivity* für die Zugabe von n-SiC bereits auf 27 % abgesunken (Tab. 5.8).

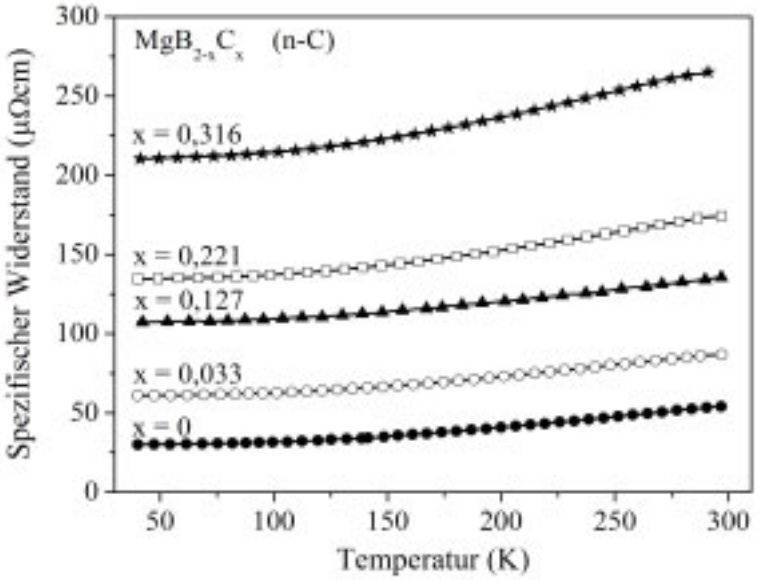


Abb. 5.11: Spezifischer Widerstand der heißgepressten Massivproben als Funktion der Temperatur in Abhängigkeit vom Gehalt an nanostrukturiertem Kohlenstoff in der Ausgangszusammensetzung. Mit zunehmendem C-Gehalt steigt der spezifische Widerstand an, während das Restwiderstandsverhältnis (RRR) von 1,80 für reines MgB_2 auf 1,28 für $MgB_{2-x}C_x$ mit x = 0,316 absinkt.

Zugabe von nanostrukturiertem Kohlenstoff

Der spezifische Widerstand der mit n-C dotierten Proben im normalleitenden Zustand zeigt einen ausgeprägten Anstieg des Restwiderstandes $\rho(0K) \approx \rho(50K)$ mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt x (Abb. 5.11). Für das reine MgB_2 zeigt der spezifische Widerstand den niedrigsten ρ(50K)- bzw. ρ(300K)-Wert von 30, respektive 54 $\mu\Omega$cm und gleichzeitig das höchste Restwiderstandsverhältnis von 1,80 (Tab. 5.9). Die hohe Leitfähigkeit im Vergleich zu anderen *in-situ* hergestellten Massivproben [Row03a, Yeo04, Che05] deutet auf eine gute Phasenbildung und Mikrostruktur hin [Her07b]. Bezüglich der nach Rowell vorgenommenen Einteilung im Hinblick auf den spezifischen Widerstand bei 300 K handelt es sich bei den C-dotierten Proben mit ρ(300K) zwischen 60–269 $\mu\Omega$cm um Materialien mit mittlerem spezifischen Widerstand [Row03a].

Dennoch sind diese ρ-Werte mit Blick auf die zu erwartende *connectivity* entschieden zu hoch um von einer guten Kornverbindung sprechen zu können [Sen07]. Ausgehend von der reinen MgB_2-Referenzprobe[6] mit 1/F = 37 % zeigt sich eine deutliche Verbesserung auf 54 % für x = 0,127. Darüber hinaus senkt sich der Grad der Kornverbindung wieder ab und geht für x = 0,316 auf 26% zurück (Tab. 5.9). Diese Werte sind unter Berücksichtigung der ermittelten

[6]Durch die Nutzung verschiedener Bor-Sorten für die unterschiedlichen Dotierungsuntersuchungen (Abschn. 5.1) sind die erzielten Absolutwerte nur bedingt vergleichbar.

Tab. 5.9: Übersicht der elektrischen Transporteigenschaften von heißgepressten Massivproben in Abhängigkeit vom Gehalt an nanostrukturiertem Kohlenstoff in der Ausgangszusammensetzung. Mit zunehmendem C-Gehalt wird ein Absinken des Restwiderstandsverhältnisses (RRR) beobachtet. Der am Stromtransport beteiligte Querschnitt (1/F) steigt zuerst an, bevor er aufgrund des in der Korngrenze akkumulierten Kohlenstoffs wieder absinkt. Die Temperatur des supraleitenden Übergangs und dessen Breite zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom tatsächlichen Kohlenstoffgehalt x_E.

	Dotierung nom. (Gew.%)	$MgB_{2-x}C_x$ exp. x_E	T_c	ΔT_c (K)	ρ(50K) (K)	ρ(300K) ($\mu\Omega$cm)	RRR ($\mu\Omega$cm)	1/F
MgB_2	—	—	36,3	1,2	30	54	1,80	0,37
	0,033	0,044	34,4	1,0	60	87	1,45	0,39
n - C	0,127	0,125	31,5	1,9	107	136	1,27	0,54
	0,221	0,115	31,7	1,7	134	174	1,30	0,37
	0,316	0,120	31,6	1,9	210	269	1,28	0,26

Dichte, immerhin 87–96% der theoretisch erreichbaren Dichte (Tab. 5.6), relativ gering, aber mit ähnlich hergestellten Proben von Senkowicz *et al.* [Sen07] vergleichbar. Sie liegen höher als die ermittelte *connectivity* für konventionell hergestelltes C-dotiertes *in-situ* MgB_2 [Mat06].

Betrachtet man dieses Verhalten unter Einbezug des in die $MgB_{2-x}C_x$-Phase eingebauten Kohlenstoffs x_E (Abb. 5.9), so wird deutlich, dass die für $x > 0{,}127$ absinkende effektive Querschnittsfläche auf den ansteigenden Gehalt von nicht substituiertem Kohlenstoff in der Korngrenze zurückzuführen ist. Dies wird auch durch das stark absinkende Restwiderstandsverhältnis von etwa 1,28 für Kohlenstoffgehalte $x \geq 0{,}127$ belegt, was widerum auf den Anstieg des Restwiderstands zurückzuführen ist [Mas03]. Obwohl viele verschiedene Faktoren einen Einfluss auf die intra- und intergranulare Leitfähigkeit ausüben [Row03a], kann in der aus der unvollständigen Substitution resultierenden Akkumulation des Kohlenstoffs in der Korngrenze und der dadurch erhöhten Streuung der Ladungsträger [Mas03] der Hauptgrund für den ansteigenden spezifischen Widerstand gesehen werden [Her07b].

5.4.2 Kritische Temperatur

Die Substitution von Kohlenstoff auf Bor-Plätze in der MgB_2-Matrixphase hat einen großen Einfluss auf die Zustandsdichte der Ladungsträger und deren Streuung [Yeo07]. Die durch die C-Substitution hervorgerufene Schwächung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird als Hauptgrund für das Absinken von T_c verantwortlich gemacht [Mas03]. Auch in der vorliegen-

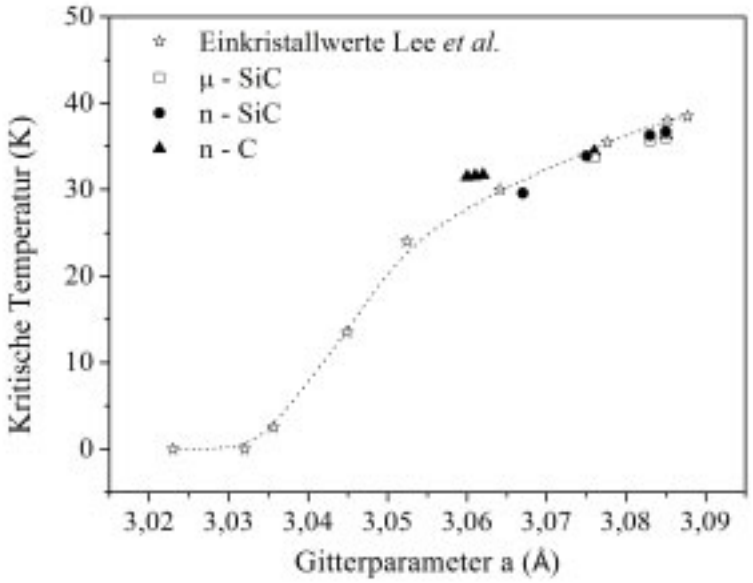


Abb. 5.12: Kritische Temperatur von heißgepressten Massivproben als Funktion des a-Achsengitterparameters für die untersuchten Dotierungen von μ-SiC, n-SiC und nanostrukturiertem Kohlenstoff zur Ausgangszusammensetzung. Als Referenz sind die von Lee *et al.* an C-dotierten Einkristallen bestimmten Werte angegeben [Lee03].

den Arbeit wird eine deutliche Verknüpfung des tatsächlich eingebauten Kohlenstoffgehaltes, bzw. des a-Achsengitterparameters mit der krtitischen Temperatur nachgewiesen (Abb. 5.12).

Zugabe von Siliziumkarbid

Für die Zugabe von SiC zur Ausgangszusammensetzung wird eine deutliche Abhängigkeit der T_c-Absenkung vom verwendeten μ- bzw. n-SiC beobachtet (Abb. 5.13). Diese resultiert unmittelbar aus der unterschiedlich stark ausgeprägten C-Substitution der beiden Zusätze (Abb. 5.9). Die für μ-SiC erst bei Zugabe von 10 bzw. 20 Gew.% nachweisbare C-Substitution von $x_E = 0{,}014$, respektive 0,047 bedingt eine vergleichsweise geringe Absenkung von T_c auf 35,4 bzw. 33,7 K.

Eine deutlich stärkere Absenkung der kritischen Temperatur wird für die Zugabe von n-SiC beobachtet. Aufgrund der erhöhten C-Substitution für das nanokristalline SiC wird bereits für 5 Gew.% ein T_c von 33,9 K beobachtet. Die mit $T_c = 29{,}6$ K niedrigste Übergangstemperatur tritt für 10 Gew.% n-SiC auf (Tab. 5.8).

In Untersuchungen an SiC-dotiertem MgB_2 wiesen Dou *et al.* [Dou02a] eine ähnliche Absenkung von T_c für nominelle Dotierungsgehalte bis 30 Gew.% nach. Der mit a = 3,075 Å angegebene Gitterparameter für den Zusatz von 30 Gew.% SiC stimmt mit dem in der vorliegenden Arbeit für 5 Gew.% n-SiC-Zugabe ermittelten Parameter überein. Ein Grund für die

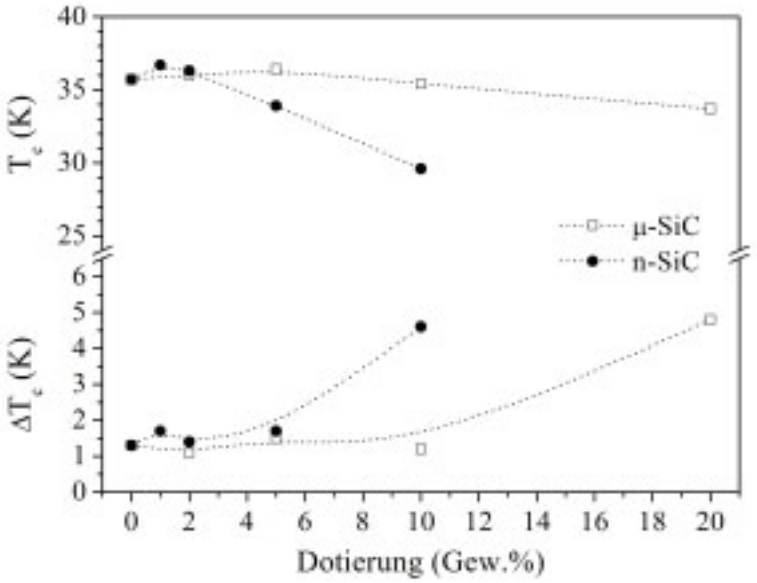


Abb. 5.13: Zusammenstellung der T_c- und ΔT_c-Werte von heißgepressten Massivproben in Abhängigkeit vom nominellen SiC-Gehalt in der Ausgangszusammensetzung. Das durch die C-Substitution bedingte Absinken der kritischen Temperatur ist für die Zugabe von n-SiC stärker ausgeprägt. Ein Anstieg von ΔT_c mit erhöhter SiC-Zugabe wird beobachtet.

relativ geringe T_c-Abnahme wird in der ausgleichenden Wirkung von simultaner C- und Si-Substitution gesehen, deren Atomradien $r_C = 0{,}077$ nm und $r_{Si} = 0{,}11$ nm sich im Mittel nahezu auf den Radius eines Bor-Atoms mit $r_B = 0{,}097$ nm ausgleichen und somit die starke Absenkung von T_c durch den Einbau von elementarem Kohlenstoff auffangen [Dou02a, Dou02b]. Diese Hypothese konnte bislang jedoch nicht nachgewiesen werden.

Untersuchungen von Matsumoto *et al.* und Vajpayee *et al.* bestätigen eine vergleichbare T_c-Reduktion für die nominelle Zugabe von 10 Gew.% n-SiC, wenngleich in beiden Arbeit keine Angaben über den Gitterparameter, bzw. die C-Substitution gemacht werden [Mat06, Vaj08].

Mit der Zugabe von bis zu 10 Gew.% μ-SiC und 5 Gew.% n-SiC schwankt die Übergangsbreite unspezifisch um $\Delta T_c \approx 1{,}1$ – 1,7 K (Abb. 5.13). Erst bei den jeweils maximalen Dotierungskonzentrationenen von μ- und n-SiC wird ein deutlicher Anstieg auf 4,8 bzw. 4,6 K verzeichnet.

Zugabe von nanostrukturiertem Kohlenstoff

Die normierten Messungen des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur bei Dotierung mit nanostrukturiertem Kohlenstoff weisen ebenfalls eine deutliche Korrelation zum tatsächlich ins $MgB_{2-x}C_x$-Gitter eingebauten Kohlenstoffgehalt x_E auf (Abb. 5.14 und Tab. 5.9).

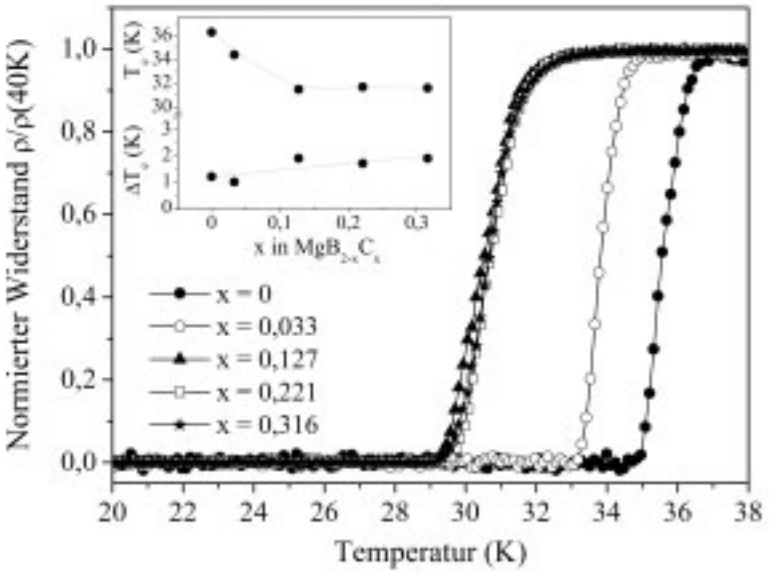


Abb. 5.14: Normierte resistive Messung des supraleitenden Übergangs von heißgepressten Massivproben in Abhängigkeit von der Zugabe an nanostrukturiertem Kohlenstoff zur Ausgangszusammensetzung. Die Absenkung der kritischen Temperatur korreliert mit dem in das MgB_2-Wirtsgitter eingebauten Kohlenstoff und zeigt analog zu diesem eine Sättigung für x $\geq$ 0,127. Eine Verbreiterung von ΔT_c mit zunehmendem C-Gehalt wird beobachtet.

Ausgehend von einem T_c = 36,3 K für die undotierte MgB_2-Referenzprobe wird mit ansteigendem Kohlenstoffgehalt eine Absenkung der kritischen Temperatur und ein Ansteigen von ΔT_c beobachtet. Dabei wird T_c für die geringste C-Konzentration von x = 0,033 bereits um etwa 2 K auf 34,4 K abgesenkt, worin der starke Einfluss der C-Substitution auf die supraleitenden Eigenschaften von MgB_2 zum Ausdruck kommt [Her07b]. Darüber hinaus werden für Kohlenstoffzugaben von x $\geq$ 0,127 nahezu konstante T_c- und ΔT_c-Werte von 31,5–31,7 K bzw. 1,7–1,9 K gemessen.

Ein ähnlicher, aus der durch die Präparationsmethode bestimmten Löslichkeit des Kohlenstoffs resultierender Grenzwert für die T_c-Absenkung wurde von Kim *et al.* berichtet [Kim07]. Allerdings ist sowohl die dabei beobachtete Sättigung der C-Substitution mit x_E = 0,06, als auch die dadurch bedingte T_c-Verschiebung deutlich geringer als in der vorliegenden Arbeit.

5.4.3 Irreversibilitätsfeld und oberes kritisches Feld

Reine MgB_2-Einkristalle zeigen mit $H_{c2}^{\perp}(0K) \approx 3{,}5$ T und $H_{c2}^{\parallel}(0K) \approx 18$ T im Bezug auf die ab-Ebenen des Kristalls im Vergleich zu den in der Anwendung befindlichen Hochfeldsupraleitern wie Nb_3Sn und Nb-Ti relativ niedrige obere kritische Felder [Gur04]. Analog zu Nb-Ti und den A15-Supraleitern wird allerdings auch für MgB_2 eine deutliche H_{c2}-Erhöhung mit dem

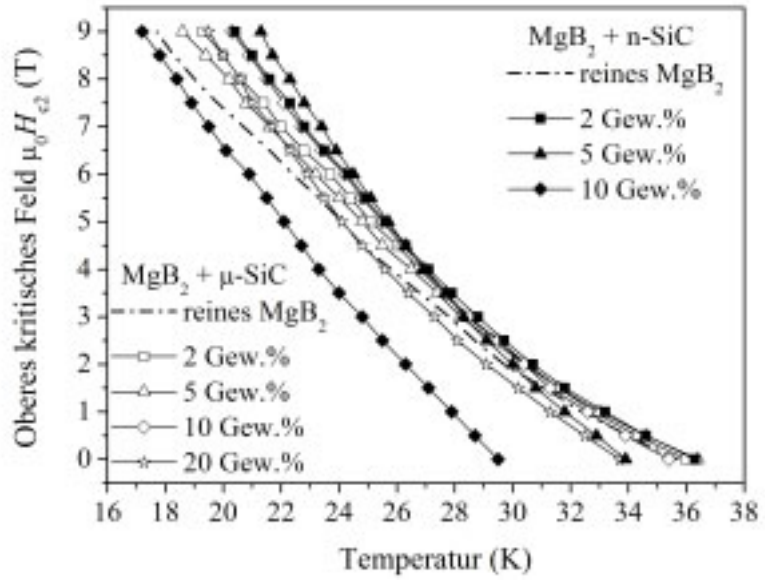


Abb. 5.15: Oberes kritisches Feld von heißgepressten Massivproben über der Temperatur in Abhängigkeit von der Zugabe von μ- und n-SiC zur Ausgangszusammensetzung. Mit zunehmendem SiC-Gehalt wird der Anstieg der Kurve steiler, d. h. die Temperaturabhängigkeit des Feldes stärker. Die Zugabe von n-SiC erhöht das obere kritische Feld stärker als das μ-SiC.

Zulegieren von unmagnetischen Verunreinigungen beobachtet [Gur04]. Dabei zeigt sich ein klarer Trend eines erhöhten H_{c2} mit dem spezifischen Widerstand des Materials ρ [Gur04].

Aufgrund der für MgB_2 nachgewiesenen Zweiband-Supraleitung mit schwacher Kopplung zwischen den beiden Bandlücken existieren für das Material 3 verschiedene Streumechanismen – Intraband-Streuung im σ- bzw. π-Band und Interband-Streuung zwischen Beiden [Maz02]. Im Vergleich zu Einband-Supraleitern kann, über die Steigerung des spezifischen Widerstandes hinaus, eine deutlich stärkere Erhöhung von H_{c2} über die Optimierung der beteiligten σ- bzw. π-Streuanteile erreicht werden [Gur04]. Ein geeignetes Mittel dies zu erreichen ist die selektive Substitution von Magnesium und Bor.

Für alle in dieser Arbeit untersuchten Dotierungsreihen wird eine H_{c2}-Erhöhung aufgrund von verstärkten Streuprozessen beobachtet. Dieses Verhalten stimmt mit dem von Gurevich *et al.* aufgestellten Modell der Zweiband-Streuung überein [Gur03, Gur04].

Zugabe von Siliziumkarbid

Aus den R(B,T)-Übergangskurven der SiC dotierten Massivproben mit schrittweise variierendem äußeren Feld wurde das obere kritische Feld für die Zugabe von μ- und n-SiC zur Ausgangszusammensetzung bestimmt und als Funktion der Temperatur aufgetragen (Abb. 5.15). Die mit zunehmendem SiC-Gehalt beobachtete Verschiebung des Startpunktes $H_{c2} = 0$ T zu

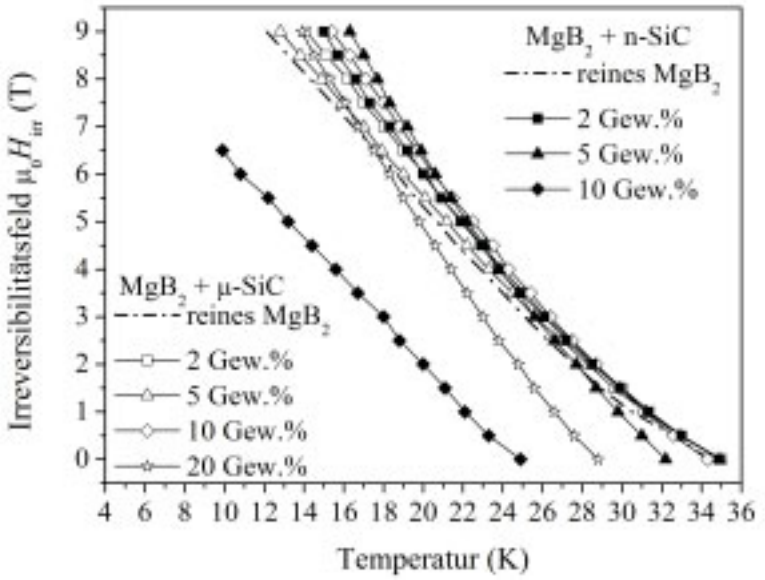


Abb. 5.16: Irreversibilitätsfeld von heißgepressten Massivproben über der Temperatur in Abhängigkeit von der Zugabe von μ- und n-SiC zur Ausgangszusammensetzung. Mittlere Dotierungsgehalte beider Kohlenstoffquellen führen zu einem Anstieg des Irreversibilitätsfeldes. Die Zugabe von 5 Gew.% n-SiC zeigt den höchsten Feldwert.

niedrigeren Temperaturen spiegelt die substitutionsbedingte Absenkung der kritischen Temperatur wider (Abb. 5.13).

Für die μ-SiC-Dotierungsserie zeigt die mit 10 Gew.%-versetzte Probe mit 9 T bei 20,3 K den höchsten Wert im Messbereich. Bei vergleichbarem T_c liegt die reine MgB_2-Referenzprobe bei gleicher Temperatur etwa 1,7 T darunter und zeigt für Temperaturen unterhalb von 24 K das niedrigste H_{c2} dieser Probenserie. Der stärkste Anstieg von H_{c2}(T) wird für die Probe mit 20 Gew.% μ-SiC beobachtet. Dieser kompensiert die, im Vergleich zur 10 Gew.%-dotierten Probe, um etwa 2 K geringere kritische Temperatur, sodass beide Proben bei linearer Extrapolation für 13 K den gleichen H_{c2}-Wert von etwa 15 T aufweisen. Darüber hinaus zeigt die mit 20 Gew.% μ-SiC dotierte Probe die höchsten H_{c2}-Werte dieser Dotierungsreihe.

Die stärkere Wirkung der n-SiC Dotierung auf das obere kritische Feld zeigt die 2 Gew.% dotierte Probe mit 9 T bei 20,4 K, die somit vergleichbare Werte zu der 10 Gew.% μ-SiC Probe aufweist[7]. In der 5 Gew.% n-SiC-Probe wird das höchste obere kritische Feld aller untersuchten SiC-Dotierungen bei einem Wert von $H_{c2} = 9$ T bei 21,3 K gemessen. Diese Probe weist gleichzeitig den stärksten Anstieg von H_{c2}(T) auf.

[7] Auf die Darstellung der 1 Gew.%-dotierten n-SiC-Probe wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Diese zeigt im Vergleich zum reinen MgB_2 eine geringe Erhöhung des oberen kritischen Feldes und ist mit den 2 bzw. 5 Gew.% μ-SiC dotierten Proben vergleichbar.

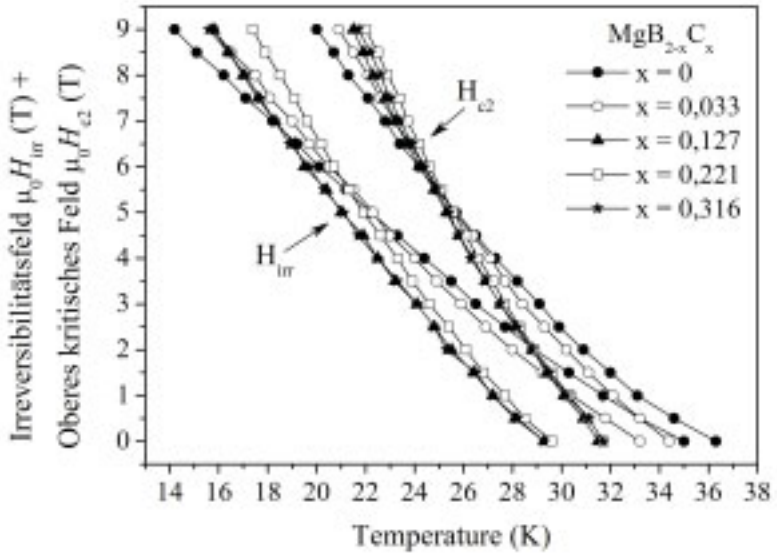


Abb. 5.17: Oberes kritisches Feld und Irreversibilitätsfeld von heißgepressten Massivproben über der Temperatur in Abhängigkeit von der Zugabe an nanostrukturiertem Kohlenstoff zur Ausgangszusammensetzung. Mit zunehmendem C-Gehalt wird der Anstieg der Kurve steiler, d. h. die Temperaturabhängigkeit des Irreversibilitätsfeldes und des oberen kritischen Feldes stärker.

Neben dem T_c haben Dichte und Größe von Verankerungszentren für Flussschläuche im Material einen starken Einfluss auf die H_{irr}(T)-Abhängigkeit. Qualitativ verhält sich H_{irr} genau so wie H_{c2} und wird durch die Zugabe von Dotierungspartikeln erhöht (Abb. 5.16). Die höchsten H_{irr}-Werte wurden in den Proben mit 20 Gew.% μ- bzw. 5 Gew.% n-SiC gefunden, obwohl für beide Proben eine deutliche Absenkung der kritischen Temperatur beobachtet wird. Letztere weist mit 9 T bei 16,3 K das höchste gemessene H_{irr} der Probenserien auf. Die Probe mit 10 Gew.% n-SiC zeigt das mit Abstand geringste H_{irr}, was maßgeblich auf das stark abgesenkte T_c zurückzuführen ist.

Zugabe von nanostrukturiertem Kohlenstoff

Auch die mit nanostrukturiertem Kohlenstoff dotierten Massivproben zeigen eine deutliche Steigerung des oberen kritischen Feldes mit zunehmender C-Substitution (Abb. 5.17). Es wird, wie bei den SiC-dotierten Proben, eine Kompensation der aufgrund des hohen Kohlenstoffeinbaus stark abgesenkten kritischen Temperatur durch einen steileren Anstieg der H_{irr}(T)- bzw. H_{c2}(T)-Kurve beobachtet. Demzufolge wird für hohe Temperaturen kein Vorteil für H_{c2} und H_{irr} beobachtet, da dort die T_c-Reduktion den beobachteten Anstieg dH_{c2}/dT überwiegt [Sen07].

Alle untersuchten Dotierungen mit nanostrukturiertem Kohlenstoff zeigen einen relativ scharfen Schnittpunkt mit der H_{c2}(T)-Kurve der reinen MgB_2-Referenz bei etwa 25 K, während für H_{irr}(T) ein breiterer Schnittbereich zwischen 18,5 und 22,5 K existiert. Diese Werte sind mit den von Senkowicz *et al.* an hochenergiegemahlenem C-dotierten Pulver vergleichbar [Sen07].

Die Ursache für das erhöhte obere kritische Feld liegt in den durch den Kohlenstoffeinbau veränderten Streuprozessen in der $MgB_{2-x}C_x$-Phase begründet. Somit ist hauptsächlich der substituierte Kohlenstoff für das gesteigerte H_{c2} verantwortlich. Die über den gesamten Temperaturbereich nahezu identischen H_{c2}(T)-Kurven für x $\geq$ 0,127 unterstützen diese Argumentation, da sie nachweislich einen vergleichbaren tatsächlich eingebauten Kohlenstoffgehalt von x_E = 0,115 – 0,125 aufweisen.

Für die Probe mit x = 0,221 werden für H_{irr} und H_{c2} bei 17,4 K bzw. 22,0 K mit jeweils 9 T die höchsten Felder gemessen, was nochmals um 1,1 bzw. 0,7 K höher liegt als die beste Probe für n-SiC mit 5 Gew.% Dotierung (Abb. 5.15 und 5.16). Gleichzeitig weist diese Probe den steilsten Anstieg für H_{irr}(T) und H_{c2}(T) auf.

5.5 Kritische Stromdichte

Im Vergleich zu anderen mittels reiner *in-situ*-Präparation hergestellten Proben zeigt das undotierte MgB_2 aus mechanisch legierten Precursoren unter Verwendung von H.C.Starck-Borpulver (Abschn. 5.1) mit einem j_c(4,2K, 8T) = $1 \cdot 10^4$A/cm^2 eine deutlich verbesserte j_c-Charakteristik über einem weiten Feldbereich (Abb. 5.18). Die nanokristalline Korngröße und die damit verbundene hohe Anzahl an Korngrenzen, welche für MgB_2 die dominiertenden Verankerungsplätze darstellen [Lia03, Kit04, Che07], sind für Massivproben aus mechanisch legierten Precursoren typisch [Güm02, Per06].

Zugabe von Siliziumkarbid

Die in Abbildung 5.19 zusammengefassten j_c-Kurven für die Zugabe von μ- und n-SiC zur Ausgangszusammensetzung weisen bei 7,5 und 20 K ähnliche Abhängigkeiten auf. Für reines MgB_2 wird ein j_c(0T) = $6{,}3 \cdot 10^5$ A/cm^2 für 7,5 K bzw. $3{,}3 \cdot 10^5$ A/cm^2 für 20 K gemessen. Für geringe Dotierungsgehalte ist ein Anstieg der j_c-Werte im Eigenfeld zu beobachten. Bei 7,5 K steigt j_c(0T) für die Zugabe von 1 Gew.% n-SiC auf den Höchstwert von $1{,}2 \cdot 10^6$ A/cm^2 und $8{,}2 \cdot 10^5$ A/cm^2 für die 5 Gew.% μ-SiC dotierte Probe. Auch für 20 K wird mit $6{,}1 \cdot 10^5$ A/cm^2 in der 1 Gew.% n-SiC dotierten Probe das höchste j_c im Eigenfeld beobachtet. Es kann daraus geschlussfolgert werden, dass die Zugabe geringer SiC-Dotierungskonzentrationen einen positiven Einfluss auf die Dichte der Verankerungszentren

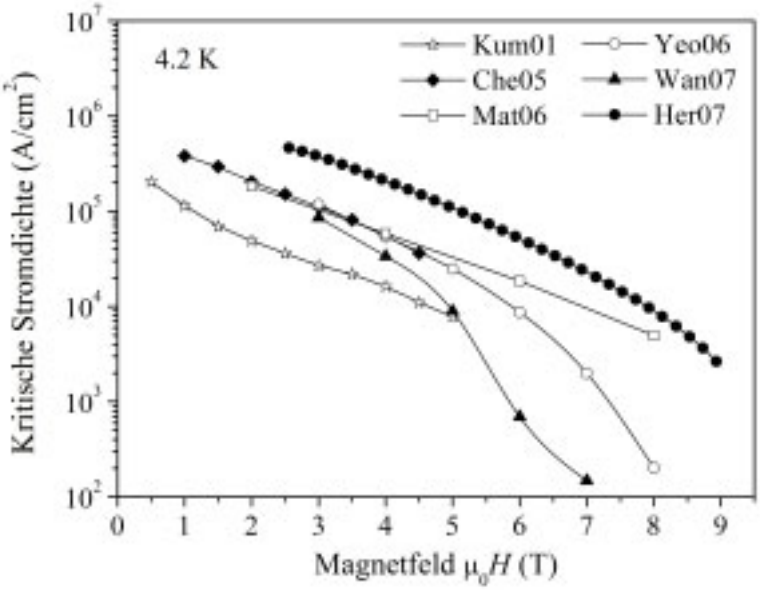


Abb. 5.18: Gegenüberstellung der kritischen Stromdichte als Funktion des Magnetfeldes einer undotierten MgB_2-Massivprobe aus einem mechanisch legierten Precursor [Her07b] mit verschiedenen Massivproben klassischer *in-situ* Präparation [Kum01, Che05, Mat06, Yeo06, Wan07]. Aufgrund der nanokristallinen Mikrostruktur der Probe eines mechanisch legierten Precursoren (Bor von Fa. H.C.Starck) wird ein deutlich verbessertes j_c über einem weiten Feldbereich beobachtet.

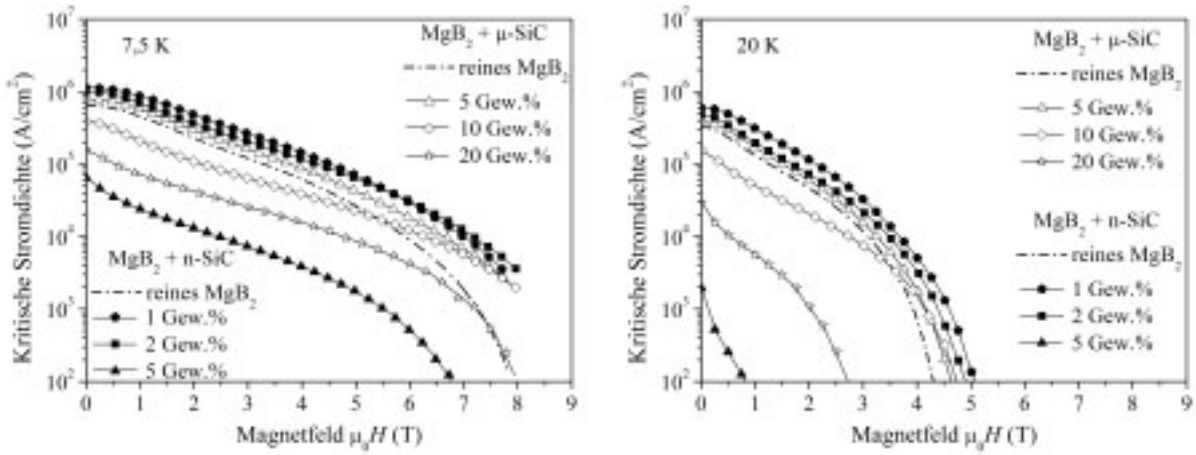


Abb. 5.19: Kritische Stromdichte von heißgepressten Massivproben bei 7,5 K (links) und 20 K (rechts) als Funktion des angelegten Magnetfelds in Abhängigkeit von der SiC-Dotierung. Die mit 1 und 2 Gew.% n-SiC versetzten Proben zeigen die höchsten j_c-Werte über den gesamten Feldbereich. Für beide Zusätze wird mit Überschreiten eines „optimalen" Dotierungsgehaltes ein starkes Absinken der kritischen Stromdichte beobachtet.

hat [Per05b]. Für dieses Dotierungssystem werden sowohl das reine SiC, als auch das durch die Zersetzung entstehende Mg_2Si und die durch den Einbau dieser Nanopartikel hervorgerufenen Gitterdefekte als mögliche Verankerungszentren diskutiert [Dou02a].

Eine weitere Erhöhung des SiC-Gehaltes führt für beide Zusätze zu einer deutlichen Absenkung der kritischen Stromdichte im Eigenfeld, wobei diese für n-SiC wesentlich stärker ausgeprägt ist. Bereits für 5 Gew.% n-SiC wird eine j_c-Reduktion auf $6{,}7 \cdot 10^4$ A/cm^2 bei 7,5 K, also um mehr als eine Größenordnung verzeichnet. Für 20 K fällt j_c im Eigenfeld um mehr als 2,5 Größenordnungen ab. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann im abnehmenden Volumenanteil der supraleitenden Phase (Tab. 5.3) bei gleichzeitiger Verschlechterung der Kornverbindungen (Tab. 5.8) gesehen werden [Per05b, Sen08].

Bei 7,5 K zeigen die mit 5 Gew.% μ-SiC bzw. 1 Gew.% n-SiC dotierten Proben gegenüber der MgB_2-Referenzkurve leicht verringerte, bei 20 K eine identische Feldabhängigkeit der kritischen Stromdichte (Abb. 5.19). Für höhere Dotierungskonzentrationen nimmt der feldbedingte Abfall von j_c ab. Diese Beobachtung korreliert mit dem in diesen Proben nachgewiesenen verstärkten Kohlenstoffeinbau ins MgB_2-Wirtsgitter. Demzufolge scheint die $MgB_{2-x}C_x$-Phase, also das durch Streuprozesse erhöhte H_{c2}, die Ursache für die geringere Feldabhängigkeit zu sein.

Zugabe von nanostrukturiertem Kohlenstoff

Die kritische Stromdichte der mit nanostrukturiertem Kohlenstoff versetzten Massivproben bei 4,2 und 20 K in Feldern bis zu 9 T ist in Abbildung 5.20 zusammengefasst. Im Eigenfeld bei 20 K werden für reines MgB_2 $j_c(0\mathrm{T}) = 7{,}2 \cdot 10^5$ A/cm^2 gemessen. Die Betrachtung des j_c-Verlaufes im Feldbereich bis zu 1 T zeigt eine durch das von der Probe erzeugte Eigenmagnetfeld reduzierte Stromtragfähigkeit. Aufgrund von Flusssprüngen kann für die Messung bei 4,2 K kein $j_c(0\mathrm{T})$ angegeben werden. Der $j_c(\mathrm{B})$-Verlauf deutet aber auf Werte oberhalb von 10^6 A/cm^2 hin.

Ausgehend von diesen vergleichsweise hohen Werten für undotiertes MgB_2 ist eine deutliche Abhängigkeit der kritischen Stromdichte mit Zugabe von nanostrukturiertem Kohlenstoff zu beobachten. Mit ansteigender C-Dotierung sinkt das $j_c(0\mathrm{T})$ für 4,2 K auf $6 \cdot 10^5$ A/cm^2 bzw. auf $1{,}4 \cdot 10^5$ A/cm^2 für 20 K ab. Gleichzeitig verringert sich die Feldabhängigkeit der kritischen Stromdichte und schneidet die Kurve des reinen MgB_2 bei etwa 6 T. Demzufolge wird für alle n-C-dotierten Proben in äußeren Magnetfeldern > 6 T eine Verbesserung der j_c-Werte gegenüber der MgB_2-Referenz beobachtet. Das höchste j_c wird für die mit x =0,221 dotierte $MgB_{2-x}C_x$-Probe zu $1{,}7 \cdot 10^4$ A/cm^2 bei 4,2 K und 9 T bestimmt. Im Vergleich zur Referenz ist das eine Erhöhung um etwa eine Größenordnung (Abb. 5.20).

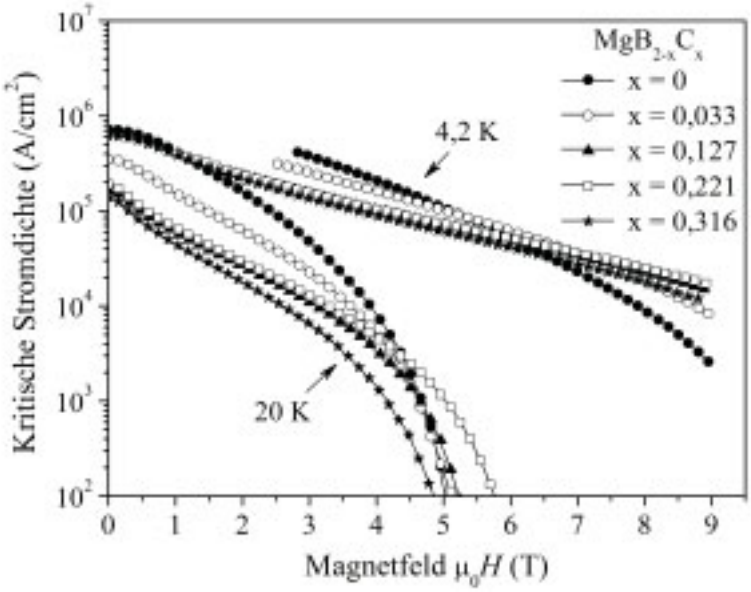


Abb. 5.20: Kritische Stromdichte von heißgepressten Massivproben bei 4,2 K und 20 K als Funktion des angelegten Magnetfelds in Abhängigkeit von der Zugabe an nanostrukturiertem Kohlenstoff zur Ausgangszusammensetzung. In der geringeren Feldabhängigkeit der j_c-Kurven spiegelt sich der Einfluss der C-Substitution auf die Stromtragfähigkeit des Materials wider. Dabei wird für hohe Felder eine deutliche j_c-Steigerung beobachtet, während j_c für niedrige Felder abgesenkt wird. Aufgrund des durch die C-Substitution stark abgesenkten T_c wird bei 20 K keine Verbesserung mit Zugabe von n-C beobachtet.

Eine ähnliche Charakteristik deutet sich auch für die bei 20 K gemessenen j_c-Werte an. Allerdings sind die beobachteten Verbesserungen durch Kohlenstoffzugabe bei Feldern über 4,5 T aufgrund des stark abgesenkten T_c deutlich geringer und werden zusätzlich durch das abgesunkene j_c(0T) beeinflusst.

Erneut werden für die $MgB_{2-x}C_x$-Proben mit x $\geq$ 0,127 nahezu identische Eigenschaften beobachtet, wie es zuvor sowohl in den Untersuchungen der Phasenbildung und Mikrostruktur (Abschn. 5.2) als auch den elektrischen Transporteigenschaften (Abschn. 5.4) der Fall war.

5.6 Wirkmechanismus: gesteigertes Pinning oder erhöhtes H_{c2}?

Die kritische Stromdichte kann als Konglomerat verschiedener Einflussparameter wie z. B. dem effektiven Querschnitt, dem oberen kritischen Felder und der Verankerung von Flusschläuchen an Korngrenzen oder Ausscheidungen angesehen werden [Mat06]. Das mit dem Einbau von Kohlenstoff in das MgB_2-Wirtsgitter beobachtete Absinken von T_c, der Anstieg des oberen kritischen Feldes und des Irreversibilitätsfeldes ergibt sich aus den veränderten in-

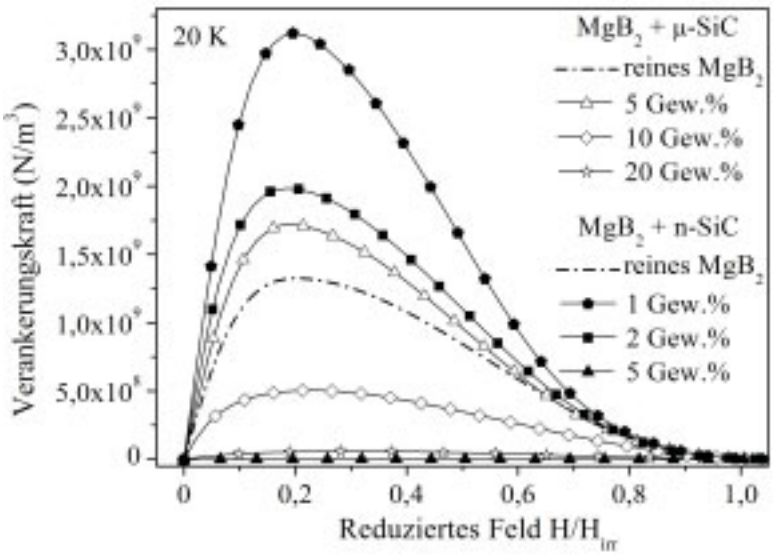


Abb. 5.21: Auftragung der Verankerungskraft in heißgepressten Massivproben als Funktion des reduzierten äußeren Magnetfelds bei 20 K in Abhängigkeit von der Zugabe von μ- und n-SiC zur Ausgangszusammensetzung. Für geringe Dotierungsgehalte bis zu 2 Gew.% SiC wird ein Anstieg der Verankerungskraft beobachtet. Bei erhöhter Zugabe von SiC nimmt die Verankerungskraft stark ab.

trinsischen Eigenschaften des Materials [Lee03, Gur04, Yeo07, Her07b]. Eine verstärkte Streuung und eine geringere mittlere freie Weglänge der Ladungsträger werden beobachtet [Wan07]. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die beobachtete j_c-Steigerung in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich auf die H_{c2}-Verbesserung zurückzuführen ist [Her07b].

In der Auftragung der Verankerungskraft $F_p = j_c \times B$ über dem reduzierten äußeren Magnetfeld zeigt sich, dass sowohl die Art des verwendeten SiC, als auch dessen Dotierungsgehalt einen starken Einfluss haben (Abb. 5.21). Den höchsten Wert weist die 1 Gew.% n-SiC dotierte Probe mit $F_p = 3{,}1 \cdot 10^9$ N/m^3 bei 20 K auf. Diese liegt mehr als doppelt so hoch wie die für die MgB_2-Referenzprobe mit $1{,}3 \cdot 10^9$ N/m^3 gemessene Verankerungskraft. Auch die 2 Gew.% n-SiC und die mit 5 Gew.% μ-SiC dotierten Proben zeigen gegenüber dem reinen MgB_2 eine erhöhte Verankerungskraft von $2{,}0 \cdot 10^9$ N/m^3 bzw. $1{,}7 \cdot 10^9$ N/m^3. Für höhere Dotierungsgehalte sinkt F_p unter $5 \cdot 10^8$ N/m^3 ab.

Die für den Mechanismus der Flussschlauchverankerung charakteristische Lage des Maximalwertes der $F_p(H/H_{irr})$-Kurve liegen für die Proben mit bis zu 10 Gew.% μ-SiC bzw. 2 Gew.% n-SiC zwischen 0,18–0,23 und deutet auf eine dominierende Verankerung an den Korngrenzen hin [DH74, Che07]. Für die Probe mit 20 Gew.% μ-SiC wird eine Verschiebung auf $H/H_{irr} = 0{,}29$ beobachtet, was auf die zunehmende Verunreinigung der Probe zurückzuführen ist [Per06].

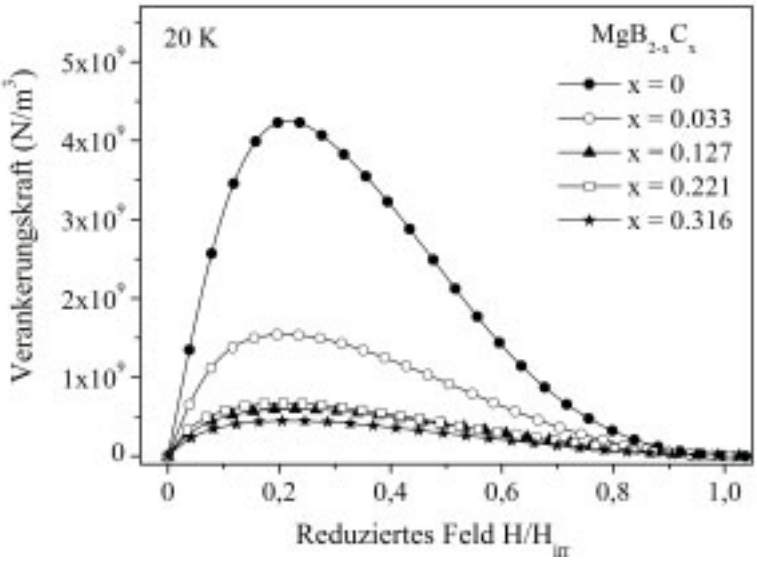


Abb. 5.22: Auftragung der Verankerungskraft in heißgepressten Massivproben als Funktion des reduzierten äußeren Magnetfelds bei 20 K in Abhängigkeit von der Zugabe an nanostrukturiertem Kohlenstoff zur Ausgangszusammensetzung. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Verankerungskraft stark ab.

Auch für die Zugabe von nanostrukturiertem Kohlenstoff wird eine Veränderung der Verankerungskraft in Abhängigkeit vom Dotierungsgehalt beobachtet (Abb. 5.22). Anders als bei den SiC-dotierten Proben wird das höchste $F_\mathrm{p} = 4{,}2 \cdot 10^9$ N/m^3 für diese Dotierungsreihe an der undotierten Referenzprobe gemessen. Mit steigendem Dotierungsgehalt x $\geq$ 0,127 wird ein ausgeprägtes Absinken der Verankerungskraft auf F_p-Werte von $7 \cdot 10^8$ N/m^3 beobachtet. Die $MgB_{2-x}C_x$-Probe mit x = 0,033 ordnet sich mit $F_\mathrm{p} = 1{,}6 \cdot 10^9$ N/m^3 dazwischen ein.

Das F_p-Maximum liegt für alle untersuchten Proben zwischen $H/H_\mathrm{irr} = 0{,}21$–$0{,}23$ und bestätigt die Flussschlauchverankerung an den Korngrenzen als dominierenden Verankerungsmechanismus [Lia03, Kit04, Che07].

5.7 Zusammenfassung

Mit den hier dargestellten Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Dotierung mit μ-SiC, n-SiC und nanostrukturiertem Kohlenstoff einen deutlichen Einfluss auf die Phasenbildung, die Mikrostruktur und die supraleitenden Eigenschaften hat.

Bei der Zugabe von SiC wird – das wurde am Beispiel von n-SiC besonders deutlich – die Bildung einer Mg_2Si-Nebenphase beobachtet. Durch eine Anreicherung in den Korngrenzen wird der Korngrenzenwiderstand und folglich der spezifische Widerstand dieser Materialien erhöht. Eine daraus resultierende verminderte Kornverbindung senkt gleichzeitig den Volu-

menanteil der supraleitenden MgB_2-Phase ab. Letzteres bedingt einen starken j_c-Abfall für erhöhte Dotierungsgehalte.

Eine in der Literatur als „dramatische“ beschriebene Verbesserung der j_c-Charakteristik [Dou02a] konnte für die Dotierung mit SiC nicht nachgewiesen werden. Allerdings zeigt sich für n-SiC-Dotierungskonzentrationen ≤ 2 Gew.% eine Verbesserung der j_c-Werte über den gesamten Feldbereich. Grundlage für die erzielten, hohen kritischen Stromdichten ist die durch das Mechanische Legieren eingestellte nanokristalline Mikrostruktur der Massivproben. Für alle untersuchten Dotierungsmaterialien wird die Flussschlauchverankerung an den Korngrenzen als j_c-bestimmender Verankerungsmechanismus nachgewiesen.

Alle Dotierungen zeigen bei vergleichbaren Prozessparametern eine von der Reaktivität der Kohlenstoffquelle abhängige Kohlenstoffsubstitution auf Borplätze im MgB_2-Gitter. Die dadurch gebildete $MgB_{2-x}C_x$-Phase weist, in Abhängigkeit vom tatsächlich eingebauten Kohlenstoff, deutlich veränderte Struktur- als auch Transporteigenschaften auf. Als Nachweis der C-Substitution wird ein Absinken des a-Achsengitterparameters beobachtet, der über Einkristallwerte mit dem eingebauten Kohlenstoff der $MgB_{2-x}C_x$-Phase korreliert.

Die durch den C-Einbau veränderten intrinsischen Eigenschaften des Materials äußern sich in einer stark herabgesetzten kritischen Temperatur bei gleichzeitig erhöhtem oberen kritischen Feld. Letzteres wird als Grund der beobachteten j_c-Erhöhung im Hochfeldbereich angesehen [Her07b].

Kapitel 6

MgB_2-Einkernleiter mit nanostrukturiertem Kohlenstoff

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die grundlegenden Aspekte der MgB_2-Leiterherstellung im Allgemeinen und der in dieser Arbeit verwendeten Pulver-im-Rohr Technik im Besonderen diskutiert. Dabei werden sowohl die ex-situ bzw. in-situ geführte Prozessroute gegenübergestellt als auch verschiedene Anforderungen und Eigenschaften der zur Verfügung stehenden Hüllmaterialien erläutert.

Anschließend wird sowohl die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Bandleiter mit Fe- und CuNi30/Nb-Hülle beschrieben als auch deren Einfluss auf die strukturellen und elektrischen Transporteigenschaften untersucht. Dabei werden die gemessenen Eigenschaften als Funktion des Kohlenstoffgehaltes im Precursorpulver, der abschließenden Wärmebehandlung und des verwendeten Hüllsystems diskutiert.

Supraleitende Werkstoffe finden derzeit in den verschiedensten Bereichen, z. B. der Energieumwandlung, -übertragung und -speicherung, der Sensortechnik oder als Leiter für Hochfeldmagnete Verwendung [Sch06a, Sch06b, Vin07]. Dabei sind es gerade supraleitende Magnetspulen, die in einer Vielzahl von Anwendungen genutzt werden [Mod08].

Um eine solche Anwendung zu realisieren, werden Leitermaterialien benötigt, die neben den geforderten Eigenschaften hinsichtlich der Stromtragfähigkeit auch eine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen, um die im Einsatz auftretenden Spannungszustände abzufangen [Dha05]. Darüber hinaus ist es notwendig, dass die technischen Leiter eine gute Wärmeleitfähigkeit aufweisen, damit bei einem unerwartet schnellen Übergang in den normalleitenden Zustand (*quenchen*) die angestaute Wärme schnell abtransportiert werden kann [Mar08b].

Für die Herstellung von MgB_2-Leitern werden derzeit verschiedene Konzepte verfolgt, um die von der Praxis gestellten Anforderungen zu erfüllen. Die ersten MgB_2-Leiter wurden von Canfield *et al.* hergestellt [Can01]. Dabei wurden dünne Bor-Drähte über die Diffusion von Magnesium aus der Gasphase zu MgB_2 umgesetzt. Auch die Schichtherstellung mittels physikalischer und chemischer Gasphasenabscheidung wurde untersucht [Buz01, Kom02, Fin03, Vin07].

Trotz der ausgezeichneten supraleitenden Eigenschaften bestehen bei den durch diese Vefahren hergestellten MgB_2-Leitermaterialien noch deutliche Defizite in der mechanischen Belastbarkeit und thermischen Stabilisierung. Einzig die – von der bereits erfolgreichen Herstellung der Nb_3Sn- und BSCCO-Bandleitern übernommene – Pulver-im-Rohr Technik (*powder-in-tube*, PIT) scheint derzeit allen geforderten Aspekten gerecht zu werden, wobei die Vielzahl der durchgeführten Untersuchungen das Potential dieser Präparationsmethode zeigt [Buz01, Gra01, Jin01, Suo01, Fis03, Häß03, Flü03, Vin07, Her07a, Häß08].

6.1 Das Pulver-im-Rohr Verfahren (PIT)

Im ersten Schritt der PIT-Technologie wird ein pulverförmiger Precursor unter Schutzgas in ein metallisches Hüllrohr gefüllt und dessen Enden werden verschlossen. Dabei kann sowohl loses Pulver in die Hülle gestopft, als auch ein durch kalt-isostatisches Pressen (CIP) hergestellter „Pulverstab“ benutzt werden. Bei gleichem Hüllrohr resultiert die Verwendung des dichteren CIP-Stabes in einem erhöhten Kernanteil des Leiters, was sich wiederum positiv auf die technische Stromdichte auswirkt[1].

[1] Die technische Stromdichte j_e eines Supraleiters bezieht den gemessenen Transportstrom auf den Gesamtquerschnitt des Leiters und ist somit geringer als die klassische Stromdichte, die nur mit dem supraleitenden Kernanteil berechnet wird.

Der Ausgangsquerschnitt des gefüllten Rohres wird durch verschiedene Umformprozesse, wie z. B. Ziehen, Hämmern und Kaliberwalzen, zu einem dünnen Draht oder flachgewalzten Band reduziert. Dabei kommt es aufgrund der fortschreitenden Verformung zu einer starken Verfestigung des Hüllmaterials, was im Extremfall zum Abreißen des Leiters führen kann. Durch Zwischenglühungen bei niedrigen Temperaturen (450 – 550°C) wird das Hüllmaterial entspannt bzw. rekristallisiert und so eine weitere Verformung ermöglicht. Eine abschließende Glühbehandlung unter Vakuum bzw. Schutzgas stellt durch MgB_2-Bildung und Versinterung im Precursorpulver das Gefüge des supraleitenden Materials im Kern des Leiters ein.

Es besteht weiter die Möglichkeit die hergestellten Einkerndrähte zu bündeln, in ein Hüllrohr zu stapeln und durch erneute Umformung zu einem Mehrkernleiter zu verarbeiten. Der so hergestellte Leiter weist eine wesentlich höhere Flexibilität, geringere Wechselstromverluste und eine verbesserte Sicherheit gegen auftretende lokale Querrisse in den einzelnen Filamenten auf, da diese durch parallel verlaufende intakte MgB_2-Kerne ausgeglichen werden. Um eine bessere Wärmeleitfähigkeit des Mehrkernleiters zu erreichen werden zusätzliche Cu-Drähte eingestapelt. Diese senken allerdings den Kernanteil der supraleitenden Phase und somit die Stromtragfähigkeit des Leiter.

Vergleich zwischen ex-situ und in-situ Herstellung

Bei der *ex-situ* Technik wird vollständig durchreagiertes MgB_2 als Ausgangsmaterial in das Hüllrohr gefüllt und umgeformt. Aufgrund der hohen Härte von MgB_2 (HV 1700 – 2800) müssen sehr feste Hüllwerkstoffe verwendet werden um eine Verformung und eine ausreichend hohe Verdichtung zu gewährleisten [Pan03]. Dabei werden homogene Kernstrukturen erreicht [Suo01], die aber eine schwache Sinterfähigkeit zeigen [Pan03]. Da es sich um bereits reagiertes MgB_2 handelt, wird während der Wärmebehandlung keine Reaktion mit dem Hüllmaterial beobachtet. Der Effekt von Dotierungen auf die supraleitenden Eigenschaften des Materials ist deutlich geringer als bei den *in-situ* Materialien [Vin07].

Dennoch zeigen die *ex-situ* Leiter schon nach der Verformung ohne zusätzliche Wärmebehandlung eine hohe kritische Stromdichte [Gra01], was auf eine gute Kornverbindung der Pulverteilchen hindeutet. Aufgrund einer zusätzlichen Verdichtung und ansteigender *connectivity* werden die elektrischen Transporteigenschaften bei Wärmebehandlungen von bis zu mehreren Stunden um typischerweise 850 – 950°C nochmals erhöht. Über eine dabei auftretende, störende Oxidation von Magnesium wurde berichtet [Suo01, Flü03].

Das Hauptproblem der *in-situ* Präparation liegt in der unzureichenden Durchmischung der elementaren Ausgangspulver, die zu unerwünschten Inhomogenitäten führen kann [Flü03].

Darüber hinaus wird eine unzureichende Verdichtung des Kerns und das Auftreten von Porosität beobachtet [Pan03]. Letztere ist eine Konsequenz aus der stark unterschiedlichen Massendichte von Mg + 2B und MgB_2 [Zho02].

Das relativ duktile Pulvergemisch aus Magnesium und Bor ermöglicht eine vergleichsweise leichte Umformung in duktilen Hüllen [Per06]. Gleichzeitig wird bei der Wärmebehandlung eine ungewollte Reaktion der Ausgangspulver mit Verunreinigungen und reaktiven Hüllmaterialien verzeichnet, welche die supraleitenden Eigenschaften stark beeinflussen können.

Ein Vergleich zwischen *in-situ* und *ex-situ* Bändern von Goldacker *et al.* zeigt, dass für beide Prozessführungen ähnliche kritische Stromdichten erreicht werden können [Gol02]. Dabei sind für das *in-situ* geführte Herstellungsverfahren allerdings zusätzliche Zwischenglühungen erforderlich.

Die Verwendung von mechanisch legierten Precursoren stellt einen Grenzfall zwischen beiden Präparationen dar, da neben den Ausgangselementen Magnesium und Bor ein bereits reagierter Anteil an MgB_2 vorliegt. Gümbel *et al.* zeigten eine deutlich verbesserte Homogenität im Vergleich zur reinen in-situ Präparation [Güm02]. Gleichzeitig werden mit der Verwendung dieser relativ duktilen, nanokristallinen Precursoren hohe Verdichtungen erreicht, die aufgrund der hohen Korngrenzendichte hervorragende Transporteigenschaften aufweisen [Per06].

Andererseits besteht bei den notwendigen Zwischenglühungen während der Umformung die Gefahr einer verstärkten Reaktion zwischen Kern- und Hüllmaterial. Darüber hinaus führt die fortschreitende MgB_2-Bildung zu einer Härtesteigerung des duktilen Pulverkerns und beeinflusst somit die nachfolgende Umformung des Leiters.

Hüllwerkstoffe

Ausgehend von der prinzipiellen Beschreibung der Pulver-im-Rohr Technologie wird deutlich, dass die Wahl des Hüllwerkstoffs für die Herstellung von MgB_2-Drähten und Bändern von großer Bedeutung ist. Einerseits muss das Material eine ausreichend hohe Festigkeit aufweisen, um das zum Teil harte und spröde MgB_2-Pulver zu verdichten, bzw. dem Leiter eine ausreichende mechanische Stabilität zu verleihen, andererseits wird von den Hüllmaterialien ein gutes Verformungsvermögen erwartet.

Letzteres kann, wenn notwendig, mit Glühungen zwischen den Umformschritten durch Entspannung bzw. Rekristallisation verbessert werden. Dabei darf das verwendete Hüllmaterial keine chemische Reaktion oder Diffusion mit dem Pulverkern aufweisen und sollte darüber hinaus eine Diffusionsbarriere für Mg darstellen [Vin07]. Zusätzlich muss für den Fall einer plötzlich auftretenden lokalen Erwärmung im Leiter eine schnelle Wärmeableitung gewährleistet werden.

Bislang wurden eine Vielzahl verschiedener Hüllmaterialien wie z. B. Cu, Fe, Ti, Nb, Ta, Ni, Cu-Ni, Monel oder Stahl untersucht [Buz01, Gol02, Sch06a, Vin07, Kov08]. Die Ergebnisse zeigen, dass nur ein kombiniertes Hüllsystem, z. B. Cu-Ni mit Nb-Barriere in der Lage ist, den geforderten Aspekten zu entsprechen.

6.2 Leiterpräparation

Fe – Hülle

Ausgangspunkt der von Herrn Rodig durchgeführten PIT-Herstellung der C-dotierten Einkernleiter waren mechanisch legierte Pulver mit Zugabe von nanostrukturiertem Kohlenstoff in nominellen Konzentrationen von $MgB_{2-x}C_x$ mit x = 0 – 0,316 (Abschn. 5). Diese wurden unter Ar-Schutzgas in die Hüllrohre gestopft. Als Hüllmaterial wurde Elektrolyteisen (Reinheit 99,95%, Härte HV 50) verwendet, das vorher bei 800°C für 1 h unter H_2 geglüht wurde.

Durch Hämmern und mehrfaches Kaliberwalzen wurde der Außendurchmesser von 9,8 mm auf 2,2 mm reduziert. Nach jeweils etwa 50% Kaltumformung wurde die stark verhärtete Eisenhülle einer Zwischenglühung bei 500°C für 1 h in Ar-Atmosphäre unterzogen. Die Drähte wurden mit einem Quartowalzwerk auf Abmessungen von etwa 4,25 mm × 0,22 mm flachgewalzt. Der Kernanteil dieser Drähte lag zwischen 18 und 22 %.

Die Rohleiterproben wurden in eine Sauerstoff-bindende KNU-Folie[2] eingewickelt und einer Abschlussglühung von 600°C für 3 h in Ar-Atmosphäre unterzogen. Um den Einfluss der Wärmebehandlung auf die sich einstellenden Eigenschaften der Bandleiter beurteilen zu können, wurden für die Leiter mit undotiertem und $MgB_{2-x}C_x$-Precursor mit x = 0,127 zusätzliche Glühbehandlungen bei 650°C für 3 h bzw. 700°C und 800°C für 1 h in Ar-Atmosphäre durchgeführt.

CuNi30 / Nb – Doppelhülle

Die Verwendung von Fe-Hüllmaterialien führt zur Ausbildung einer Fe_2B-Reaktionsschicht an der Kontaktfläche zwischen MgB_2-Kern und Hülle, welche die supraleitenden Eigenschaften der Leiter herabsetzt (Abschn. 6.3ff). Um diese Reaktion zu vermeiden wurde eine Hüllenkombination aus einer festen CuNi30-Außenhülle mit innerem Nb-Rohr verwendet. Niob zeigt keine Reaktion mit MgB_2 und stellt somit eine effektive Barriere dar.

[2] Diese KNU-Folie besteht aus einer Fe-, Cr,- Ni- und Mn-haltigen Legierung, die während der Glühbehandlung eine hohe Sauerstoffaffinität aufweist.

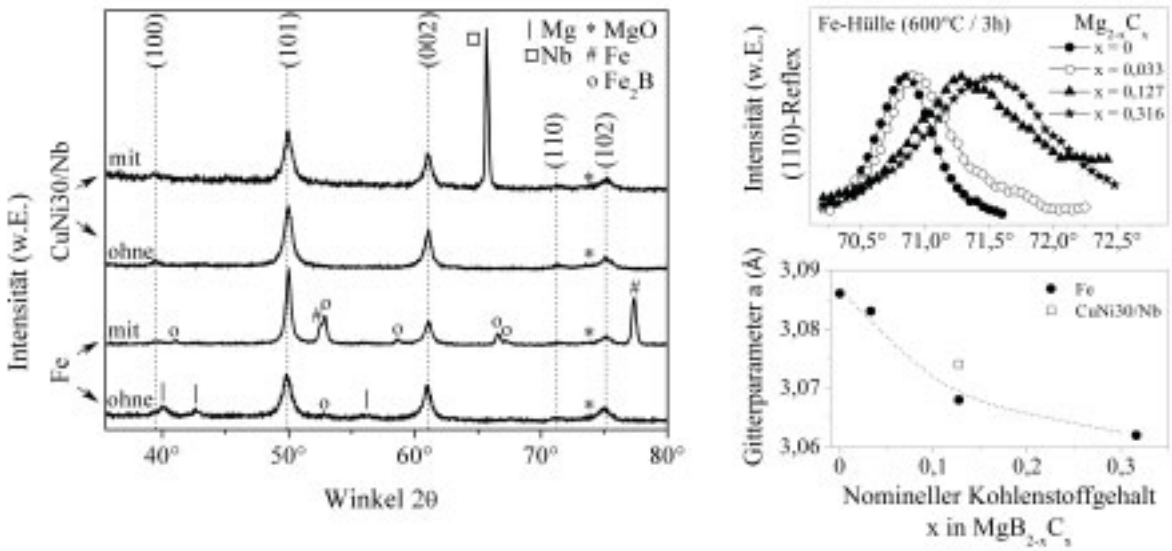


Abb. 6.1: Röntgendiffraktogramme C-dotierter Einkernleiter (x = 0,127) mit und ohne Fe- bzw. CuNi30/Nb-Hülle nach Wärmebehandlung bei 600°C für 3 h (links). Die MgB_2-Reflexe sind mit (hkl) indiziert. Neben einer gut ausgebildeten $MgB_{2-x}C_x$-Phase werden für die Leiter starke Intensitäten von Fe_2B und Eisen, bzw. Nb gemessen. Die Zusammenfassung der Peakverschiebung des (110)-Reflexes von $MgB_{2-x}C_x$ der C-dotierten Leiter mit Fe-Hülle, sowie die Gegenüberstellung des mit der C-Substitution absinkenden a-Achsengitterparameters für beide Hüllwerkstoffe (rechts) zeigen, dass die Precursoren mit x = 0,127 in den Leitern eine vergleichbare C-Dotierung aufweisen.

Die mit dem C-dotierten $MgB_{2-x}C_x$-Precursor (x = 0,127) gefüllte Hüllkombination wurde in mehreren Hämmerschritten von 13 mm auf 2 mm reduziert. Auch dieses Hüllsystem weist bei der Umformung eine starke Verhärtung auf, sodass Zwischenglühungen bei 500°C für 1 h in Ar-Atmosphäre durchgeführt wurden, um diese zu entspannen.

Nach dem Flachwalzen haben die Doppelhüllenleiter Abmessungen von etwa 4,68 mm × 0,22 mm und einen Kernanteil von 20 %. Die Schlussglühung der in KNU-Folie eingeschlagenen Rohleiterstücke erfolgte bei 600°C, 625°C und 650°C für 3 h unter Ar-Atmosphäre.

6.3 Phasenbildung

Die Röntgendiffraktogramme der Leiter mit C-dotiertem Precursor (x = 0,127) in Fe- bzw. CuNi30/Nb-Hülle nach der Schlussglühung bei 600°C für 3 h zeigen eine gut ausgebildete $MgB_{2-x}C_x$-Phase (Abb. 6.1). Für beide Systeme wird MgO als Hauptverunreinigung identifiziert. Mittels Rietveld-Analyse wurde der Phasenanteil von MgO auf etwa 10 – 15 Gew.% bestimmt. Der aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses nur schwer zu quantifizierende Anteil an WC beträgt < 1 Gew.%. Daneben zeigen sich unterschiedlich starke Reflexe

der Hüllmaterialien von Niob und Eisen, bzw. Fe_2B, dem Reaktionsprodukt zwischen der Fe-Hülle und dem MgB_2-Kernmaterial[3].

Auch nach dem vollständigen Entfernen der Fe-Hülle werden für diese Leiter Fe_2B-Reflexe gemessen, die auf Rückstände einer anhaftenden Reaktionsschicht zurückzuführen sind. Aufgrund der Fe_2B-Bildung an der Kontaktfläche von Kern- und Hüllmaterial erfolgt eine Verarmung an elementarem Bor in der Randzone. Die sich daraus ergebende Überstöchiometrie des Magnesiums wurde auf bis zu 7 Gew.% bestimmt (Abb. 6.1).

Der Kohlenstoffgehalt in der Ausgangszusammensetzung der verwendeten Precursoren zeigt keine Auswirkungen auf die Phasenzusammensetzung des Kernmaterials in den bei 600°C / 3 h geglühten Leitern mit Fe-Hülle ($MgB_{2-x}C_x$-Precursor mit x = 0,127 in Abb. 6.1 exemplarisch dargestellt). Die am undotierten Precursor bestimmten Gitterparameter a = 3,086 Å und c = 3,528 Å stimmen gut mit den Literaturwerten für MgB_2 überein [Vil91]. Die mit dem ansteigenden Kohlenstoffgehalt zunehmende C-Substitution und das daraus resultierende Absinken des a-Achsengitterparameters kommt in der beobachteten Verschiebung des (110)-Reflexes zum Ausdruck[4]. Die Absenkung des a-Achsengitterparameters mit ansteigendem Kohlenstoffgehalt bis a = 3,062 Å für x = 0,316 (Abb. 6.1) ist mit den Ergebnissen der C-dotierten Massivproben vergleichbar (Abschn. 5.2ff). Auftretende Unterschiede in den Absolutwerten der C-Substitution können auf die unterschiedliche Präparation der Proben zurückgeführt werden.

Ein Vergleich der mit x = 0,127 dotierten $MgB_{2-x}C_x$-Precursoren der Leiter mit Fe- bzw. CuNi30/Nb-Hülle weist Gitterparameter von a = 3,068 Å bzw. 3,074 Å auf (Abb. 6.1). Somit ist der tatsächliche Kohlenstoffgehalt beider Leiter auf einem vergleichbaren Niveau, sollte aber in den CuNi30/Nb-Bändern tendenziell etwas geringer sein als in den Leitern mit Fe-Hülle.

6.4 Mikrostruktur

Für reaktive Hüllmaterialien, wie z. B. Eisen oder Kupfer, stellt die sich an der Grenzfläche zum MgB_2-Kern ausbildende Reaktionsschicht einen großen Nachteil gegenüber inerten Hüllwerkstoffen dar. Die Reaktionsschicht kann die Stromeinkopplung in den supraleitenden Kern behindern und somit zur Degradation der Leitereigenschaften führen [Her07a]. Besonders für

[3] Bedingt durch die hohe Sprödigkeit des MgB_2-Kerns, wird bei der Standardpräparation der Proben für die Röntgendiffraktometrie nach dem Aufziehen der Hülle diejenige Seite verwendet, an der das Material anhaftet.

[4] Aufgrund der starken Überlappung des (100)-Reflexes der $MgB_{2-x}C_x$-Phase mit den Reflexen der durch die Fe_2B-Bildung verursachten Mg-Überstöchiometrie zeigt Abb. 6.1 die Verschiebung des (110)-Reflexes.

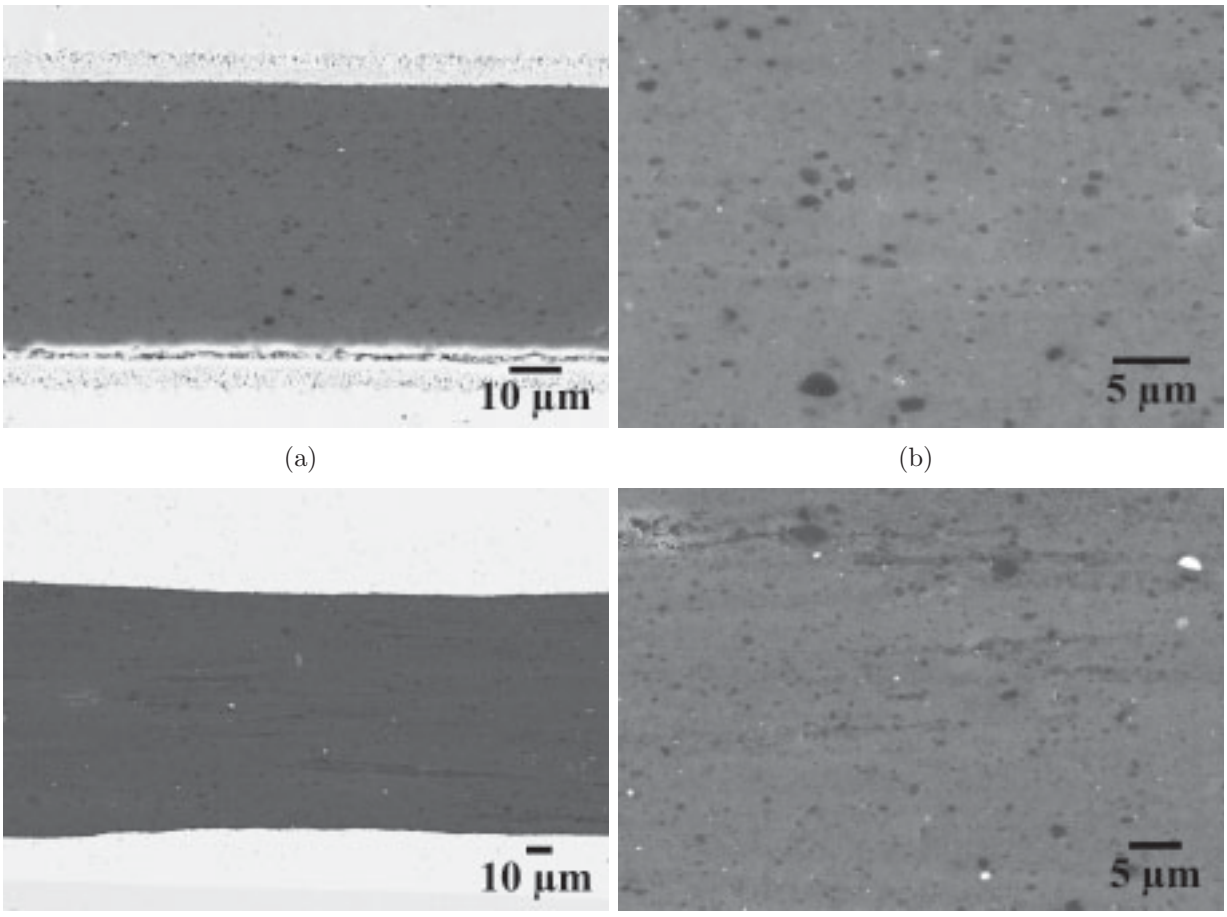


Abb. 6.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Einkernleitern (a,b) mit undotiertem Precursor und Fe-Hülle nach Abschlussglühung bei 650°C für 3 h und (c,d) mit dotiertem Precursor (x = 0,127) in CuNi30/Nb-Hülle nach Glühung bei 625°C für 3 h. Für den Leiter mit Fe-Hülle ist eine ausgeprägte Fe_2B-Reaktionsschicht zwischen Hülle und Kern zu erkennen. Bei Verwendung von Nb-Barriereschichten zeigt sich eine „saubere“ Grenzfläche. Das Kernmaterial weist eine hohe Verdichtung der $MgB_{2-x}C_x$-Phase (hellgrau) und eine Vielzahl höherer Boride (dunkelgrau) auf. Die kleinen weißen Partikel wurden als WC identifiziert.

Multifilamentleiter kann das zum Problem werden, da die in diesen Leitern vorhandenen Filamentquerschnitte gegenüber den hier betrachteten Einkernleitern wesentlich geringer sind. Somit besteht die Gefahr, dass die fortschreitende Reaktion den supraleitenden Kern aufzehrt [Per06].

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des bei 650°C für 3 h geglühten Leiters mit Fe-Hülle und undotiertem Precursor zeigt eine etwa 6 μm dicke, poröse Fe_2B-Reaktionsschicht zwischen dem Hüllmaterial und dem MgB_2-Kern (Abb. 6.2a). Mit zunehmender Glühtemperatur von 600°C bis 800°C steigt die Dicke der Reaktionsschicht von 3 μm auf 19 μm an, obwohl die Glühdauer für die Temperaturen von 700°C und 800°C auf 1 h reduziert wur-

de. Mit einer Optimierung der Wärmebehandlung hinsichtlich Glühtemperatur und -dauer ist es möglich die Reaktionsschichtbildung zu verringern bzw. zu unterdrücken [Fis03, Fis04]. Erwartungsgemäß zeigt der Bandleiter mit Nb-Barriere keine Reaktion zwischen Hülle und Kern (Abb. 6.2c).

Die erhöhte Reaktivität von nanokristallinen, mechanisch legierten Precursoren erlaubt, dass auch bei vergleichsweise niedrigen Schlussglühungen von 600 – 650°C / 3 h eine gute MgB_2-Phasenbildung stattfindet. Die durchschnittliche Korngröße der C-dotierten $MgB_{2-x}C_x$-Phasen beträgt je nach Glühbehandlung 10 – 40 nm und ist mit den Korngrößen der entsprechenden C-dotierten Massivproben vergleichbar (Abschn. 5.2). Die REM-Aufnahmen der Kernmaterialien mit x = 0 und 0,127 zeigen das sehr dichte Gefüge der hergestellten Bandleiter (Abb. 6.2b und d). Der durch das geringe Auftreten von Poren vermittelte optische Eindruck einer starken Verdichtung des supraleitenden Kerns wird anhand der experimentell ermittelten Dichtewerte von etwa 2,4 g/cm^3 gestützt.

Neben der hellgrau erscheinenden $MgB_{2-x}C_x$-Matrixphase sind Bereiche (dunkelgrau) mit typischen Abmesungen < 2 μm zu erkennen (Abb. 6.2b und d). Diese wurden mittels EDXS als höhere Boride, die kleinen weiß erscheinenden Partikel im sub-μm-Bereich als WC-Abrieb der Mahlwerkzeuge identifiziert [Häß06].

6.5 Elektrische Transporteigenschaften

Analog zu den C-dotierten Massivproben wird auch für die Bandleiter mit $MgB_{2-x}C_x$-Precursoren ein starker Einfluss der C-Substitution auf die supraleitenden Eigenschaften beobachtet. Auf die detailierte Erklärung der zugrundeliegenden Phänomene wird an dieser Stelle verzichtet und auf das Kapitel zu C-dotierten Massivproben verwiesen (Abschn. 5.2ff).

Kritische Temperatur

Die Untersuchungen an C-dotierten Bandleitern mit Fe-Hülle zeigen mit ansteigendem C-Gehalt im Precursor ein starkes Absinken der kritischen Temperatur T_c als Folge der substitutionsbedingten Änderung der intrinsischen Eigenschaften (Abschn. 5.2ff). Ausgehend von einem T_{c50} von 34,4 K für die Referenzprobe mit undotiertem Precursor sinkt die kritische Temperatur auf bis zu 28,1 K für den $MgB_{2-x}C_x$-Precursor mit x = 0,316 ab (Tab. 6.1). Gleichzeitig wird eine Verbreiterung des Überganges von 0,6 K auf 1,3 K verzeichnet. Obwohl diese Übergangsbreiten vergleichsweise gering sind, könnte die beobachtete Aufweitung von ΔT_c auf eine vorhandene lokal inhomogene Kohlenstoffverteilung hindeuten.

Tab. 6.1: Zusammenstellung des a-Achsengitterparameters und der elektrischen Transporteigenschaften von Einkernleitern mit Fe-Hülle und $MgB_{2-x}C_x$-Precursoren mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt nach einer Glühbehandlung bei 600°C / 3 h. Das für C-Dotierungen charakteristische Absinken des Gitterparameters und der kritischen Temperatur, bei gleichzeitiger Erhöhung des Irreversibilitätsfeldes, des oberen kritischen Feldes und der kritischen Stromstärke bei 4,2 K wird beobachtet.

	Dotierung x in $MgB_{2-x}C_x$	Gitter-parameter a (Å)	T_{c50} (K)	ΔT_c (K)	$\mu_0 H_{irr}$ bei 10 K (T)	$\mu_0 H_{c2}$ bei 10 K (T)	$\mu_0 H$ bei j_c(4,2K)= 10^4 A/cm^2 (T)	$\mu_0 H$ bei j_c(20K)= 10^4 A/cm^2 (T)
MgB_2	0	3,086	34,4	0,6	4,5	6,3	12,1	5,2
	0,033	3,083	33,3	0,7	6,2	7,7	13,0	5,4
n-C	0,127	3,068	29,5	1,2	8,0	9,5	14,3	3,6
	0,316	3,062	28,1	1,3	9,2	12,0	—	—

Die kritischen Temperaturen der Bänder mit CuNi30/Nb-Hülle und $MgB_{2-x}C_x$-Precursor mit x = 0,127 zeigen in Abhängigkeit von der Glühbehandlung mit T_{c50} = 30,5 – 31,1 K und ΔT_c = 0,5 – 0,8 K einen zu den Fe-Bändern mit entsprechenden Precursoren vergleichbaren Übergang (Tab. 6.2). Dennoch liegen die CuNi30/Nb-Bänder im T_c tendenziell um etwa 1 –1,5 K höher. Dies kann ein weiterer Hinweis auf eine geringere C-Substitution in diesen Bandleitern sein (Abschn. 6.3).

Irreversibilitätsfeld und oberes kritisches Feld

Das Irreversibilitätsfeld H_{irr} und das obere kritische Feld H_{c2} werden stark von den Eigenschaften des Ausgangspulvers beeinflusst. Wie zuvor bei den C-dotierten Massivproben (Abschn. 5.4.3) zeigt sich, dass aus dem zunehmenden Einbau von Kohlenstoff in das MgB_2-Wirtsgitter, der sich dadurch ändernden Ladungsträgerdichte und der veränderten Streuprozesse der gepaarten Elektronen eine Steigerung des oberen kritischen Feldes beobachtet werden kann (Tab. 6.1).

Die Referenzprobe eines Bandleiters mit Fe-Hülle und undotiertem Precursor zeigt bei 10 K ein vergleichsweise geringes H_{irr} = 4,5 T und H_{c2} = 6,3 T. Im Bandleiter mit mechanisch legiertem $MgB_{2-x}C_x$-Precursor mit x = 0,316 konnte dieser Wert auf H_{irr} = 9 T und H_{c2} = 12 T verdoppelt werden.

Auch im CuNi30/Nb-Hüllsystem mit C-dotiertem Precursor konnten ähnlich hohe Felder erreicht werden. An den Bändern mit einem $MgB_{2-x}C_x$-Precursor mit x = 0,127 wurden H_{irr}-

Tab. 6.2: Elektrische Transporteigenschaften von Einkernleitern mit CuNi30/Nb-Hülle und $MgB_{2-x}C_x$-Precursor mit x = 0,127 nach Glühbehandlungen von 600 – 650°C / 3 h. Die Eigenschaften variieren nur geringfügig und zeigen keine systematische Änderung mit der Glühtemperatur. Die besten Eigenschaften zeigt die bei 625°C geglühte Bandleiterprobe.

Hüll-werkstoff	Abschluss-glühung	T_{c50} (K)	ΔT_c (K)	$\mu_0 H_{irr}$ bei 10 K (T)	$\mu_0 H_{c2}$ bei 10 K (T)	$\mu_0 H$ bei j_c(4,2K)= 10^4 A/cm^2 (T)	$\mu_0 H$ bei j_c(20K)= 10^4 A/cm^2 (T)
CuNi30 / Nb	600°C / 3 h	30,5	0,5	10,5	12,0	14,2	4,2
	625°C / 3 h	30,9	0,6	10,6	12,2	16,4	5,6
	650°C / 3 h	31,1	0,8	—	—	15,0	5,1

bzw. H_{c2}-Werte von 10,6 T bzw. 12,2 T gemessen (Tab. 6.2). Es zeigt sich, dass neben den Eigenschaften der supraleitenden Phase auch die Hüllmaterialien, sowie die Herstellung der Leiter einen großen Einfluss auf die erreichbaren Felder ausüben. Ersteres wurde von Eisterer *et al.* [Eis05] untersucht, die zeigten, dass der Einfluss des Hüllmaterials die ermittelte Übergangsbreite signifikant verringert und gleichzeitig zu niedrigeren T_c-Werten verschiebt. Daneben werden auch die gemessenen spezifischen Widerstände im Kern-Hüll-Verbund maßgeblich durch den Hüllwerkstoff bestimmt. Die wahren B_{c2}- und B_{irr}-Werte können somit nur nach dem Entfernen der Hülle direkt am supraleitenden Kernmaterial bestimmt werden [Eis05]. Leider ist diese Forderung aufgrund der auftretenden sehr kleinen Leitergeometrien in der Praxis kaum durchführbar. Es muss also zur Kenntnis genommen werden, dass die hier als H_{irr} bzw. H_{c2} bezeichneten Werte, die durch das 10 % bzw. 90 %-Kriterium an den R(T,B)-Kurven bestimmt wurden, den Leiterverbund insgesamt charakterisieren und nicht mit dem Irreversibilitätsfeld bzw. dem oberen kritischen Feld der supraleitenden Phase identisch sind.

Kritische Stromdichte

Die kritische Stromdichte von Bandleitern wird neben dem Hüllmaterial, dem Herstellungsverfahren und der Wärmebehandlung maßgeblich durch die supraleitende Phase des Filaments bestimmt (Abb. 6.3). Eine hohe Dichte von Verankerungszentren ist notwendig, um die in den Supraleiter eindringenden Flussschläuche zu *pinnen* und eine hohe Stromtragfähigkeit des Leiters zu gewährleisten.

Die Verwendung von mechanisch legierten Precursoren nutzt diese Möglichkeit der Eigenschaftsverbesserung durch die Einstellung eines nanokristallinen Gefüges. Für die Filamente der untersuchten Bändern wurde mittels Röntgendiffraktion eine Korngrößen von 10 – 40 nm

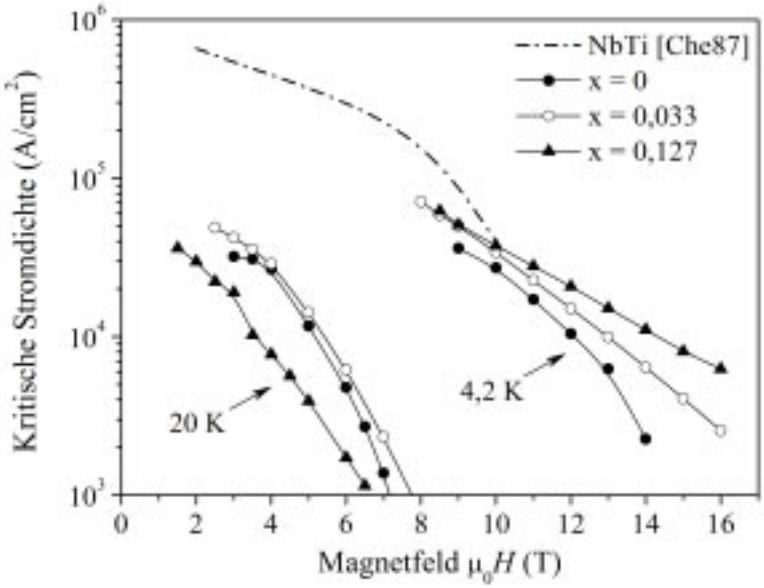


Abb. 6.3: Kritische Stromdichte von Einkernleitern mit $MgB_{2-x}C_x$-Precursor x = 0 – 0,127 in Fe-Hülle nach Glühung bei 600°C / 3 h. Bei 4,2 K verringert sich die j_c(B)-Abhängigkeit mit steigendem Kohlenstoffgehalt. Der Vergleich mit NbTi bei 4,2 K zeigt das Potential C-dotierter $MgB_{2-x}C_x$-Bandleiter [Che87]. Aufgrund des mit der C-Dotierung absinkenden T_c kann bei 20 K keine Verbesserung im j_c(B)-Verhalten beobachtet werden.

nachgewiesen. Neben den genannten Einflussfaktoren auf j_c kann die Nanokristallinität der supraleitenden Phase als Hauptgrund für die hohe kritische Stromdichte des Bandleiters mit undotiertem Precursor gesehen werden.

Ausgehend von einem $j_c = 10^4$ A/cm^2 bei 4,2 K und 12 T wird mit Zugabe von Kohlenstoff zur Ausgangszusammensetzung eine weitere Steigerung der kritischen Stromdichte verzeichnet (Abb. 6.3). Der durch die C-Substitution hervorgerufene Anstieg der kritischen Felder und die indirekt daraus resultierende Abnahme der j_c(B)-Abhängigkeit verschieben den Referenzwert von 10^4 A/cm^2 bei 4,2 K auf 13 T bzw. 14,3 T für die Bandleiter der $MgB_{2-x}C_x$-Precursoren mit x = 0,033 bzw. x = 0,127.

Aufgrund des mit der C-Dotierung stark absinkenden T_c zeigen die $MgB_{2-x}C_x$-Bandleiter bei 20 K ein verschlechtertes j_c(B)-Verhalten. Während die Leiter mit Fe-Hülle und undotiertem bzw. mit x = 0,033 schwach dotiertem Precursor vergleichbare j_c-Werte von 10^4 A/cm^2 bei 5,2 T bzw. 5,4 T zeigen, sinkt das Feld bei Verwendung des höher dotierten $MgB_{2-x}C_x$-Precursors mit x = 0,127 auf 3,6 T ab.

Die kritische Stromdichte als Funktion der Abschlussglühung der Einkernleiter mit undotiertem (x = 0) und $MgB_{2-x}C_x$-Precursor (x = 0,127) in Fe-Hülle zeigt, dass neben der supraleitenden Phase auch die Bandherstellung bzw. die Wärmebehandlung bedeutende Ein-

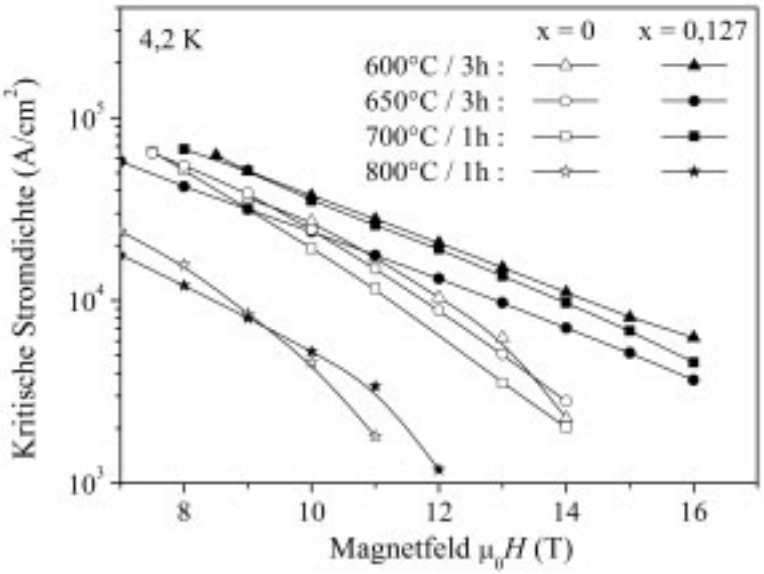


Abb. 6.4: Kritische Stromdichte von Einkernleitern mit $MgB_{2-x}C_x$-Precursor x = 0 und 0,127 in Fe-Hülle nach unterschiedlichen Schlussglühungen. Aus der Erhöhung der Glühtemperatur resultiert ein Absinken der j_c(B)-Werte. Die höchste kritische Stromdichte wird für die Schlussglühung bei 600°C / 3 h gemessen.

flussgrößen auf die elektrischen Transporteigenschaften darstellen (Abb. 6.4).

Für die Bänder der beiden Precursoren zeigt die Glühbehandlung bei 600°C / 3 h die höchsten kritischen Stromdichten. Die erhöhte Reaktivität der mechanisch legierten Precursoren erlaubt eine gute Phasenbildung bei dieser vergleichsweise niedrigen Glühtemperatur. Eine Erhöhung der Glühtemperatur wirkt sich in allen Fällen nachteilig auf die j_c(B)-Werte aus. Auch durch die Reduktion der Glühdauer auf 1 h ist es nicht möglich die starke Ausbildung der störenden Fe_2B-Reaktionsschicht zu verhindern. Diese steigt bei der Schlussglühung von 800°C / 1 h auf etwa 19 μm an und ist maßgeblich für das drastische Absinken der kritischen Stromdichte verantwortlich (Abb. 6.4). Zusätzlich besteht bei Glühtemperaturen oberhalb der Mg-Schmelztemperatur die Gefahr von Rissen im supraleitenden Filament, da eine starke Schrumpfung des MgB_2-Kerns eintritt.

Die Einkernleiter mit CuNi30/Nb-Hülle und $MgB_{2-x}C_x$-Precursor mit x = 0,127 zeigen im Vergleich zu den Fe-Leitern mit gleichem Precursor eine deutlich verbesserte kritische Stromdichte (Abb. 6.5). Die höchsten j_c(B)-Werte zeigt der bei 625°C / 3 h geglühte Leiter mit 10^4 A/cm^2 bei 4,2 K und 16,4 T. Auch bei 20 K zeigt dieser Leiter mit 10^4 A/cm^2 bei 5,6 T das beste j_c der untersuchten C-dotierten Bandleiter. Die unter Verwendung von Niob als Reaktionsbarriere erzielten sehr hohen j_c(B)-Werte bestätigen den stark eigenschaftsverschlechternden Einfluss der für reaktive Fe-Hüllen auftretenden Fe_2B-Reaktionsschicht.

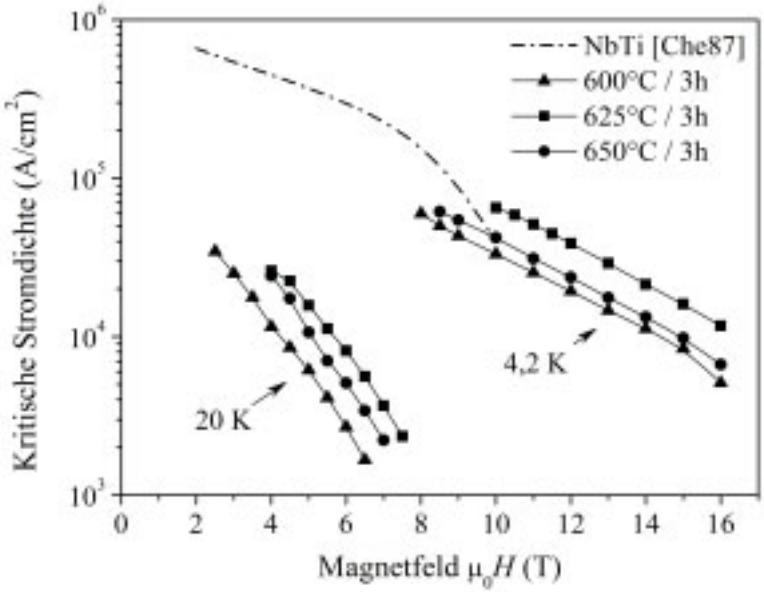


Abb. 6.5: Kritische Stromdichte von Einkernleitern mit $MgB_{2-x}C_x$-Precursor (x = 0,127) in CuNi30/Nb-Hülle nach unterschiedlichen Schlussglühungen. Im Vergleich zu NbTi bei 4,2 K zeigt sich, dass die kritische Stromdichte der Leiter mit CuNi30/Nb-Hüllsystem und C-dotiertem Precursor im Vergleich zu den Bändern mit Fe-Hülle nochmals verbessert werden kann [Che87]. Die besten j_c(B)-Werte werden für die Schlussglühung bei 625°C / 3 h gemessen.

6.6 Zusammenfassung

Wie gezeigt wurde, eignen sich mechanisch legierte $MgB_{2-x}C_x$-Precursoren sehr gut für die Herstellung von PIT-Bandleitern mit herausragenden elektrischen Transporteigenschaften (Tab. 6.1 und 6.2). Während der Leiterherstellung erlaubt das duktile Pulvergemisch eine leichte Umformbarkeit und die Einstellung eines dichten Gefüges der supraleitenden Kernphase (Abb. 6.2).

Die hohe Reaktivität der Pulver fördert eine gute Phasenbildung bei vergleichsweise niedrigen Glühtemperaturen von 600 – 625°C. Die sich bei der Schlussglühung einstellende nanokristalline Mikrostruktur resultiert in einer hohen Korngrenzendichte, die für MgB_2 als Hauptträger der Verankerung von Flussschläuchen fungieren und somit hohe kritische Stromdichten ermöglichen. Die für MgB_2-Bandleiter in Fe-Hülle ohne gezielte Dotierung gemessenen kritischen Stromdichten von 10^4 A/cm^2 bei 4,2 K und 12 T zählen zu den höchsten bisher erreichten j_c-Werten in undotierten Systemen [vW07].

Darüber hinaus konnte mit der Verwendung von C-dotierten Precursoren in Abhängigkeit vom tatsächlich substituierten Kohlenstoff eine Erhöhung der kritischen Felder und der damit verbundenen j_c(B)-Werte der Bandleiter erreicht werden. Die Leiter mit CuNi30/Nb-

Hüllsystem und $MgB_{2-x}C_x$-Precursoren mit x = 0,127 weisen im derzeitigen Literaturvergleich mit 10^4 A/cm^2 bei 4,2 K und 16,4 T das mit Abstand beste j_c(B)-Verhalten auf [vW07]. Die Untersuchungen haben jedoch auch gezeigt, dass im anwendungsrelevanten Temperaturbereich von etwa 20 K, dem eigentlichen Potential von MgB_2, durch die hier beschriebenen C-Dotierungen nur sehr geringe Verbesserungen möglich sind.

Im Vergleich zu Leitern auf NbTi-Basis zeigt sich, dass Bänder mit C-dotierten, mechanisch legierten Precursoren in inerten Hüllmaterialsystemen eine mögliche Alternative für zukünftige Anwendungen auf dem Gebiet der Tieftemperatursupraleitung darstellen (Abb. 6.5). Dazu ist es allerdings notwendig, dass technisch relevante Mehrkernleiter hergestellt werden, die trotz einer schwierigeren Umformtechnologie diese guten Eigenschaften bestätigen.

Kapitel 7

Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

In den vorangegangenen Kapiteln dieser Arbeit wurde der Einfluss der Präparation und der Kohlenstoffdotierung auf die supraleitenden Eigenschaften von mechanisch legiertem MgB_2 untersucht. Dazu wurden unterschiedlichste physikalische Messverfahren angewandt, sowie deren Ergebnisse detailiert dargestellt und diskutiert. Im folgenden Abschnitt werden die wichtigsten Ergebnisse und die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen kompakt zusammengefasst und ein Ausblick auf weiterführende Fragestellungen gegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Einflüsse auf die Mikrostruktur und die supraleitenden Eigenschaften von mechanisch legiertem Magnesiumdiborid untersucht. Ausgangspunkt der Untersuchungen waren Pulvermischungen aus den Elementen Magnesium und Bor, die in einem Hochenergiemahlprozess – dem Mechanischen Legieren – prozessiert wurden. Die in einer Planetenkugelmühle mit Mahlwerkzeugen aus Wolframkarbid durchgeführte *in-situ* Präparation ermöglicht die Herstellung von nanokristallinen Pulvern. Die mechanisch legierten Precursoren lassen sich durch eine hohe Reaktivität und einen starken Verspannungszustand charakterisieren. Zusätzlich wird eine partielle MgB_2-Umsetzung der Ausgangselemente verzeichnet.

Mittels Heißpressen bei 700°C und 640 MPa wurden aus den Precursoren kompakte Massivproben hergestellt, die eine dichte Mikrostruktur mit Werten zwischen 85 – 95 % der theoretischen Dichte aufweisen. Neben der vollständigen Reaktion der Ausgangsmaterialien zu MgB_2 wird eine Erholung des Verspannungszustands beobachtet. Als Hauptverunreinigung in den mechanisch legierten MgB_2-Proben treten MgO und WC auf. Letzteres wird präparationsbedingt als Abrieb des Mahlwerkzeugs in das Pulver eingetragen und weist typischerweise einen Gehalt < 1 Gew.% auf.

Untersuchungen zur Auswirkung einer veränderten Ausgangszusammensetzung auf die Phasenbildung und Mikrostruktur des Materials bestätigen den Strichphasencharakter der MgB_2-Phase. Es wurde gezeigt, dass die überstöchiometrische Einwaage von Magnesium in einer zusätzlichen Sekundärphase aus reinem Magnesium resultiert, während Bor-Überschuss die gesteigerte Bildung einer MgB_4-Nebenphase hervorruft. Neben einer besseren Verdichtung und einem homogeneren Gefüge wird mit Mg-Überschuss ein gesteigertes Kornwachstum verzeichnet.

Der spezifische Widerstand der Massivproben aus mechanisch legierten Precursoren liegt im Bereich mittlerer Widerstandswerte. Mit steigendem Mg-Überschuss wird ein Absinken der ρ-Werte gemessen. Dennoch ist der am Stromtransport beteiligte effektive Querschnitt auf etwa ein Drittel des Gesamtquerschnitts begrenzt und deutet auf einen erhöhten Korngrenzenwiderstand durch die zwischen den Körnern eingelagerten Verunreinigungen hin.

Die kritische Temperatur von etwa 36,5 K wird nur unwesentlich von der Ausgangszusammensetzung beeinflusst und liegt niedriger als der in der Literatur berichtete maximale T_c-Werte von 39 K. Dies ist auf eine erhöhte Streuung der gepaarten Elektronen an Gitterdefekten, also eine verringerte freie Weglänge zurückzuführen. Als Folge dessen weisen die untersuchten Proben im Vergleich zu polykristallinen Massivproben ohne mechanisch legierte Precursoren deutlich höhere kritische Felder und kritische Stromdichten auf. Die höchsten Werte für H_{irr}, H_{c2} und j_c wurden für Bor-Überschuss ermittelt. Die Ursache dafür scheint

in der Wirksamkeit der verstärkt auftretenden höheren Boride als Streu- und Verankerungszentren begründet zu sein.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Bor-Qualität auf die Eigenschaften von mechanisch legiertem MgB_2 haben gezeigt, dass aus der angegebenen nominellen Reinheit der Bor-Pulver keine Aussage über die zu erwartenden Eigenschaften abgeleitet werden kann. Dies resultiert aus der Tatsache, dass die Hersteller zwar den Gehalt an metallischen Verunreinigungen angeben, den im Falle des hier untersuchten Materialsystems wichtigen Einfluss des Sauerstoffgehaltes, bzw. der daraus resultierenden Verunreinigung mit MgO allerdings nicht berücksichtigen. Die chemische Analyse identifizierte die Bor-Pulver als Hauptquelle der Sauerstoffverunreinigungen, die unabhängig von der angegebenen nominellen Reinheit ist und somit eine genaue Kontrolle der Ausgangsstoffe notwendig macht.

Nahezu unabhängig von der nominellen Qualität der verwendeten Bor-Pulver werden die elektrischen Transporteigenschaften der Massivproben durch die sich einstellende Mikrostruktur bestimmt. Bei der Verwendung von Bor mit hoher Reinheit wurde eine MgB_2-Umsetzung bei niedrigeren Temperaturen beobachtet, die in einer verringerten Korngröße resultiert. Die erhöhte Korngrenzendichte in diesem Material führt zum Anstieg von j_c. Darüber hinaus wurde mit zunehmendem Gehalt an MgO-Verunreinigungen eine Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften nachgewiesen. Aufgrund der mit ansteigender MgO-Verunreinigung herabgesetzten Kornverbindung folgt ein deutliches Absinken von j_c.

Durch die gezielte Dotierung mit SiC und nanostrukturiertem Kohlenstoff konnte ein deutlicher Einfluss auf Phasenbildung, Mikrostruktur und supraleitende Eigenschaften von MgB_2 nachgewiesen werden. Es wurde gezeigt, dass die Wirksamkeit alle untersuchten kohlenstoffhaltigen Zusätze auf dem Mechanismus der C-Substitution ins MgB_2-Wirtsgitter beruht und diesbezüglich auftretende Unterschiede zwischen den Dotierungszusätzen in deren Reaktivität begründet liegen. Ferner konnten die Änderungen der supraleitenden Eigenschaften mit dem effektiv substituierten Gehalt an Kohlenstoff korreliert werden.

Die aufgrund der Substitution von Kohlenstoff veränderten intrinsischen Eigenschaften der $MgB_{2-x}C_x$-Phase bedingen ein Absinken der kritischen Temperatur bei gleichzeitiger Erhöhung des oberen kritischen Feldes als Folge veränderter Streuprozesse der gepaarten Elektronen. Die Verbesserung des j_c(B)-Verhaltens im Hochfeldbereich wird maßgeblich als Folge der gesteigerten kritischen Felder angesehen.

Die Dotierung mit μ-SiC zeigt eine schwache Beeinflussung der supraleitenden Eigenschaften. Für hohe SiC-Konzentrationen wird eine vergleichsweise niedrige C-Substitution und somit eine geringe Steigerung der kritischen Felder nachgewiesen. Die Mikrostruktur der heißgepressten Massivproben ist stark inhomogen und weist SiC-Partikel im μm-Bereich auf. Der

hohe Anteil an ineffektivem Dotierungsmaterial, sowie die Bildung von Mg_2Si führen zur Reduktion des Volumenanteils der supraleitenden Phase und folglich zum Absinken der kritischen Stromdichte.

Eine stärkere Substitution von Kohlenstoff wird für die Dotierung mit nanokristallinem SiC beobachtet. Diese äußert sich in einem deutlichen Abfall der kritischen Temperatur T_c mit ansteigender SiC-Konzentration. Gleichzeitig führen die veränderten Streuprozesse zu einer ausgeprägten H_{c2}-Steigerung, die höhere kritische Stromdichten ermöglicht. Dennoch bleibt die Wirksamkeit von n-SiC durch das verstärkte Auftreten der Mg_2Si-Phase auf niedrige Dotierungsgehalte beschränkt.

Der Einfluss einer effektiven C-Dotierung auf die supraleitenden Eigenschaften ohne störende Nebenphasen wird in den Untersuchungen zur Dotierung mit nanostrukturiertem Kohlenstoff ersichtlich. Diese zeigen eine Löslichkeitsgrenze von etwa x = 0,125 in der $MgB_{2-x}C_x$-Phase. Der beobachtete Grenzwert ist mit dem Energieeintrag der Präparation verbunden und im Vergleich zu Literaturwerten an polykristallinen $MgB_{2-x}C_x$-Proben für die hier untersuchten Massivproben aus mechanisch legierten Precursoren deutlich erhöht. Die mit nanostrukturiertem Kohlenstoff dotierten Massivproben zeigen eine weitere Erhöhung der kritischen Felder, sowie eine deutlich verbesserte j_c(B)-Abhängigkeit im Hochfeldbereich für tiefe Temperaturen.

Die Herstellung von MgB_2-Bändern mit C-dotierten, mechanisch legierten Precursoren nach dem Pulver-im-Rohr-Verfahren spiegelt das enorme Potential dieser Supraleiter wider. Die Kombination aus mechanisch legierten Precursoren und angepasster Umformung bzw. Wärmebehandlung resultiert in Bandleitern mit einer sehr dichten, nanokristallinen Kernphase. Diese zeigen gute supraleitende Eigenschaften, die durch eine gezielte Dotierung mit Kohlenstoff weiter verbessert werden können. Die hohe Reaktivität der mechanisch legierten Pulver ermöglicht eine Phasenbildung bei relativ niedrigen Temperaturen von 600 – 650°C.

Als Hüllwerkstoffe wurden Eisen und CuNi30 mit Nb-Barriere eingesetzt. Bei der Verwendung von Eisen als Hüllmaterial kommt es während der notwendigen Glühbehandlungen zur Ausbildung einer Fe_2B-Reaktionsschicht an der Grenzfläche, welche die Stöchiometrie der Kernphase verändert und darüber hinaus die Einkopplung des Stromes in den Supraleiter behindert. Diese Reaktionsschicht kann durch eine inerte Nb-Barriere verhindert werden. Die höchsten j_c-Werte mit 10^4 A/cm^2 bei 4,2 K und 16,4 T wurden für Bandleiter mit CuNi30/Nb-Hüllsystem und C-dotiertem, mechanisch legiertem Precursor ermittelt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Aspekte der Präparation von mechanisch legierten Precursoren und deren Nutzbarkeit für die PIT-Herstellung von Bandleitern haben zu sehr guten Ergebnissen geführt und das große Potential dieses Materials demonstriert. Dennoch stellen

die hier erzielten Werte keinesfalls das angestrebte Optimum der Eigenschaften dar, geben aber einen Hinweis auf zukünftig interessante Fragestellungen, die zweifelsohne zu einer weiteren Verbesserung der Eigenschaften führen werden.

Es wurde gezeigt, dass durch eine gezielte Auswahl der Ausgangsmaterialien eine Verbesserung der Eigenschaften erzielt werden kann. Diesbezüglich sind besonders der nichtmetallische Verunreinigungsgehalt und die durch den im Pulver enthaltenen Anteil an kristalliner Phase charakterisierte Reaktivität des Bor-Pulvers zu nennen. Eine mögliche Vorbehandlung des Bor-Pulvers in Form einer Reduktionsglühung oder das Aufmahlen in reduzierender Atmosphäre sind denkbar. Letztere würde neben der Verminderung der oxidischen Verunreinigungen auch eine Erhöhung der Reaktivität durch Kornfeinung hervorrufen.

Aus dem riesigen Portfolio der Dotierungsmaterialien haben bislang nur die C-haltigen Materialien das Vermögen gezeigt, die supraleitenden Transporteigenschaften von MgB_2 zu erhöhen. Der in dieser Arbeit untersuchte nanostrukturierte Kohlenstoff stellt eine der besten Möglichkeiten dar, die supraleitenden Eigenschaften von MgB_2 zu verbessern. Dennoch ist, gerade im Hinblick auf die beobachtete Löslichkeitsgrenze und die starke T_c-Absenkung, eine weitere Optimierung der Eigenschaften denkbar. Auch die in der Literatur bislang kontrovers diskutierte Strategie der Zugabe von mehreren Dotierungen sollte untersucht werden. Gerade im Zusammenhang mit dem Mechanischen Legieren eröffnet die Variationsbreite der Parameter Raum für weiterführende Untersuchungen, die den Einfluss des Mahlprozesses auf die sich einstellende Mikrostruktur tiefgreifend aufklären.

Ebenfalls das in dieser Arbeit nur kurz angerissene Arbeitsfeld der Bandleiterherstellung bietet eine Vielzahl von weiteren Möglichkeiten zur Optimierung. Aus dem Zusammenspiel zwischen Hüllmaterial und Kern zeigt sich im Kontext der vielfältigen Materialauswahl und der unterschiedlichen Verformungs- bzw. Wärmebehandlungsstrategien, dass die für Massivproben erreichten Eigenschaften nur bedingt auf die Präparation der Leiter übertragen werden können. Die erreichten Ergebnisse an Einkernleitern sind eine gute Basis um technische Mehrkernleiter mit hoher Stromtragfähigkeit herzustellen. Ein Schwerpunkt der weiteren Arbeit wird die Verbesserung des Umformverhaltens der Pulver in Mehrkernleitern sein.

Literaturverzeichnis

[Abd95] M. Abdellaoui und E. Gaffet. The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment. *Acta Metallurgica et Materialia* **43**, 1087–1098 (1995)

[Abe03] H. Abe, M. Naito, K. Nogi, M. Matsuda, M. Miyake, S. Ohara, A. Kondo und T. Fukui. Low temperature formation of superconducting MgB_2 phase from elements by mechanical milling. *Physica C* **391**, 211–216 (2003)

[Abr57] A.A. Abrikosov. On the magnetic Properties of Superconductors of the Second group. *Soviet Physics JETP* **5**, 1174–1182 (1957)

[Abr05] A. Abrahamsen. Laborbericht: MgB_2 phase formation in Fe sheathed wires. Risø National Laboratory, Roskilde, Dänemark (2005)

[Avd03] M. Avdeev, J.D. Jorgensen, R.A. Ribeiro, S.L. Budko und P.C. Canfield. Crystal chemistry of carbon-substituted MgB_2. *Physica C* **387**, 301–306 (2003)

[Bal04] S.J. Balaselvi, N. Gayathri, A. Bharathi, V.S. Sastry und Y. Hariharan. Peculiarities in the carbon substitution of MgB_2. *Physica C* **407**, 31–38 (2004)

[Bea64] C.P. Bean. Magnetization of High-Field Superconductors. *Reviews of Modern Physics* **36**, 31–39 (1964)

[Ben70] J.S. Benjamin. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying. *Metallurgical Transactions* **1**, 2943–2951 (1970)

[Ben74] J.S. Benjamin und T.E. Volin. The Mechanism of Mechanical Alloying. *Metallurgical Transactions* **5**, 1929–1934 (1974)

[Bha92] A.K. Bhattacharya und E. Arzt. Temperature rise during mechanical alloying. *Scripta Metallurgica et Materialia* **27**, 749–754 (1992)

[Bir05a] B. Birajdar. Laborbericht: Grain size, chemical composition and agglomeration of elemental Boron powders. Eberhard-Karls-Universität Tübingen (2005)

[Bir05b] B. Birajdar. Laborbericht: Microstructural studies of hot pressed bulk samples of mechanically alloyed precursors. Eberhard-Karls-Universität Tübingen (2005)

[Bir07] B. Birajdar. *Correlation of superconducting properties and microstructure in MgB_2 using SEM, EPMA and TEM.* Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen (2007)

[Bra13] W.H. Bragg und W.L. Bragg. The Reflection of X-rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society of London* **605**, 428–438 (1913)

[Bru02a] S. Brutti, A. Ciccioli, G. Balducci, G. Gigli, P. Manfrinetti und A. Palenzona. Vaporization thermodynamics of MgB_2 and MgB_4. *Applied Physics Letters* **80**, 2892–2894 (2002)

[Bru02b] S. Brutti, M. Colapetro, G. Balducci, L. Barba, P. Manfrinetti und A. Palenzona. Syncrotron powder diffraction Rietveld refinement of MgB_{20} crystal structure. *Intermetallics* **10**, 811–817 (2002)

[Buc94] W. Buckel. *Supraleitung - Grundlagen und Anwendungen.* VCH Weinheim, 5. Auflage (1994)

[Buz01] C. Buzea und T. Yamashita. Review of the superconducting properties of MgB_2. *Superconductor Science and Technology* **14**, R115–R146 (2001)

[Can01] P.C. Canfield, D.K. Finnemore, S.L. Budko, J.E. Ostenson, G. Lapertot, C.E. Cunningham und C. Petrovic. Superconductivity in Dense MgB_2 Wires. *Physical Review Letters* **86**, 2423–2426 (2001)

[Cav03] R.J. Cava, H.W. Zandbergen und K. Inumaru. The substitutional chemistry of MgB_2. *Physica C* **385**, 8–15 (2003)

[Cha01] P.P. Chattopadhyay, I. Manna, S. Talapatra und S.K. Pabi. A mathematical analysis of milling mechanics in a planetary ball mill. *Materials Chemistry and Physics* **68**, 85–94 (2001)

[Che87] L. Chendren und D.C. Larbalestier. Development of high critical current densities in niobium 46.5 wt% titanium. *Cryogenics* **27**, 171–177 (1987)

[Che89] D.X. Chen und R.B. Goldfarb. Kim model for magnetization of type-II superconductors. *Journal of Applied Physics* **66**, 2489–2500 (1989)

[Che05] S.K. Chen, K.A. Yates, M.G. Blamire und J.L. MacManus-Driscoll. Strong influence of boron precursor powder on the critical current density of MgB_2. *Superconductor Science and Technology* **18**, 1473–1477 (2005)

[Che07] C.H. Cheng, Y. Yang, P. Munroe und Y. Zhao. Comparison between nano-diamond and carbon nanotube doping effects on critical current density and flux pinning in MgB_2. *Superconductor Science and Technology* **20**, 296–301 (2007)

[Cho02] H.J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M.L. Cohen und S.G. Louie. The origin of the anomalous superconducting properties of MgB_2. *Nature* **418**, 758–760 (2002)

[DH74] D. Dew-Hughes. Flux pinning mechanisms in type II superconductors. *Philosophical Magazine* **30**, 293–305 (1974)

[Dha05] M. Dhalle, H. van Weeren, S. Wessel, A. den Ouden, H.H.J. ten Kate, I. Husek, P. Kovac, S. Schlachter und W. Goldacker. Scaling the reversible strain response of MgB_2 conductors. *Superconductor Science and Technology* **18**, S253–S260 (2005)

[Di91] L.M. Di, P.I. Loeff und H. Bakker. Atomic disorder in intermetallic compounds by mechanical attrition. *Materials Science and Engineering A* **134**, 1323–1325 (1991)

[Dou02a] S.X. Dou, A.V. Pan, S. Zhou, M. Ionescu, H.K. Liu und P.R. Munroe. Substitution-induced pinning in MgB_2 superconductor doped with SiC nano-particles. *Superconductor Science and Technology* **15**, 1587–1591 (2002)

[Dou02b] S.X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X.L. Wang, S.H. Zhou, M. Ionescu, H.K. Liu, P. Munroe und M. Tomsic. Enhancement of the critical current density and flux pinning of MgB_2 superconductor by nanoparticle SiC doping. *Applied Physics Letters* **81**, 3419–3421 (2002)

[Dou03] S.X. Dou, A.V. Pan, S. Zhou, M. Ionescu, X.L. Wang, J. Horvat und H.K. Liu abd P.R. Munroe. Superconductivity, critical current density, and flux pinning in $MgB_{2-x}(SiC)_{x/2}$ superconductor after SiC nanoparticle doping. *Journal of Applied Physics* **94**, 1850–1856 (2003)

[Dou08] S.X. Dou. MgB_2 materials for technical conductors. In *European Workshop on MgB_2-based conductors, state-of-the-art and applications* (2008)

[Eck91] J. Eckert, L. Schultz und K. Urban. Amorphization reaction during mechanical alloying: influence of the milling conditions. *Journal of Material Science* **26**, 441–446 (1991)

[Eck92] J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill und W.L. Johnson. Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical alloying. *Journal of Materials Research* **7**, 1751–1761 (1992)

[Eck97] J. Eckert, K. Jost und L. Schultz. Synthesis and properties of mechanically alloyed Y-Ni-B-C. *Materials Letters* **31**, 329–333 (1997)

[Eck03] J. Eckert, O. Perner, G. Fuchs, K. Nenkov, K.H. Müller, W. Häßler, C. Fischer, B. Holzapfel und L. Schultz. *High Critical Fields and Currents in Mechanically Alloyed MgB_2*. Advances in Solid State Physics, Vol. 43. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 703-719 (2003)

[Eis05] M. Eisterer, C. Krutzler und H.W. Weber. Influence of the upper critical-field anisotropy on the transport properties of polycrystalline MgB_2. *Journal of Applied Physics* **98**, 033906 (2005)

[Eom01] C.B. Eom, M.K. Lee, J.H. Choi, L.J. Belenky, X. Song, L.D. Cooley, M.T. Naus, S. Patnaik, J. Jiang, M. Rikel, A. Polyanskii, A. Gurevich, x.Y. Cai, S.D. Bu, S.E. Babcock, E.E. Hellstrom, D.C. Larbalestier, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Kayward, T. He, J.S. Slusky, K. Inumaru, M.K. Haas und R.J. Cava. High critical current density and enhanced irreversibility field in superconducting MgB_2 thin films. *Nature* **411**, 558–560 (2001)

[Fen04] Q.R. Feng, C. Chen, J. Xu, L.W. Kong, X. Chen, Y.Z. Wang, Y. Zhang und Z.X. Gao. Study on the formation of MgB_2 phase. *Physica C* **411**, 41–46 (2004)

[Fie69] W.A. Fietz und W.W. Webb. Hysteresis in Superconducting Alloys – Temperature and Field Dependence of Dislocation Pinning in Niobium Alloys. *Physical Review* **178**, 657–667 (1969)

[Fin03] D.K. Finnemore, W.E. Straszheim, S.L. Budko, P.C. Canfield, N.E. Anderson Jr. und R.J. Suplinskas. CVD routes to MgB_2 conductors. *Physica C* **385**, 278–285 (2003)

[Fis80] D.S. Fisher. Flux-lattice melting in thin-film superconductors. *Physical Review B* **22**, 1190–1199 (1980)

[Fis03] C. Fischer, C. Rodig, W. Häßler, O. Perner, J. Eckert, K. Nenkov, G. Fuchs, H. Wendrock, B. Holzapfel und L. Schultz. Preparation of MgB_2 tapes using a nanocrystalline partially reacted precursor. *Applied Physics Letters* **83**, 1803–1805 (2003)

[Fis04] C. Fischer, W. Häßler, C. Rodig, O. Perner, G. Behr, M. Schubert, K. Nenkov, J. Eckert, B. Holzapfel und L. Schultz. Critical current densities of superconducting MgB_2 tapes prepared on the base of mechanically alloyed precursors. *Physica C* **406**, 121–130 (2004)

[Flü03] R. Flükiger, H.L. Suo, N. Musolino, C. Beneduce, P. Toulemonde und P. Lezza. Superconducting properties of MgB_2 tapes and wires. *Physica C* **385**, 286–305 (2003)

[For95] J.S. Forrester und G.B. Schaffer. The Chemical Kinetics of Mechanical Alloying. *Metallurgical and Materials Transactions A* **26A**, 725–730 (1995)

[Gao02] Y.D. Gao, J. Ding, G.V.S. Rao, B.V.R. Chowdari, W.X. Sun und Z.X. Schen. Superconductivity of MgB_2 after Mechanical Milling. *Physica Status Solidi A* **191**, 548–554 (2002)

[Gao05] Y.D. Gao, J. Ding, Q. Chen, G.V.S. Rao und B.V.R. Chowdari. Structure, superconductivity and magnetic properties of mechanically alloyed $Mg_{1-x}Fe_xB_2$ powders with x = 0 – 0.4. *Acta Materialia* **52**, 1543–1553 (2005)

[Gin50] V.L. Ginzburg und L.D. Landau. On the theory of superconductivity. *Pis'ma Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki* **20**, 1064–1082 (1950)

[Glo01] B.A. Glowacki, M. Majoros, M. Vickers, J.E. Evetts, Y. Shi und I. McDougall. Superconductivity of powder-in-tube MgB_2 wires. *Superconductor Science and Technology* **14**, 193–199 (2001)

[Gol01] W. Goldacker, S.I. Schlachter, S. Zimmer und H. Reiner. High transport currents in mechanically reinforced MgB_2 wires. *Superconductor Science and Technology* **14**, 787–793 (2001)

[Gol02] W. Goldacker, S.I. Schlachter, H. Reimer, S. Zimmer, B. Obst, H. Kiesel und A. Nyilas. Mechanically reinforced MgB_2 wires and tapes with high transport currents. *Condensed Matters on Superconductivity* , 0204599 (2002)

[Gol04] W. Goldacker, S.I. Schlachter, B. Liu, B. Obst und E. Klimenko. Considerations on critical currents and stability of MgB_2 wires made by different preparation routes. *Physica C* **401**, 80–86 (2004)

[Gra01] G. Grasso, A. Malagoli, C. Ferdeghini, S. Roncallo, V. Braccini, A.S. Siri und M.R. Cimberle. Large transport critical currents in unsintered MgB_2 superconducting tapes. *Applied Physics Letters* **79**, 230–232 (2001)

[Gru02] S. Gruß. *Supraleitende Permanentmagnete aus $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-Massivmaterial*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2002)

[Gru05] W. Gruner. Laborbericht: Sauerstoffbilanz in hochenergiegemahlenen Mg-B-Pulvern. IFW-Dresden (2005)

[Gru07] W. Gruner, M. Herrmann, A. Nilsson, H. Hermann, W. Häßler und B. Holzapfel. Reactive nanostructured carbon as an effective doping agent for MgB_2. *Superconductor Science and Technology* **20**, 601–606 (2007)

[Güm00] A. Gümbel, J. Eckert, A. Handstein und L. Schultz. Structural and superconducting properties of mechanically alloyed Y-$Pd_{1-x}TM_x$-B-C (TM = Ni, Pt). *Physica B* **284-288**, 1107–1108 (2000)

[Güm02] A. Gümbel, J. Eckert, G. Fuchs, K. Nenkov, K.H. Müller und L. Schultz. Improved superconducting properties in nanocrystalline bulk MgB_2. *Applied Physics Letters* **80**, 2725 (2002)

[Gup71] R.K. Gupta und T.R. Anantharaman. Shape Analysis of X-ray Diffraction Broadening from Deformed Tungsten. *Zeitschrift für Metallkunde* **62**, 732–735 (1971)

[Gur03] A. Gurevich. Enhancement of the upper critical field by nonmagnetic impurities in dirty two-gap superconductors. *Physical Review B* **67**, 184515 (2003)

[Gur04] A. Gurevich, S. Patnaik, V. Braccini, K.H. Kim, C. Mielke, X. Song, L.D. Cooley, S.D. Bu, D.M. Kim, J.H. Choi, L.J. Belenky, J. Giencke, M.K. Lee, W. Tian, X.Q. Pan, A. Siri, E.E. Hellstrom, C.B. Eom und D.C. Larbalestier. Very high upper critical fields in MgB_2 produced by selective tuning of impurity scattering. *Superconductor Science and Technology* **17**, 278–286 (2004)

[Häß03] W. Häßler, C. Rodig, C. Fischer, B. Holzapfel, O. Perner, J. Eckert, K. Nenkov und G. Fuchs. Low temperature preparation of MgB_2 tapes using mechanically alloyed powder. *Superconductor Science and Technology* **16**, 281–284 (2003)

[Häß06] W. Häßler, B. Birajdar, W. Gruner, M. Herrmann, O. Perner, C. Rodig, M. Schubert, B. Holzapfel, O. Eibl und L. Schultz. MgB_2 bulk and tapes prepared by mechanical alloying: influence of the boron precursor powder. *Superconductor Science and Technology* **19**, 512–520 (2006)

[Häß08] W. Häßler, M. Herrmann, C. Rodig, M. Schubert, K. Nenkov und B. Holzapfel. Further increase of the critical current density of MgB_2 tapes with nanocarbon-doped mechanically alloyed precursor. *Superconductor Science and Technology* **21**, 062001 (2008)

[Hem89] W. Hemminger und H.K. Cammenga. *Methoden der Thermischen Analyse.* Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1989)

[Her97] H. Hermann, T. Schubert, W. Gruner und N. Mattern. Structure and chemical reaktivity of ball-milled graphite. *NanoStructured Materials* **8**, 215–229 (1997)

[Her07a] M. Herrmann, W. Haessler, C. Rodig, W. Gruner, B. Holzapfel und L. Schultz. Touching the properties of NbTi by carbon doped tapes with mechanically alloyed MgB_2. *Applied Physics Letters* **91**, 082507 (2007)

[Her07b] M. Herrmann, W. Häßler, C. Mickel, W. Gruner, B. Holzapfel und L. Schultz. The effect of reactive nanostructured carbon on the superconducting properties of mechanically alloyed MgB_2. *Superconductor Science and Technology* **20**, 1108–1114 (2007)

[Hin02] D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, H. Zheng und S. Short. Synthesis and stoichiometry of MgB_2. *Physica C* **382**, 166–176 (2002)

[Hor04] J. Horvat, S. Soltanian, X.L. Wang und S.X. Dou. Effect of sample size on magnetic J_c for MgB_2 superconductor. *Applied Physics Letters* **84**, 3109–3111 (2004)

[Hos07] M.S.A. Hossain, J.H. Kim, X. Xu, X.L. Wang, M. Rindfleisch, M. Tomic, M.D. Sumption, E.W. Collings und S.X. Dou. Significant enhancement of H_{c2} and H_{irr} in $MgB_2 + C_4H_6O_5$ bulks at a low sintering temperature of 600 °C. *Superconductor Science and Technology* **20**, L51–L54 (2007)

[Iwa06] Y. Iwasa, D.C. Larbalestier, M. Okada, R. Penco, M.D. Sumption und X. Xi. A Round Table Discussion on MgB_2 Toward a Wide Market or a Niche Production ? - A Summary. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **16**, 1457–1464 (2006)

[Jia06a] C.H. Jiang, T. Nakane und H. Kumakura. Pinning enhancement in nano-SiC and Si_3N_4 doped MgB_2 tapes: A comparative study. *Physica C* **436**, 118–122 (2006)

[Jia06b] J. Jiang, B.J. Senkowicz, D.C. Larbalestier und E.E. Hellstrom. Influence of boron powder purification on the connectivity of bulk MgB_2. *Superconductor Science and Technology* **19**, L33–L36 (2006)

[Jia07] C.H. Jiang und H. Kumakura. Stoichiometry dependence of the critical current density in pure and nano-SiC doped MgB_2/Fe tapes. *Physica C* **451**, 71–76 (2007)

[Jin01] S. Jin, H. Mavoori, C. Bower und R.B. van Dover. High critical current densities in iron-clad superconducting MgB_2 wires. *Nature* **411**, 563–565 (2001)

[Kaz05] S.M. Kazakov, R. Puzniak, K. Rogacki, A.V. Mironov, N.D. Zhigadlo, J. Jun, C. Soltmann, B. Batlogg und J. Karpinski. Carbon substitution in MgB_2 single crystals: Structural and superconducting properties. *Physical Review B* **71**, 024533 (2005)

[Kim07] J.H. Kim, S.X. Dou, J.L. Wang, D.Q. Shi, X. Xu, M.S.A. Hossain, W.K. Yeoh, S. Choi und T. Kiyoshi. The effects of sintering temperature on superconductivity in MgB_2/Fe wires. *Superconductor Science and Technology* **20**, 448–451 (2007)

[Kit04] H. Kitaguchi, A. Matsumoto, H. Hatakeyama und H. Kumakura. High temperature performance of MgB_2 powder-in-tube composite tapes. *Superconductor Science and Technology* **17**, S486–S489 (2004)

[Klo64] W. Klose. Transport Currents in Type-2-Superconductors. *Physics Letters* **8**, 12 (1964)

[Klu54] H.P. Klug und L.E. Alexander. *X-ray Diffraction Procedures - for Polycrystaline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, New York (1954)

[Koc83] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey und J.O. Scarbrough. Preparation of amorphous $Ni_{60}Nb_{40}$ by mechanical alloying. *Applied Physics Letters* **43**, 1017–1019 (1983)

[Köh01] J. Köhler. Supraleitung in MgB_2 bei 39 K – eine sensationelle und zugleich kuriose Entdeckung. *Angewandte Chemie* **113**, 2501–2503 (2001)

[Kom95] P. Komarek. *Hochstromanwendung der Supraleitung*. Teubner Studienbücher Angewandte Physik. B. G. Teubner Stuttgart, 91 (1995)

[Kom02] K. Komori, K. Kawagishi, Y. Takano, H. Fujii, S. Arisawa, H. Kumakura, M. Fukutomi und K. Togano. Approach for the fabrication of MgB_2 superconducting tape with large in-field transport critical current density. *Applied Physics Letters* **81**, 1047–1049 (2002)

[Kom08] P. Komarek. MgB_2 and HTS for medium-field/medium-temperature applications. In *European Workshop on MgB_2-based conductors, state-of-the-art and applications* (2008)

[Kov08] P. Kovacs, I. Husek, E. Dobrocka, T. Melisek, W. Häßler und M. Herrmann. MgB_2 tapes made of mechanically alloyed precursor powder in different metallic sheaths. *Superconductor Science and Technology* **21**, 015004 (2008)

[Kra73] E.J. Kramer. Scaling laws for flux pinning in hard superconductors. *Journal of Applied Physics* **44**, 1360–1730 (1973)

[Küb99] A. Kübler. *Metallische Zr-Al-Cu-Ni-Gläser und amorph/nanokristalline Komposite mit weitem Unterkühlungsbereich*. Dissertation, Technische Universität Dresden (1999)

[Küh02] M. Kühberger und G. Gritzner. Effects of Sn, Co and Fe on MgB_2. *Physica C* **370**, 39–43 (2002)

[Kum01] H. Kumakura, Y. Takano, H. Fujii, K. Togano, H. Kito und H. Ihara. Critical current densities and irreversibility fields of MgB_2 bulks. *Physica C* **363**, 179–183 (2001)

[Kus95] W.M. Kuschke, R.M. Keller, P. Grahle, R. Mason und E. Arzt. Mechanisms of Powder Milling Investigated by X-ray Diffraction and Quantitative Metallography. *Zeitschrift für Metallkunde* **86**, 804–813 (1995)

[Lar01a] D. Larbalestier, A. Gurevich, D.M. Feldmann und A. Polyanskii. High-T_c superconducting materials for electric power applications. *Nature* **414**, 368–377 (2001)

[Lar01b] D.C. Larbalestier, L.D. Cooley, M.O. Rikel, A.A. Polyanskii, J. Jiang, S. Patnaik, X.Y. Cai, D.M. Feldmann, A. Gurevich, A.A. Squitieri, M.T. Naus ans C.B. Eom, E.E. Hellstrom, R.J. Cava, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, T. He, J.S. Slusky, P. Khalifah, K. Inumaru und M. Hees. Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB_2. *Nature* **410**, 186–189 (2001)

[Led99] L. Ledig, D. Hough, C.G. Oertel, J. Eckert und W. Skrotzki. Nanocrystal formation, amorphisation and superconductivity in YNi_2B_2C. *Journal of Alloys and Compounds* **285**, 27–36 (1999)

[Lee03] S. Lee, T. Masui, A. Yamamoto, H. Uchiyama und S. Tajima. Carbon-substituted MgB_2 single crystals. *Physica C* **397**, 7–13 (2003)

[Lee07] S. Lee. Recent advances in crystal growth of pure and chemically substituted MgB_2. *Physica C* **456**, 14–21 (2007)

[Li04] S. Li, T. White, J. Plevert und C.Q. Sun. Superconductivity of nano-crystalline MgB_2. *Superconductor Science and Technology* **17**, S589–S594 (2004)

[Lia02] X.Z. Liao, A.C. Serquis, Y.T. Zhu, J.Y. Huang, D.E. Peterson und F.M. Mueller. Controlling flux pinning precipitates during MgB_2 synthesis. *Applied Physics Letters* **80**, 4398–4400 (2002)

[Lia03] X.Z. Liao, A. Serquis, Y.T. Zhu, L. Civale, D.L. Hammon, D.E. Peterson, F.M. Mueller, V.F. Nesterenko und Y. Gu. Defect structures in MgB_2 wires introduced by hot isostatic pressing. *Superconductor Science and Technology* **16**, 799–803 (2003)

[Lia04] X.Z. Liao, A. Serquis, Y.T. Zhu, D.E. Peterson, F.M. Mueller und H.F. Xu. Strain effect on the critical superconducting temperature of MgB_2. *Superconductor Science and Technology* **17**, 1026–1030 (2004)

[Liu01] Z.K. Liu, D.G. Schlom, Q. Li und X.X. Xi. Thermodynamics of the Mg–B system: Implications for the deposition of MgB_2 thin films. *Applied Physics Letters* **78**, 3678–3680 (2001)

[Lon35] F. London und H. London. The Electromagnetic Equations of the Supraconductor. *Proceedings of the Royal Society (London)* **149**, 71–88 (1935)

[Mag96] M. Magini, A. Iasonna und F. Padella. Ball milling: An experimental support to the energy transfer evaluated by the collision model. *Scripta Materialia* **34**, 13–19 (1996)

[Mar55] L.Y. Markovskii, G.V. Kaputovskaya und Y.D. Kondrashev. Composition and Chemical Properties of Magnesium Borides. *Journal of General Chemistry (USSR)* **25**, 409–416 (1955)

[Mar08a] A. Martinelli, C. Tarantini, E. Lehmann, P. Manfrinetti, A. Palenzona, I. Pallecchi, M. Putti und C. Ferdeghini. Direct TEM observation of nanometric-sized defects in neutron-irradiated MgB_2 bulk and their effect on pinning mechanisms. *Superconductor Science and Technology* **21**, 012001 (2008)

[Mar08b] E. Martinez, E.A. Young, M. Bianchetti, O. Munoz, S.I. Schlachter und Y. Yang. Quench onset and propagation in Cu-stabilized multifilament MgB_2 conductors. *Superconductor Science and Technology* **21**, 025009 (2008)

[Mas90] T. Massalski (Ed.). *Binary Alloy Phase Diagrams*, Band 2. ASM International, Materials Park, OH (1990)

[Mas03] T. Masui, S. Lee und S. Tajima. Carbon-substitution effect on the electronic properties of MgB_2 single crystals. *Condensed Matters on Superconductivity* , 0312458 (2003)

[Mat04a] A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Kitaguchi und H. Hatakeyama. Effect of impurity additions on the microstructures and superconducting properties of in situ-processed MgB_2 tapes. *Superconductor Science and Technology* **17**, S319–S323 (2004)

[Mat04b] A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Kitaguchi, H. Hatakeyama, H.Yamada und M. Hirakawa. The microstructures and superconducting properties of MgB_2 tapes processed in-situ by a ball-milling method. In *Applied Superconductivity Conference* (2004)

[Mat06] A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Kitaguchi, B.J. Senkowicz, M.C. Jewell, E.E. Hellstrom, Y. Zhu, P.M. Voyles und D.C. Larbalestier. Evaluation of connectivity, flux pinning, and upper critical field contributions to the critical current density of bulk pure and SiC-alloyed MgB_2. *Applied Physics Letters* **89**, 132508 (2006)

[Mau90] D.R. Maurice und T.H. Courtney. The Physics of Mechanical Alloying: A First Report. *Metallurgical Transactions A* **21A**, 289–303 (1990)

[Maz02] I.I. Mazin, O.K. Andersen, O. Jepsen, O.V. Dolgov, J. Kortus, A.A. Golubov, A.B. Kuzmenko und D. van der Marel. Superconductivity in MgB_2: Clean or Dirty? *Physical Review Letters* **89**, 107002 (2002)

[Mei33] W. Meissner und R. Ochsenfeld. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften* **21**, 787–788 (1933)

[Mik07] P. Mikheenko, E. Martinez, A. Bevan, J.S. Abell und J.L. MacManus-Driscoll. Grain boundaries and pinning in bulk MgB_2. *Superconductor Science and Technology* **20**, S264–S270 (2007)

[Mod08] M. Modica. MgB_2-based conduction-cooled MRI magnets, technical issues. In *European Workshop on MgB_2-based conductors, state-of-the-art and applications* (2008)

[Mor02] H. Mori, S. Lee, A. Yamamoto, S. Tajima und S. Sato. Electron density distribution in a single crystal of $Mg_{1-x}B_2$ [x=0.045(5)]. *Physical Review B* **65**, 092507 (2002)

[Mor05] A. Morawski. Persönliche Mitteilung. In *Unipress Warschau* (2005)

[Nag01] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani und J. Akimitsu. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature* **410**, 63–64 (2001)

[Pan76] C.S. Pande und M. Suenaga. A model of flux pinning by grain boundaries in type-II superconductors*. *Applied Physics Letters* **29**, 443–444 (1976)

[Pan03] A.V. Pan, S. Zhou, H. Liu und S.X. Dou. Properties of superconducting MgB_2 wires: in situ versus ex situ reaction technique. *Superconductor Science and Technology* **16**, 639–644 (2003)

[Per04] O. Perner, J. Eckert, W. Häßler, C. Fischer, K-H. Müller, G. Fuchs, B. Holzapfel und L. Schultz. Microstructure and impurity dependence in mechanically alloyed nanocrystalline MgB_2 superconductors. *Superconductor Science and Technology* **17**, 1148–1153 (2004)

[Per05a] O. Perner, J. Eckert, W. Häßler, C. Fischer, J. Acker, T. Gemming, G. Fuchs, B. Holzapfel und L. Schultz. Stoichiometry dependence of superconductivity and microstructure in mechanically alloyed MgB_2. *Applied Physics Letters* **97**, 056105 (2005)

[Per05b] O. Perner, W. Häßler, J. Eckert, C. Fischer, C. Mickel, G. Fuchs, B. Holzapfel und L. Schultz. Effects of oxide particle addition on superconductivity in nanocrystalline MgB_2 bulk samples. *Physica C* **432**, 15–24 (2005)

[Per06] O. Perner. *Supraleitung und Mikrostruktur in mechanisch legiertem Magnesiumdiborid*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2006)

[Pet70] J. Petermann. Ausscheidungen und Flußverankerung in einer supraleitenden PbNa-Legierung. *Zeitschrift für Metallkunde* **61**, 724–733 (1970)

[Pic05] S. Pichl. Laborbericht: Phasenanalyse an MgB_2-Proben mittels Wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDXS). IFW - Dresden (2005)

[Pie05] G. Pietzsch. Laborbericht: Analyse der Metallischen Verunreinigungen in Bor-Pulvern mittels Massenspektrometrie. IFW-Dresden (2005)

[Pri07] T.A. Prikhna, W. Gawalek, Y.M. Savchuk, T. Habisreuther, M. Wendt, N.V. Sergienko, V.E. Moshchil, P. Nagorny, C. Schmidt, J. Dellith, U. Dittrich, D. Litzkendorf, V.S. Melnikov und V.B. Sverdun. The inclusions of Mg-B (MgB_{12}?) as potential pinning centres in high-pressure-high-temperature-synthesized or sintered magnesium diboride. *Superconductor Science and Technology* **20**, S257–S263 (2007)

[Rib02] R.A. Ribeiro, S.L. Budko, C. Petrovic und P.C. Canfield. Effects of stoichiometry, purity, etching and distilling on resistance of MgB_2 pellets and wire segments. *Physica C* **382**, 194–202 (2002)

[Rie69] H.M. Rietveld. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65–71 (1969)

[Row03a] J.M. Rowell. The widely variable resistivity of MgB_2 samples. *Superconductor Science and Technology* **16**, R17–R27 (2003)

[Row03b] J.M. Rowell, S.Y. Xu, X.H. Zeng, A.V. Pogrebnyakoy, Q. Li, X.X. Xi, J.M. Redwing, W. Tian und X.P. Pan. Critical Current Density and Resistivity of MgB_2 Films. *Condensed Matters on Superconductivity* , 0302017 (2003)

[Rus53] V. Russell, R. Hirst, F.A. Kanda und A.J. King. An X-ray study of the magnesium borides. *Acta Crystallographica* **6**, 870 (1953)

[Sch85] W. Schatt. *Pulvermetallurgie - Sinter- und Verbundwerkstoffe.* VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1985)

[Sch86] R.B. Schwarz und C.C. Koch. Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics. *Applied Physics Letters* **49**, 146–148 (1986)

[Sch87] L. Schultz, E. Hellstern und A. Thomä. Superconducting Transition Temperature of Mechanically Alloyed Amorphous NiZr. *Europhysics Letters* **3**, 921–926 (1987)

[Sch94] L. Schultz und J. Eckert. *Mechanically alloyed glassy metals.* Topics in applied physics, Vol. 72. Beck und Güntherodt (Eds.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Kapitel 3 (1994)

[Sch97] G.B. Schaffer und J.S. Forrester. The influence of collision energy and strain accumulation on the kinetics of mechanical alloying. *Journal of Materials Science* **32**, 3157–3162 (1997)

[Sch98] R.B. Schwarz. Microscopic model for mechanical alloying. *Materials Science Forum* **296-272**, 665–674 (1998)

[Sch05] L. Schultz, O. Perner, W. Häßler, C. Fischer, G. Fuchs, B. Holzapfel und J. Eckert. Mechanically Alloyed MgB_2 Superconductors: Microstructure, Tape Formation and Critical Currents. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* **24-25**, 559–564 (2005)

[Sch06a] S.I. Schlachter, A. Frank, B. Ringsdorf, H. Orschulko, B. Obst, B. Liu und W. Goldacker. Suitability of sheath materials for MgB_2 powder-in-tube superconductors. *Physica C* **445-448**, 777–783 (2006)

[Sch06b] S.I. Schlachter, W. Goldacker, A. Frank, B. Ringsdorf und H. Orschulko. Properties of MgB_2 superconductors with regard to space applications. *Cryogenics* **46**, 201–207 (2006)

[Sch06c] R. Schmitt. *Binäre und ternäre Boride der Erdalkalimetalle – Synthese, Kristallstrukturen und Eigenschaften*. Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen (2006)

[Sei98] M. Seidel. *Mechanisch legierte massive metallische Gläser*. Dissertation, Technische Universität Dresden (1998)

[Sen07] B.J. Senkowicz, A. Polyanskii, R.J. Mungall, Y. Zhu, J.E. Giencke, P.M. Voyles, C.B. Eom, E.E. Hellstrom und D.C. Larbalestier. Understanding the route to high critical current density in mechanically alloyed $Mg(B_{1-x}C_x)_2$. *Superconductor Science and Technology* **20**, 650–657 (2007)

[Sen08] B.J. Senkowicz, R.J. Mungall, Y. Zhu, J. Jiang, P.M. Voyles, E.E. Hellstrom und D.C. Larbalestier. Nanoscale grains, high irreversibility field and large critical current density as a function of high-energy ball milling time in C-doped magnesium diboride. *Superconductor Science and Technology* **21**, 035009 (2008)

[Ser01] A. Serquis, Y.T. Zhu, E.J. Peterson, J.Y. Coulter, D.E. Peterson und F.M. Mueller. Effect of lattice strain and defects on the superconductivity of MgB_2. *Applied Physics Letters* **79**, 4399–4401 (2001)

[Ser02] A. Serquis, X.Z.Liao, Y.T. Zhu, J.Y. Coulter, J.Y. Huang, J.O. Willis, D.E. Peterson, F.M. Mueller, N.O. Moreno, J.D. Thompson, V.F. Nesterenko und S.S. Indrakanti. Influence of microstructures and crystalline defects on the superconductivity of MgB_2. *Journal of Applied Physics* **92**, 351–356 (2002)

[Shc08] O.V. Shcherbakova, A.V. Pan, J.L. Wang, A.V. Shcherbakov, S.X. Dou, D. Wexler, E. Babic, M. Jercinovic und O. Husnjak. Sugar as an optimal carbon source for the enhanced performance of MgB_2 superconductors at high magnetic fields. *Superconductor Science and Technology* **21**, 015005 (2008)

[Son00] P.R. Soni. *Mechanical Alloying*. Cambridge International Science Publishing (2000)

[Sou03] S. Souma, Y. Machida, T. Sato, T. Takahashi, H. Matsui, S.C. Wang, H. Ding, A. Kaminski, J.C. Campuzano, S. Sasaki und K. Kadowaki. The origin of multiple superconducting gaps in MgB_2. *Nature* **423**, 65–67 (2003)

[Sto44] A.R. Stokes und A.J.C. Wilson. The Diffraction of X Rays by Distorted Crystal Aggregates – I. *Proceedings of the Physical Society* **56**, 174–181 (1944)

[Str03] N.M. Strickland und R.G. Buckley. High critical current densities in Cu-sheathed MgB_2 formed from a mechanically-alloyed precursor. *Applied Physics Letters* **83**, 326–328 (2003)

[Suo01] H.L. Suo, C. Beneduce, M. Dhalle, N.Musolino, J.Y. Genoud und R. Flükiger. Large transport critical currents in dense Fe- and Ni-clad MgB_2 superconducting tapes. *Applied Physics Letters* **79**, 3116–3118 (2001)

[Swa68] P.S. Swartz und C.P. Bean. A Model for Magnetic Instabilities in Hard Superconductors: The Adiabatic Critical State. *Journal of Applied Physics* **39**, 4991–4998 (1968)

[Tak01] T. Takenobu, T. Ito, D.H. Chi, K. Prassides und Y. Iwasa. Intralayer carbon substitution in the MgB_2 superconductor. *Physical Review B* **64**, 134513 (2001)

[Tak03] H. Takano, A. Kanno, M. Takahashi und S. Murayama. Mechanical milling of MgB_2. *Physica C* **388-389**, 121–122 (2003)

[Tes77] L.R. Testardi, J.M. Poate und H.J. Levinstein. Anomalous electrical resistivity and defects in A-15 compounds. *Physical Review B* **15**, 2570–2580 (1977)

[Vaj08] A. Vajpayee, V.P.S. Awana, G.L. Bhalla und H. Kishan. Superconductivity of the bulk MgB_2+nano(n)-SiC composite system: a high field magnetization study. *Nanotechnology* **19**, 125708 (2008)

[Var04] R.A. Varin, C. Chiu, S. Lia, A. Calka und D. Wexler. Application of controlled and electrical discharge mechanical alloying for the synthesis of nanocrystalline MgB_2 superconducting compound. *Journal of Alloys and Compounds* **370**, 230–243 (2004)

[Var06] R.A. Varin und C. Chiu. Synthesis of nanocrystalline magnesium diboride (MgB_2) metallic superconductor by mechano-chemical reaction and post-annealing. *Journal of Alloys and Compounds* **407**, 268–273 (2006)

[Vil91] P. Villars und L.D. Calvert (Eds.). *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Band 2. ASM International, 2. Aufl. (1991)

[Vin07] K. Vinod, R.G. Abhilash-Kumar und U. Syamaprasad. Prospects for MgB_2 superconductors for magnet application. *Superconductor Science and Technology* **20**, R1–R13 (2007)

[vW07] H. van Weeren. *Magnesium Diboride Superconductors for Magnet Applications.* Dissertation, University of Twente, The Netherlands (2007)

[Wan01] X.L. Wang, S. Soltanian, J. Horvat, A.H. Liu, M.J. Qin, H.K. Liu und S.X. Dou. Very fast formation of superconducting MgB_2/Fe wires with high J_c. *Physica C* **361**, 149–155 (2001)

[Wan04] X.L. Wang, S. Soltanian, M. James, M.J. Qin, J. Horvat, Q.W. Yao, H.K. Liu und S.X. Dou. Significant enhancement of critical current density and flux pinning in MgB_2 with nano-SiC, Si, and C doping. *Physica C* **408-410**, 63–67 (2004)

[Wan07] X.L. Wang, Z.X. Cheng und S.X. Dou. Silicon oil: A cheap liquid additive for enhancing in-field critical current density in MgB_2. *Applied Physics Letters* **90**, 042501 (2007)

[Whi79] R.L. White. *The Use of Mechanical Alloying in the Manufacture of Multifilamentary Superconductor Wire.* Dissertation, Stanford University (1979)

[Wil53] G.K. Williamson und W.H. Hall. X-ray Line Broadening from Filed Aluminum and Wolfram. *ActaMetallurgica* **1**, 22–31 (1953)

[Wil05] R.H.T. Wilke, S.L. Budko, P.C. Canfield, D.K. Finnemore, R.J. Suplinskas und S.T. Hannahs. Synthesis and optimization of $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ wire segments. *Physica C* **424**, 1 (2005)

[Xu06a] X. Xu, J.H. Kim, W.K. Yeoh, Y. Zhang und S.X. Dou. Improved J_c of MgB_2 superconductor by ball milling using different media. *Superconductor Science and Technology* **19**, L47–L50 (2006)

[Xu06b] X. Xu, M.J. Qin, K. Konstantinov, D.I. dos Santos, W.K. Yeoh, J.H. Kim und S.X. Dou. Effect of boron powder purity on superconducting properties of MgB_2. *Superconductor Science and Technology* **19**, 466–469 (2006)

[Xu08] X. Xu, J.H. Kim, M.S.A. Hossain, J.S. Park, Y. Zhao, S.X. Dou, W.K. Yeoh, M. Rindfleisch und M. Tomsic. Phase transformation and superconducting properties of MgB_2 using ball-milling low purity boron. *Journal of Applied Physics* **103**, 023912 (2008)

[Xue02] Y.Y. Xue, R.L. Meng, B. Lorenz, J.K. Meen, Y.Y. Sun und C.W. Chu. Nonstoichiometry, defects and transport properties in MgB_2. *Physica C* **377**, 7–14 (2002)

[Yam05] A. Yamamoto, J.I. Shimoyama, S. Ueda, Y. Katsura, I. Iwayama, S. Horii und K. Kishio. Effects of sintering conditions on critical current properties and microstructures of MgB_2 bulks. *Physica C* **426-431**, 1220–1224 (2005)

[Yav91] A.R. Yavari und P.J. Desre. Amorphization by mechanical alloying and by solid-state reaction: Similarities and differences. *Materials Science and Engineering A* **134**, 1315–1322 (1991)

[Yeo04] W.K. Yeoh, J. Horvat, S.X. Dou und V. Keast. Strong pinning and high critical current density in carbon nanotube doped MgB_2. *Superconductor Science and Technology* **17**, S572–S577 (2004)

[Yeo06] W.K. Yeoh, J.H. Kim, J. Horvat, X. Xu, M.J. Qin, S.X. Dou, C.H. Jiang, T. Nakane, H. Kumakura und P. Munroe. Control of nano carbon substitution for enhancing the critical current density in MgB_2. *Superconductor Science and Technology* **19**, 596–599 (2006)

[Yeo07] W.K. Yeoh und S.X. Dou. Enhancement of H_{c2} and J_c by carbon-based chemical doping. *Physica C* **456**, 170–179 (2007)

[Zha01] Y. Zhao, Y. Feng, C.H. Cheng, L. Zhou, Y. Wu, T. Machi, Y. Fudamoto, N. Koshizuka und M. Murakami. High critical current density of MgB_2 bulk superconductor doped with Ti and sintered at ambient pressure. *Applied Physics Letters* **79**, 1154–1156 (2001)

[Zho02] S. Zhou, A.V. Pan, H. Liu und S.X. Dou. Single- and multi-filamentary Fe-sheathed MgB_2 wires. *Physica C* **382**, 349–354 (2002)

[Zho04] S. Zhou, A.V. Pan, J. Horvat, M.J. Qin und H.K. Liu. Effects of precursor powders and sintering processes on the superconducting properties of MgB_2. *Superconductor Science and Technology* **17**, S528–S532 (2004)

[Zhu01] Y Zhu, L. Wu, V. Volkov, Q. Li, G. Gu, A.R. Moodenbaugh, M. Malac, M. Suenaga und J. Tranquada. Microstructure and structural defects in MgB_2 superconductor. *Physica C* **356**, 239–253 (2001)

Veröffentlichungen und Patente

1 M. Herrmann, W. Haessler, M. Schubert, B. Holzapfel und L. Schultz. Conflicting effects of SiC doping on the properties of mechanically alloyed bulk MgB_2. *IEEE Transactions on Superconductivity*, akzeptiert (2008)

2 C. Rodig, W. Häßler und M. Herrmann. Verfahren zur Erhöhung der kritischen Stromdichte bei MgB_2 Ein- und Mehrkernleitern mit mechanisch legierten Precursoren. *Deutsches Patent*, IFW 10709 DE, Anmeldung hinterlegt (2008)

3 G. Fuchs, N. Kozlova, W. Häßler, M. Herrmann, S.-L. Drechsler, A. Kario, K. Nenkov und J. Freudenberger. High upper critical fields in carbon-doped, ball-milled MgB_2 due to enhanced scattering in sigma bands. *Superconductor Science and Technology*, Einreichung vorbereitet (2008)

4 O. Eibl, W. Häßler und M. Herrmann. Pulver für die Herstellung von MgB_2-Supraleitern und Verfahren zur Herstellung dieser Pulver. *Deutsches Patent*, DE 102006017435 (2008)

5 A.B. Abrahamsen, J.C. Grivel, A.H. Andersen, M. Herrmann, W. Häßler, B. Birajdar, O. Eibl und K. Saksl. In-Situ synchrotron x-ray study of MgB_2 formation when doped by SiC. *Journal of Physics: Conference Series - 8th European Conference of Applied Superconductivity* **97**, 012315 (2008)

6 W. Häßler, M. Herrmann, C. Rodig, M. Schubert, K. Nenkov und B. Holzapfel. Further increase of the critical current density of MgB_2 tapes with nanocarbon-doped mechanically alloyed precursor. *Superconductor Science and Technology* **21**, 062001 (2008)

7 P. Kovacs, I. Husek, E. Debrocka, T. Melisek, W. Häßler und M. Herrmann. MgB_2 tapes made of mechanically alloyed precursor powder in different metallic sheaths. *Superconductor Science and Technology* **21**, 015004 (2008)

8 M. Herrmann, W. Häßler, C. Mickel, W. Gruner, B. Holzapfel und L. Schultz. The effect of reactive nanostructured carbon on the superconducting properties of mechanically alloyed MgB_2. *Superconductor Science and Technology* **20**, 1108-1114 (2007)

9 M. Schubert, W. Häßler, C. Rodig, M. Herrmann, K. Schröder, B. Holzapfel und L. Schultz. Electron Microscopic and Metallographical Investigations on Superconducting MgB_2 Tapes with Mechanically Alloyed Precursor Powder. *Practical Metallography* **44**, 566-578 (2007)

10 M. Herrmann, W. Häßler, C. Rodig, W. Gruner, B. Holzapfel und L. Schultz. Touching the properties of NbTi by carbon doped tapes with mechanically alloyed MgB_2. *Applied Physics Letters* **91**, 082507 (2007)

11 W. Gruner, M. Herrmann, A. Nilsson, H. Hermann, W. Häßler und B. Holzapfel. Reactive nanostructured carbon as an effective doping agent for MgB_2. *Superconductor Science and Technology* **20**, 601-606 (2007)

12 M. Herrmann, W. Häßler, O. Perner, C. Rodig, M. Schubert, B. Holzapfel und L.Schultz. MgB_2 bulk and tapes prepared by mechanical alloying: Influence of the boron precursor. *Physica C* **460-462**, 593-594 (2007)

13 W. Häßler, M. Herrmann, B. Birajdar, C. Rodig, M. Schubert, B. Holzapfel, O. Eibl und L. Schultz. Superconducting MgB_2 tapes prepared using mechanically alloyed nanocrystalline precursor powder. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **17**, 2919-2921 (2007)

14 B. Birajdar, O. Eibl, V. Braccini, G. Grasso, W. Pachla, M.Herrmann und W. Häßler. Correlation of superconducting properties and microstructure of MgB_2 wires and tapes. *Physica C* **460-462**, 1409-1410 (2007)

15 M. Schubert, W. Häßler, C. Rodig, O. Perner, M. Herrmann, B. Holzapfel und L. Schultz. REM- und metallographische Untersuchungen an supraleitenden MgB_2-Bändern mit mechanisch legiertem Precursor-Pulver, in: *Fortschritte in der Metallographie*, A. Kneisel (Hrsg.), *Sonderbände in der Praktischen Metallographie*, G. Petzow (Hrsg.), **38**, 503-510 (2007)

16 W. Häßler, O. Perner, C. Fischer, K. Nenkov, C. Rodig, M. Schubert, M. Herrmann, L. Schultz, B. Holzapfel und J. Eckert. Nanocrystalline microstructure of mechanically alloyed MgB_2 superconductor precursor powder for bulk tape fabrication and implications on the superconductivity (Kapitel 7). in: *Superconductivity Research Horizons*, E.H. Petersen (Ed.), Nova Science Publisher (New York), 193-2008 (2007)

17 P. Kovac, I. Husek, T. Melisek, W. Häßler und M. Herrmann. Improvement of current density by texture and I_c anisotropy in thin filament MgB_2/Fe tapes. *Superconductor Science and Technology* **19**, 998-1002 (2006)

18 J.C. Grivel, O. Eibl, B. Birajdar, N.H. Andersen, A. Abrahamsen, R. Pinholt, G. Grasso, W. Hässler, M. Herrmann, O. Perner, C. Rodig, W. Pachla, P. Kovac, I. Husek, P. Mikheenko, S. Abell, J. Homeyer. Combined x-ray and electron microscopy study of MgB_2 powders, wires and tapes. *Journal of Physics: Conference Series - 7th European Conference of Applied Superconductivity* **43**, 107-110 (2006)

19 J.C. Grivel, N.H. Andersen, R. Pinholt, P. Kovacs, I. Husek, W. Häßler, M. Herrmann, O. Perner, C. Rodig und J. Homeyer. In-situ studies of Fe_2B phase formation in MgB_2 wires and tapes by means of high-energy x-ray diffraction. *Journal of Physics: Conference Series - 7th European Conference of Applied Superconductivity* **43**, 123-126 (2006)

20 W. Häßler, B. Birajdar, W. Gruner, M. Herrmann, O. Perner, C. Rodig, M. Schubert, B. Holzapfel, O. Eibl und L. Schultz. MgB_2 bulk and tapes prepared by mechanical alloying: influence of the boron precursor powder. *Superconductor Science and Technology* **19**, 512-520 (2006)

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW Dresden) und wäre ohne die Unterstützung zahlreicher Personen schwer möglich gewesen. Es sei an dieser Stelle allen gedankt, die durch praktische Mithilfe, fachliche Diskussion oder auch durch die angenehme Arbeitsatmosphäre zur Geburt dieser Arbeit beigetragen haben:

Als erstes gebührt der Dank meinem Doktorvater Prof. Ludwig Schultz, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, sowohl mit Ratschlägen als auch in der Diskussion zur Seite stand und mit seiner Begeisterung für die Materialwissenschaft zu motivieren wusste.
Ebenso danke ich Prof. Jürgen Eckert und Dr. Wilfried Goldacker für ihr Interesse und die Bereitschaft, die weiteren Gutachten für diese Arbeit zu erstellen.

Herrn Dr. Wolfgang Häßler, der die Geschicke der MgB_2-Arbeitsgruppe leitet und meine Arbeit unmittelbar betreute, danke ich für die fruchtbaren Diskussionen, den mir eingeräumten wissenschaftlichen Freiraum und für die Vermittlung deutscher Geschichte und Geografie während der zahlreich absolvierten Dienstreisen.
Für vielfältige Ratschläge und Diskussionen auf dem Gebiet der Supraleitung danke ich Herrn Dr. Bernhard Holzapfel. Darüber hinaus empfand ich den von ihm installierten Heißdampfextraktor stehts als Hort der Inspiration und Kommunikation.

Ganz besonders möchte ich mich bei der MgB_2-Arbeitsgruppe bedanken, die durch ihre tatkräftige Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beitrug. So ist zu allererst Dr. Olaf Perner zu nennen, der mir das Laufen in Sachen Herstellung und Charakterisierung von MgB_2 beibrachte. Christian Rodig und Dirk Seifert für ihre unverzichtbare Ausdauer in der Leiterherstellung, als auch Kerstin Schröder und Marina Gründlich für ihre Bemühungen den hergestellten Proben den letzten metallographischen Schliff zu verpassen sei gedankt. Frau Margitta Schubert für die zahlreich durchgeführten Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop und Anna Kario, der einzigen Zeugin einer ungewollten Mg-Pulver Dekoration der Vakuumschleuse. Herrn Claus Götzel danke ich für die elektroerosive Präparation meiner Proben. Zu guter Letzt möchte ich Juliane Scheiter danken, die immer den Überblick im Probendschungel behalten hat und deren goldene Hände in der Probenherstellung unverzichtbar waren.

Der Europäischen Union danke ich für die finanzielle Unterstützung des HIPERMAG-Projektes, welches den Rahmen meiner Arbeit bot und der durch dieses Verbundprojekt entstandenen Möglichkeit zur Zusammenarbeit mit anderen Forschungsgruppen. Dabei handelte es sich besonders um Prof. Oliver Eibl und Dr. Balaji Birajdar von der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, welche mit ihrer Expertise für die richtige Drauf- und Durchsicht in die MgB_2-Materie sorgten. Darüber hinaus danke ich Dr. Sonja Schlachter für die Untersuchungen und

Diskussionen zum Thema Borpulver und Teilchengrößenbestimmung. Für viele fruchtbare Diskussionen und Denkansätze danke ich Dr. Jean-Claude Grivel und Dr. Asger Abrahamsen, die uns mit ihrem Röntgenblick am Synchrotron unterstützten. Ebenfalls sind Dr. Andrzej Morawski und Dr. Pavol Kovacs zu nennen, welche zahlreiche Diskussionen und zündende Ideen beisteuerten.

Diese Gelegenheit möchte ich nutzen Dr. Wolfgang Gruner, Andreas Nilsson, Dr. Helmut Hermann und Dr. Manfred Ritschel für ihre Mithilfe, die vielen anregenden Diskussionen und ihr Engagement zu danken. Die Zusammenarbeit zeigt, wie nützlich die unterschiedlichen Gesichter des Kohlenstoffs für MgB_2 sind. Ebenfalls sei Günther Pietzsch für die chemische Analyse sowie Christine Mickel für ihre TEM-Untersuchungen gedankt.
Auch wenn die Messungen am Pulsfeld-Magneten nicht in diese Arbeit eingeflossen sind danke ich Dr. Nadezda Kozlova und Dr. Jens Freudenberger für die Durchführung als auch Dr. Günter Fuchs für die Einordnung der Ergebnisse in den theoretischen Kontext.

Als Geräteverantwortlicher des PPMS, liebevoll auch Problemkind genannt, möchte ich mich herzlich bei Ulrike Besold für die wöchentlichen Heliuminfusionen bedanken. Auch Dr. Jens Hänisch sei gedankt, der mit hilfreichen Ferndiagnosen das Gerät am Laufen hielt. Darüber hinaus danke ich Birgit Bartusch und Heiko Schulze für die gute Pflege des Mühlenraumes und der Handschuhbox, welche den Mittelpunkt meines Arbeitslebens einnahmen und sowohl mich, als auch zahlreiche Helfer viel Schweiß gekostet haben.

Für viele kleine Unterstützungen und Aufmunterungen im Laboralltag und die, mal mehr mal weniger, fachnahen Gespräche danke ich Elke Backen, Sebastian Engel, Dr. Sebastian Fähler, Thomas Freudenberg, David Geißler, Dr. Silvia Haindl, Dr. Ruben Hühne, Dr. Kazumasa Iida, Anja Kießling, Tim Niemeier, Dr. Bernd Rellinghaus, der die Schnitzeljagd zum Erlebnis machte, und Maria Sparing. Außerdem sei Tom T$\sim$ Thersleff gedankt, dem „best roommate ever“ und der Informationsquelle zur amerikanischen Politik.

Darüber hinaus gilt mein Dank Arnd Nitschke, einem guten Freund und immer willkommenem Gast. Ganz besonders danke ich natürlich meinen Eltern und Großeltern, die mich während des gesamten Studiums und in der Promotion unterstützt haben.
Der letzte und größte Dank allerdings gebührt meiner Verlobten Aline und unserem Sohn Niklas, die mir bei den Rückschlägen, welche die Wissenschaft nun mal mit sich bringt, eine große Stütze waren. Strahlende Kinderaugen lassen allen Ärger vergessen, zumindest für eine kurze Zeit. Wir sind dankbar, dass es dich gibt.